



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXIII

SAYI / NUMBER: 1

ŞUBAT / FEBRUARY 2023

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Ahmet Necdet Sezer Kampüsü
Fen Bilimleri Enstitüsü
AFYONKARAHİSAR
Tel: 444 03 03 / 1460-1470
Belgegeçer: 0 272 218 14 62
E-posta: fmbd@aku.edu.tr

Afyon Kocatepe Üniversitesi FEN ve MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and
Engineering



<http://fmbd.aku.edu.tr>

<http://fmbd.aku.edu.tr>

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK
BİLİMLERİ
DERGİSİ**

*Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering*

**Cilt / Volume 23
Sayı / Number 1**

e – ISSN: 2149-3367

ŞUBAT 2023

FEBRUARY 2023

Derginin Amacı ve İÇeriği

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi (AKÜ FEMÜBİD), fen ve mühendislik bilimleri alanlarındaki güncel gelişmeleri takip etmek, meslek kuruluşları ve bireylerin ulusal ve uluslararası gelişmelerine katkıda bulunmak ve bu alanlarda nitelikli bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlanmaktadır.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, özgün bilimsel araştırmalar ile uygulama çalışmalarına yer veren bir dergidir. Dergide, fen ve mühendislik bilimlerinde yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri içeren bilimsel ve özgün araştırma makalesi türündeki çalışmalara yer verilir.

Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi; Afyon Kocatepe Üniversitesi tarafından 1999'dan bu yana yılda 2 sayı (Haziran ve Aralık) Türkçe veya İngilizce olarak hazırlanan çalışmaları yayımlanan, bilimsel ve hakemli bir dergidir.

Dergimizde makale değerlendirme sürecinin daha şeffaflaştırılması ve hızlandırılması için Şubat 2013 itibarıyla online makale değerlendirme ve takip sistemi uygulamaya alınmıştır.

Ocak 2015 itibaren dergimiz; yayımlanma süreci ile yazarlara ve gerekse yapılan çalışmalara pratik ulaşma imkânları nedeniyle okuyuculara birçok avantajlar sağlayan; elektronik dergi (e-ISSN: 2149-3367) olarak yılda 3 sayı (Nisan, Ağustos ve Aralık) Türkçe ve İngilizce makaleleri kabul edecek ve çift taraflı kör hakemlik esasına göre en az iki hakemli olarak değerlendirilmektedir. Makale göndermek isteyen yazarlarımız, dergi sayfamızdan (<https://fenbildergi.aku.edu.tr/> yada <https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>) kayıt yaptırarak, özgün bilimsel makalelerini çevrimiçi olarak gönderebilir ve süreci takip edebilirler. Özellikle lisansüstü tezlerden hazırlanan yayınlar veya bu tezlerin bir alt çalışması olarak yapılan özgün bilimsel çalışmalar teşvik edilmektedir.

Ocak 2020 yılından itibaren dergimiz; yılda 6 sayı (Şubat, Nisan, Haziran, Ağustos, Ekim ve Aralık) olmak üzere özgün araştırma makalelerini kabul etmektedir.

Dergimizde yayımlanan makaleler izin alınmaksızın başka bir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Makalelerin bir kısmı veya tamamı dergimiz kaynak gösterilmeden kullanılamaz.

Dergimize hem hakem hem de yazar olarak katkılarınızı beklemekteyiz. Dergimize olan desteğiniz için şimdiden teşekkür eder, çalışmalarınızda başarılar dilerim.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

İMTİYAZ SAHİBİ/OWNER

İbrahim EROL, Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ierol@aku.edu.tr

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Tamer BAYBURA, Survey Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: tbaybura@aku.edu.tr

YARDIMCI EDİTÖR/ ASSOCIATE EDITOR

Hakan ÖZTÜRK, Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: hozturk@aku.edu.tr

ALAN EDİTÖRLERİ / EDITORIAL BOARD

Afife Binnaz HAZAR, Metallurgy and Materials Engineering, Yıldız Teknik University, (Turkey)
e-mail: afife.hazar@gmail.com

Ahmet ÇETKİN, Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: acetkin@aku.edu.tr

Ahmet SERTESER, Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: aserteser@aku.edu.tr

Ahmet YILDIZ, Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ayildiz@aku.edu.tr

Atilla EVCİN, Material Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: evcin@aku.edu.tr

Bojan Zlender, Civil Engineering, University of Maribor, (Slovenia)
e-mail: bojan.zlender@um.si

Cevat İNAL, Survey Engineering, Konya Teknik University, (Turkey)
e-mail: cinal@ktun.edu.tr

Engin TAŞ, Statistics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: engintas@aku.edu.tr

Ersin KIVRAK, Department of Science Education, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ekivrak@aku.edu.tr

Ertuğrul ERGÜN, Internet and Information Technologies Management, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ertugrulergun@gmail.com, ertue@aku.edu.tr.

Fatih Onur HOCAOĞLU, Electrical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: fohocaoglu@gmail.com

Hüseyin Ali YALIM, Physics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: hayalim@aku.edu.tr

Hüseyin BAYRAKÇEKEN, Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: bceken@aku.edu.tr

İbrahim EROL, Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ierol@aku.edu.tr

İbrahim Hakkı CİĞERCİ, Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University,
(Turkey)
e-mail: cigerci@aku.edu.tr

İsmail DEMİR, Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: idemir@aku.edu.tr

İsmail Sedat BÜYÜKSAĞIŞ, Mining Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: sbsagis@aku.edu.tr

İsmail ZORLUER, Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: izarluer@aku.edu.tr

Levent ÖZCAN, Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: leventozcan@aku.edu.tr

Mehmet ÇAKMAKKAYA, Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: cakmakkaya@aku.edu.tr

Mehmet KAHRAMAN, Computer, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: kahraman@aku.edu.tr

Mehmet ÖZKAN, Physics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: mozkan@aku.edu.tr

Meltem DİLEK, Chemical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: mdilek@aku.edu.tr

Muhammed YÜRÜSOY, Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: yurusoy@aku.edu.tr

Murat ALÇIN, Mechatronic Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: muratalcin@aku.edu.tr

Mustafa Kemal YILDIZ, Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: myildiz@aku.edu.tr

Mustafa Serhat BAŞPINAR, Metallurgy and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: sbaspinar@aku.edu.tr

Mustafa YILMAZ, Survey Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: mustafayilmaz@aku.edu.tr

Mustaque Hossain, Civil Engineering, Kansas State University, (USA)

e-mail: mustak@k-state.edu

Ramazan ŞEVİK, Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: ramazansevik03@yahoo.com

Regita Bendikiene, Department of Production Technologies, Kaunas University of Technology, (Lithuania)

e-mail: regita.bendikiene@ktu.lt

Yüksel OĞUZ, Electrical Electronics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: yukseloguz@aku.edu.tr

ADRES/ADDRESS:

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Ahmet Necdet Sezer Kampusu, 03200, AFYONKARAHİSAR

Telefon: 444 03 03 / 1460-1470

Belgegeçer: 0 272 218 14 62

e-posta: fmbd@aku.edu.tr

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

BIYOLOJİ / BIOLOGY (10)

Araştırma Makalesi / Research Article Deresinek (Afyonkarahisar) Havzası Florası Deresinek (Afyonkarahisar) Basın Flora Mustafa KARGIOĞLU, Ömer Faruk BAŞHAN	011001 (01-26)
Araştırma Makalesi / Research Article Laktik Asit Bakterilerinin (LAB) Citrobacter spp. İzolatlarına Karşı Antimikrobiyal ve Antibiyofilm Aktivitelerinin Değerlendirilmesi Evaluation of Antimicrobial and Antibiofilm Activities of Lactic Acid Bacteria (LAB) Against Citrobacter spp. Isolates Sevim Feyza ERDOĞMUŞ, Safiye Elif KORCAN, Mine ERİK, Arzu ÜNAL, Beytullah KENAR	011002 (27-36)

FİZİK / PHYSICS (11)

Araştırma Makalesi / Research Article Tek Lepton Kanalında Standart Model Ardaalan Analizi Standard Model Background Analysis for Single Lepton Channel Buğra YILDIZ, Müge BOZ	011101 (37-42)
Araştırma Makalesi / Research Article Kumarin Yüklü Lipozomların Morfolojik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Biyofiziksel Araştırma A Biophysical Research on the Determination of Morphological and Structural Properties of Coumarin-Loaded Liposomes Çisem ALTUNAYAR ÜNSALAN	011102 (43-57)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Etilenin Okten-1 ile Kopolimerizasyonu için İyonik Sıvı Ligandlar İçeren Zirkonyum Komplekslerin Moleküler Modellemesi</p> <p>Molecular Modelling of Ionic Liquid Ligands based Zirconium Complexes for Ethylene Copolymerization with Octene-1</p> <p>Hamide AZİZBEYLİ, Zeynab QANBARLİ, Matlab KHAMİYEV, Xayala SEİDOVA, Yeter BABASHOVA</p>	<p>011201 (58-66)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Tris-(2,2'-bipiridil)bakır(II)perklorat, {[Cu(bpy)3](ClO4)2} Sentezi ve Kristal Yapısının Yeniden Belirlenmesi</p> <p>Synthesis of tris-(2,2'-bipyridyl)copper(II)perchlorate, {[Cu(bpy)3](ClO4)2} and Redetermination of the Crystal Structure</p> <p>İsmail YILMAZ</p>	<p>011202 (67-71)</p>

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Adlandırılmış Varlık Tanıma Modelleri ile Türkçe Sosyal Medya Metinlerinde Küfürlü Sözlerin Sansürlenmesi</p> <p>Censorship of Profanity Words in Turkish Social Media Texts with Named Entity Recognition Models</p> <p>Resmiye NASİBOĞLU, Mustafa GENCER</p>	<p>015101 (72-88)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Derin Öğrenme ile Göğüs Röntgeni Görüntülerinden COVID-19 ve Viral Pnömoni Tespiti</p> <p>Detection of COVID-19 and Viral Pneumonia from Chest X-Ray Images with Deep Learning</p> <p>Pınar TÜFEKÇİ, Burak GEZİCİ</p>	<p>015102 (89-100)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Tek Kullanımlık Şerit Şifreleme Yöntemi için Geliştirilmiş Anahtar Üretimi ve Değişimi ile Yüksek Güvenli Hibrit Görüntü Steganografisi</p> <p>Highly Secured Hybrid Image Steganography with an Improved Key Generation and Exchange for One-Time-Pad Encryption Method</p> <p>Mustafa TAKAOĞLU, Adem ÖZYAVAŞ, Naim AJLOUNİ, Faruk TAKAOĞLU</p>	<p>015103 (101-114)</p>

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Görüntü İşleme Algoritmalarına Dayalı Olarak Manyetik Parçacık Test Görüntülerinde Kusur Tespitinin Araştırılması</p> <p>Investigation of Crack Detection in Magnetic Particle Testing Images Based on Image Process Algorithms</p> <p>Coşkun HARMANŞAH, Volkan SÖZERİ, Orhan KESKİN, İlkey KOZAK, Esmâ Nur KİBAR</p>	<p>015104 (115-122)</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------

ELEKTRİK & ELEKTRONİK / ELECTRICAL & ELECTRONICS (52)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Model Kompanzasyonlu Birinci Derece İstatistikleri ile i-vektörlerin Gürbüzlüğünün Artırılması</p> <p>Increasing the Robustness of i-vectors with Model Compensated First Order Statistics</p> <p>Gökay DIŞKEN, Zekeriya TÜFEKÇİ</p>	<p>015201 (123-137)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Yapay Sinir Ağları Kullanarak Akıllı Kuadkopter Kontrolü</p> <p>Intelligent Quadcopter Control Using Artificial Neural Networks</p> <p>Celal Onur GÖKÇE</p>	<p>015202 (138-142)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Doğal Gaz Boru İçi Denetleme Robotları İçin Enerji Depolama Sistemlerinin Tasarlanması</p> <p>Energy Storage Systems for Natural Gas Pipeline In-line Inspection Robots</p> <p>Hüseyin Ayhan YAVAŞOĞLU</p>	<p>015203 (143-151)</p>

GIDA, ÇEVRE & ORMAN / FOOD, ENVIRONMENTAL & FOREST (54)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Farklı Orijinli Anadolu Mandalarına Ait Süt Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri ve Yağ Asidi Bileşimleri</p> <p>Some Physicochemical Properties and Fatty Acid Compositions of Different Originated Anatolian Water Buffaloes Milk Samples</p> <p>Senem GUNER, Zeki GÜRLER, Tuğba DEDEBAŞ, Teslime EKİZ ÜNSAL</p>	<p>015401 (152-159)</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------

HARİTA, MİMARLIK & ŞEHİR VE BÖLGE PLANLAMA / MAP, ARCHITECTURE & CITY AND REGIONAL PLANNING (55)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>6 Şubat 2023 Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) ve Ekinözü Kahramanmaraş (Mw:7.6) Depremlerinin GNSS Gözlemlerine Bağlı Öncül Sonuçları</p> <p>Preliminary Results of the Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) and Ekinözü Kahramanmaraş (Mw:7.6) Earthquakes Based on GNSS Observations on February 6, 2023</p> <p>İbrahim TİRYAKİOĞLU, Eda Esmâ EYÜBAGİL, Şeyma ŞAFAK YAŞAR, Ece Bengünaz ÇAKANŞİMŞEK, Hüseyin DUMAN, Halil İbrahim SOLAK, Ali ÖZKAN, Cemil GEZGİN, Hasan Hakan YAVAŞOĞLU, Fatih POYRAZ, Bahadır AKTUĞ, Cemal Özer YİĞİT, Çağlar ÖZKAYMAK, Haluk ÖZENER</p>	<p>015501 (160-176)</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------

KİMYA & METALURJİ VE MALZEME / CHEMISTRY & METALLURGY AND MATERIALS (57)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Kompozit Anot Elektrotlu İki Bölmeli Mikrobiyal Yakıt Pili Kullanılarak Evsel Atıksu Arıtımı ve Elektrik Üretiminin Araştırılması</p> <p>Investigation of Domestic Wastewater Treatment and Electricity Generation by Using a Two Chambered Microbial Fuel Cell with Composite Anode Electrode</p> <p>Gizem Hazan AKÇAY, İrfan AR</p>	<p>015701 (177-185)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Karma Tam Sayılı Doğrusal Olmayan Programlama (MINLP) ile Bir Mikro Şebekenin Optimum Tasarımı ve Uzun Vadeli Elektrik Üretim Planının Oluşturulması</p> <p>Optimum Design of a Microgrid and Establishment of a Long-Term Electricity Generation Plan with Mixed Integer Nonlinear Programming (MINLP)</p> <p>Handan AKÜLKER, Hasan ŞİLDİR, Erdal AYDIN</p>	<p>015702 (186-197)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Silika Nanopartiküller ile Kompozit Hidrojellerin Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu ile Hazırlanması</p> <p>Preparation of Composite Hydrogels with Silica Nanoparticles by Photoinitiated Polymerization Reaction</p> <p>Nurcan KARACA</p>	<p>015703 (198-207)</p>

MADEN & JEOLJİ / MINES, & GEOLOGICAL (58)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Şist Kayaçlarında Anizotropinin Temel ve Rezidüel Sürtünme Açıklarına Etkisi</p> <p>Effect of Anisotropy on Basic and Residual Friction Angles in Schist Rocks</p> <p>Mehmet ÖZDEMİR, Sunay BEYHAN, Kaan ERARSLAN</p>	<p>015801 (208-215)</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Batı Anadolu'daki Bazı Kömürlü Miyosen Yaşlı Sahaların (Seyitömer – Tunçbilek – Değirmisaz – Çamalan / Kütahya) Jeolojik ve Tektonik Korelasyonu</p> <p>Geological and Tectonic Correlation of Some Miocene Aged Coal Fields (Seyitömer - Tunçbilek - Değirmisaz - Çamalan / Kütahya) in Western Anatolia</p> <p>Muzaffer ÖZBURAN</p>	<p>015802 (216-227)</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------

MAKİNE , İMALAT & OTOMOTİV / MACHINERY, MANUFACTURING & AUTOMOTIVE (59)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Elyafli Kompozit Eğri Plaka Çerçevelerin Dinamik ve Burkulma Analizi</p> <p>Dynamic and Buckling Analysis of the Laminated Composite Curved Plate Frame Structures</p> <p>Oğuzhan DAŞ, Hasan ÖZTÜRK, Can GÖNENLİ</p>	<p>015901 (228-246)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Kristal Plastisite Modellemesi ile Inconel 718 Alaşımının İşlenmesinde Artık Gerilmelerin Doğru Tahmini</p> <p>Accurate Prediction of Residual Stresses in Machining of Inconel 718 Alloy through Crystal Plasticity Modelling</p> <p>Burak BAL, Sinan KESRİKLİOĞLU, Mehmet Fazıl KAPÇI, Ridvan BUYUKCAPAR, Barış ÇETİN, Okan Deniz YILMAZ</p>	<p>015902 (247-259)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Silan Kaplı Silika Dolgulu Cam/Epoksi Nanokompozitlerin Aşınma Davranışlarının Araştırılması</p> <p>Investigating the Wear Behaviors of Silane Coated Silica Filled Glass/Epoxy Nanocomposites</p> <p>Çağrı UZAY</p>	<p>015903 (260-269)</p>

MÜHENDİSLİK DİĞER / OTHER ENGINEERING (72)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Lazer-Toz Yatağında Füzyon ile Üretilen Ti6Al4V Gyroid Yapıların Basma Dayanımlarının Nümerik Modellenmesi</p> <p>Numerical Modeling of Compression Strengths of Ti6Al4V Gyroid Structures Produced by Laser Powder Bed Fusion Technology</p> <p>Fatma Nur DEPBOYLU, Özgür POYRAZ, Evren YASA, Feza KORKUSUZ</p>	<p>017201 (270-283)</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------

Araştırma Makalesi / Research Article

Tohumların Yeşil Sterilizasyonu: Peganum harmala ve Rumex acetosella Tohumlarının Yüzeysel Sterilizasyonunda Biyosentetik Gümüş Nanopartiküllerin Kullanılması

Green Sterilization of Seeds: Use of Biosynthetic Silver Nanoparticles for Surface Sterilization of Peganum harmala and Rumex acetosella Seeds

Pınar NARTOP, Duygu DOLAPDERE, Gamze ARSLAN, Damla AKIN

017202 (284-291)

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 011001 (01-26)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 011001 (01-26)

DOI: 10.35414/akufemubid.1141377

Araştırma Makalesi / Research Article

Deresinek (Afyonkarahisar) Basın Flora

Mustafa KARGIOĞLU^{1*}, Ömer Faruk BAŞHAN²¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Afyonkarahisar.²Polatlı Devlet Hastanesi, Polatlı, Ankara.Sorumlu yazar e-posta^{1*}: kargi@aku.edu.tre-posta²: omerfarukbashan@gmail.comORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0386-9716>,ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1215-7497>

Geliş Tarihi: 06.07.2022

Kabul Tarihi: 12.01.2023

Abstract

Keywords

Flora;
Deresinek Basını;
Sultan Mountains;
Afyonkarahisar

In this research, The flora of Deresinek Basını and its surroundings on the northern slope of the Sultan Mountains was investigated. As a result of the research, 458 vascular plant taxa belonging to 77 families and 270 genera were determined. Nine of the taxa are new to Afyonkarahisar flora. 58 taxa are endemic, and the rate of endemism is 12.66 %. Distribution of species in the research area according to plant geography; Mediterranean (67 taxa, 14.62%), Euro-Siberian (50 taxa, 10.98 %), Irano-Turanian (48 taxa, 10.48 %) and unknown (293 taxa, 63.97 %).

Deresinek (Afyonkarahisar) Havzası Florası

Öz

Anahtar kelimeler

Flora;
Deresinek Havzası;
Sultan Dağları;
Afyonkarahisar

Bu araştırmada, Sultan Dağlarının Kuzey yamacında bulunan Deresinek Vadisi ve çevresinin florası araştırılmıştır. Araştırma sonucu 77 familya ve 270 cinsine ait 458 damarlı bitki taksonu tespit edilmiştir. Taksonların 9' u Afyonkarahisar florası için yenidir. 58 takson endemiktir. Endemizm oranı % 12.66' dir. Araştırma alanındaki türlerin bitki coğrafyasına göre dağılımı; Akdeniz (67 taxa, % 14.62), Avrupa-Sibirya (50 taxa, % 10.98), İran-Turan (48 taxa, % 10.48) ve bilinmeyen (293 taxa, % 63.97).

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

As it is known, there are 34 hot spots all over the world in terms of floristics. Türkiye, on the other hand, is located at the intersection of three of the hot spots, namely the Mediterranean, Euro-Siberian and Irano-Turanian flora regions. In addition to these three flora regions, the topographical structure, the location of the mountains, the distance-closeness to the seas, the altitude differences from the sea level, the existence of three different climate types as Mediterranean, Black Sea and continental climate, the existence of wetlands, salty areas and the Anatolian diagonal have enriched the flora of our country. All of the above-

mentioned features have made our country almost like a continent.

In the Sultan Mountains, *Pinus nigra* subsp. *pallasiana* var. *pallasiana*, *Cedrus libani*, *Corylus avellana*, *C. colurna*, *Sorbus torminalis* var. *torminalis*, *Acer hyrcanum* subsp. *hyrcanum*, *Taxus baccata*, *Juniperus oxycedrus*, *J. excelsa*, *J. foetidissima*, *J. communis*, *Quercus vulcanica*, *Q. cerris* and *Q. pubescens* forests have an important place. Due to its unique natural environment characteristics of the Sultan Mountains, it has local climatic conditions. As a result, the plants of the European-Siberian Flora region also had a significant possibility of housing.

For example, two of the three species of *Corylus*, one of the plants representing the European-Siberian Floristic region, are naturally spreading in Turkey, *C. avellana* var. *avellana* and *C. colurna* are spread in Afyonkarahisar. *C. avellana* var. *avellana* is found in Sultan Mountains, including microclimate in the north-facing valley slopes and streams in the 1200-1400 m 's large communities. The other hazelnut type *C. colurna*, on the other hand, consists of sparse communities mixed with *T. baccata* in Kapıkayası location 1500-1700 m and rocky areas. The *C. colurna*, which is more common than *T. baccata*, has a wide range of trunks. Among the *C. colurna* samples, those who reach 380 cm are remarkable. *T. baccata*'s trunk width reaches up to 320 cm.

C. avellana var. *avellana* and *C. colurna* are the elements of the European-Siberian Floristic Zone. They expanded their spreading areas up to Afyonkarahisar during the glacial period and remained on the northern slopes and streams by adapting to the current places they took refuge in the interclacial period.

Q. vulcanica is an Eastern Mediterranean element and is an endemic species for Turkey. In Afyonkarahisar, especially on the mountain floor, especially on the northern slopes of the Sultan Mountains and Kumalar Mountain, it formed frequent and large communities. *Q. vulcanica* is also rarely mixed with *Q. cerris* var. *cerris* on the Emirdağları and Ahır Mountain.

The number of taxa, which was 11707 in the resource named "Vascular Plants of Türkiye", increased to 12345 with the studies carried out in the following years (Güner vd. 2012, Özhatay *et al.* 2013, 2015, 2017, 2019).

With this number of taxa, Türkiye is quite rich in terms of species in its climate zone. Considering that the number of vascular plants in the European continent, which is 15 times the size of Türkiye, is 12 500, Türkiye's floristic richness can be understood (Bilz *et al.* 2011). In addition to its floristic richness,

Türkiye also draws attention with its 3464 endemic plant species.

In Europe, the number of endemic plant species is only 3500 (Bilz *et al.* 2011, Güner vd. 2012, Özhatay *et al.* 2013, 2015, 2017, 2019).

The first researches in Anatolia were realized with the observations of various botanists. Published in 1553 by the French naturalist Pierre Belon, travelogue is the first work that gives information about the flora of Türkiye. But the botanist Tournefort collected plants from Türkiye. Between 1700 and 1702, Tournefort entered Anatolia from the Trakya region and traveled all over Anatolia up to Ağrı Mount (Baytop 2003).

The botanical expedition of the Swiss botanist Boissier to Anatolia in 1842 was an important beginning for the research of the flora of Türkiye (Karamanođlu 1976). Boissier published one of the most important works in the field of plant systematics and geography with his work named "*Flora Orientalis*", which was published in 5 volumes between 1867-1888 (Boissier 1867,1888). This work pioneered the recognition of the flora of Türkiye. In the following years, Koch (1836-1848), Heldreich (1845-1851), Tchihatcheff (1847-1858), Noé (1849-1854), Balansae (1854-1866), Bourgeau (1860), Haussknect (1865), Barbey (1873) and Bornmueller (1889-1890) came to study the flora of Türkiye (Karamanođlu 1976).

However, in the Sultan Mountains, where there search area is located, many local and foreign researchers have collected plant samples. Among them, Bormüller (1899) is the researcher who has collected the largest number of plant specimens belonging to different families. Researchers who collected plant samples from Sultan Mountains on different dates, except Bormüller, are as follows: St. Lager (1907), Balls, Reese, Wall (1935), Heilbronn and Başarman (1942), Huber-Morath (1948), Birand and M. Zohary (1953), Sorger (1966 and 1968), Crawford, Karamanoğlu (1954), Yaltırık (1958), Baytop and Dökmeci (1978), Çakırer (1984).

The fact that the Deresinek Basin has not been studied in terms of plant biodiversity before has been an important factor in choosing this region as a research area. This is because research in previously unstudied areas has allowed new species or new records to emerge.

2. Material and Method

Deresinek Valley, chosen as the research area, is within the borders of Afyonkarahisar province, Sultandağı district, Deresinek and Yakasinek villages. To describe it in another way, it is the region located between the Dort Stream Basin and the Eber Stream Basin and on the northern slope of the Sultan Mountains. Eber Lake and Akşehir Lake are located in the North and Northeast of the research area. According to the grid system used by Davis in his work "Flora of Türkiye and the East Aegan Islands", the research area in the B3 square is included in the Irano-Turanian flora region in terms of plant geography (Figure 1). In the research area, the altitude starts from 980 meters on the plain and reaches 2610 meters on the Gelincikana hill.

The Sultan Mountains are composed of Paleozoic epimetamorphic schists (chloritic sericite schists, phyllites, quartzites and schists etc.) and quartzites and limestones that exist in the form of lenses and

wedges between them and extend parallel to the mountain structure axis in places (Atalay 1977).

The plants that make up the material of the research consist of 963 plant samples collected in the vegetation period between 2016-2019 and March-November. These plant samples were collected from the habitats where the floristic situation varies between 1000 and 2610 m in the Deresinek Basin. After the collected plant samples were turned into herbarium material, they were identified. In the identification of plant species, especially Davis's "Flora of Türkiye and The East Aegean Islands", Boissier's "Flora orientalis" and Güner's studies on Checklist of Vascular Plants of Türkiyewere used (Boissier 1899- 1899, Davis 1965,1985, Davis *et al.* 1988, Güner *et al.* 2000, Güner vd. 2012). Afyon Kocatepe University Herbarium was also used during the identification. Identified plant samples are kept in Afyon Kocatepe University Herbarium.

Since the climatic characteristics of the research area and the climate data of Sultandağı district, which is one of the existing meteorology stations, are missing, the closest districts, Akşehir and Çay, were evaluated instead. Average precipitation and temperature values of Akşehir and Çay districts are given in Table 1. The climate diagrams of Akşehir and Çay districts, which were prepared based on these data, are shown in figure 2 and figure 3.

Table 1. Average temperature and precipitation data of Akşehir and Çay districts.

Stations	Meteorological elements	MONTHS												Annual
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
AKŞEHİR	Average Temp (°C)	1.0	2.1	6.2	11.3	15.7	19.8	23.0	22.8	18.7	13.1	6.8	2.7	11.9
	Average precipitation (mm)	55.1	52.5	56.8	59.6	46.6	37.3	17.4	10.9	14.9	44.2	57.1	65.0	517.4
ÇAY	Average Temp (°C)	0.9	1.8	5.4	11.4	16.0	19.9	23.0	22.9	18.5	12.9	6.4	2.5	11.8
	Average precipitation (mm)	27.6	33.8	36.0	47.0	29.1	18.2	11.6	4.1	2.5	24.9	37.7	39.8	305.7

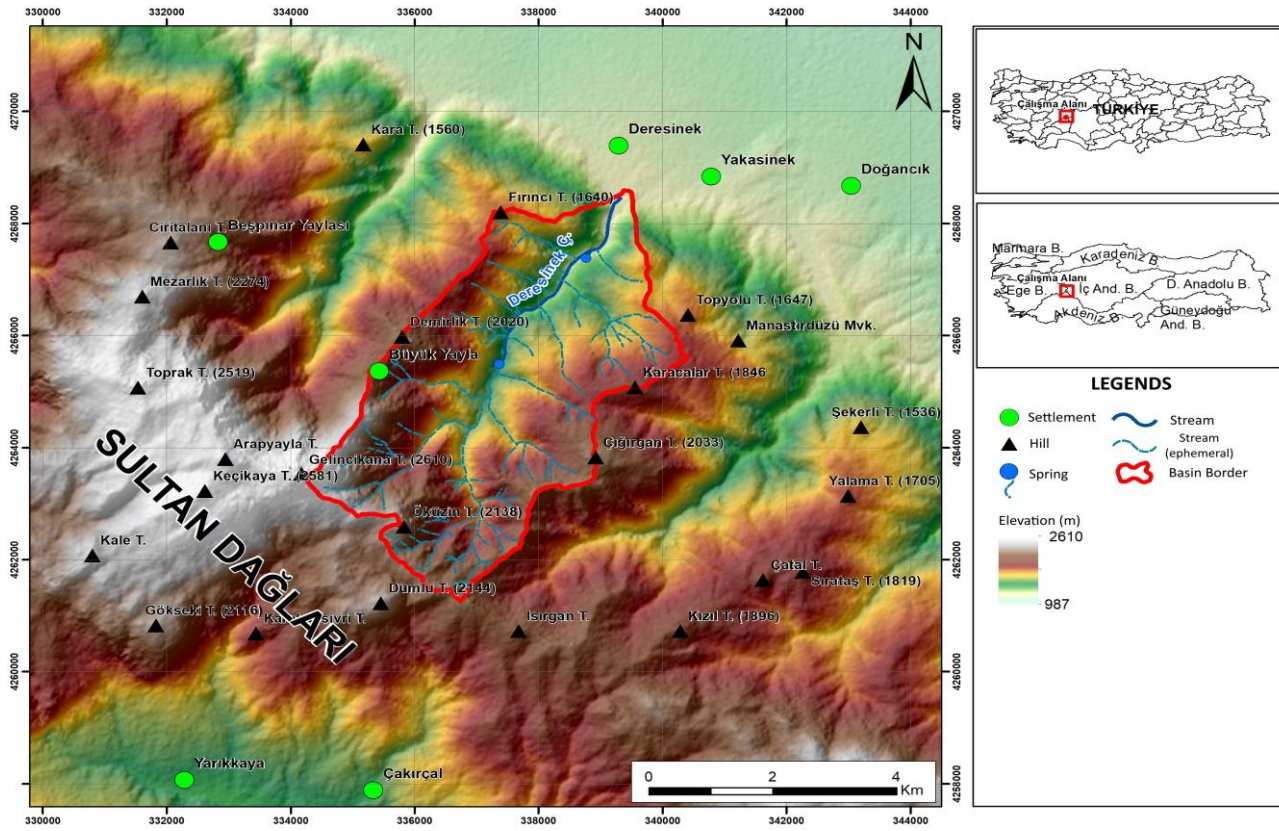


Figure 1. Location Map of the Research Region.

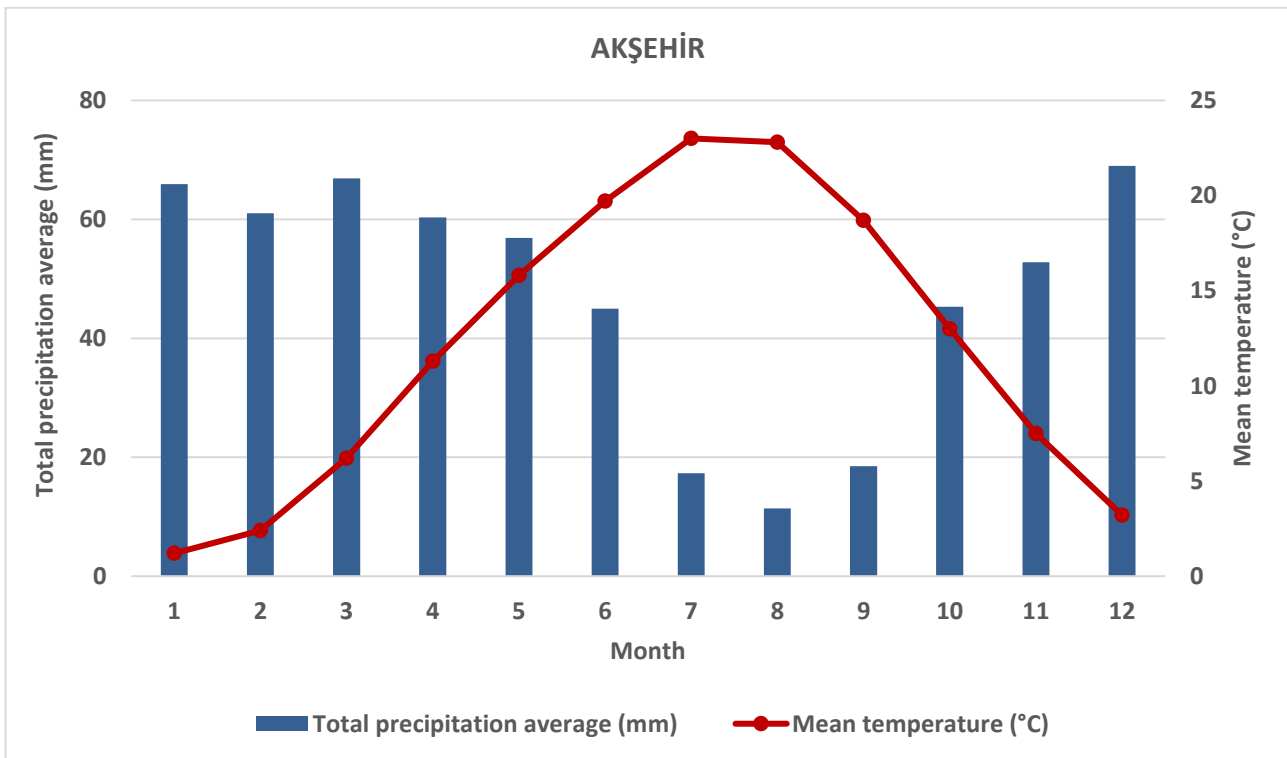


Figure 2. Akşehir climate diagram.

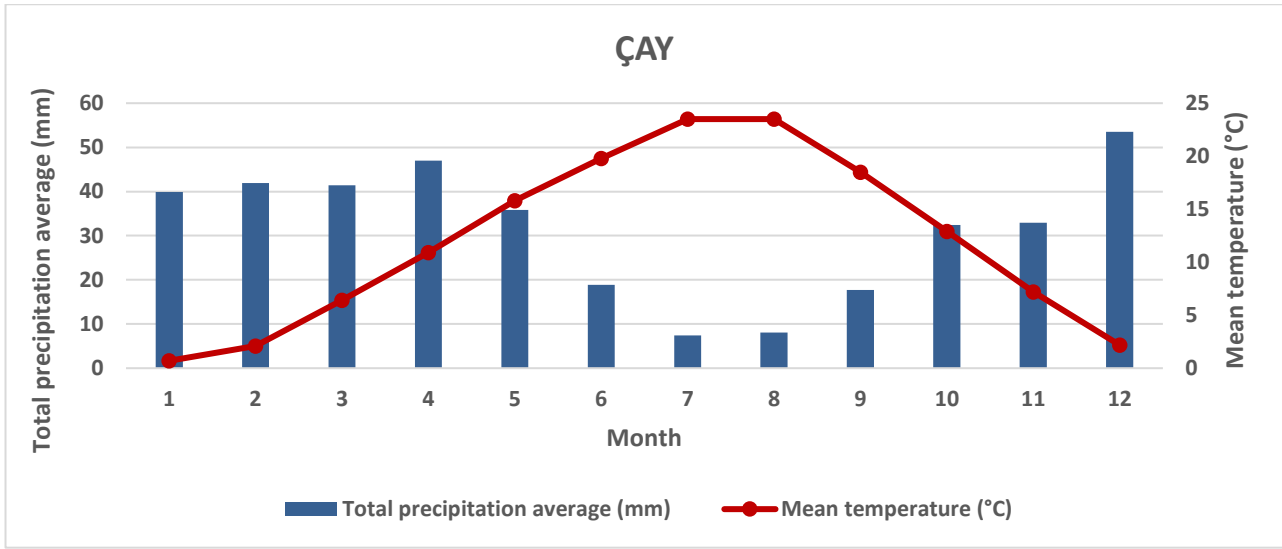


Figure 3. Çay climate diagram.

3. Results

3.1 Plant collected stations

1. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Demirlik Hill,
2. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Deresinek Valley,
3. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Öküzin Hill,
4. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Karacalar Hill,
5. B3 Afyonkarahisar: Çay, Upstream,
6. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Fırınıc Hill,
7. B3 Afyonkarahisar: Çay, Deresinek village,
8. B3 Afyonkarahisar: Sultan Montains, Dumlu Hill,
9. B3 Afyonkarahisar: Yakasinek village-Deresinek village,
10. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Çıđırđan Hill,
11. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Gelincikana Hill,
12. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Topyolu Hill,
13. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Deresinek Stream,
14. B3 Afyonkarahisar: Sultan Mountains, Büyük Yayla,
15. B3 Afyonkarahisar: Sultandağı, Yakasinek village,

3.2 Deresinek Basin Flora

In this study, the families to which the identified plant species belong and the Latin scientific names of the plant species are given below in alphabetical order.

PTERIDOPHYTA

EQUISETIDAE

EQUISETACEAE

Equisetum arvense L.

2, around the gutter, wet places, 1400 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8971.

ASPLENIACEAE

Asplenium ceterach L.

1, rock cavities, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8850.

Asplenium trichomanes L.

2, valley slopes, rocky areas, 1300 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8637.

CYSTOPTERIDACEAE

Cystopteris fragilis (L.) Bernh.

3, rocky northern slopes, 1900 m, 06.07.2017, Kargioğlu 8385.

DRYOPTERIDACEAE

Dryopteris filix-mas (L.) Schott

1, rocky northern slopes, 1800 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8901.

Dryopteris pallida (Bory) Fomin subsp. *pallida*

4, rock cavities, 1550 m, 06.07.2017, Kargioğlu 8386.

MAGNOLIOPHYTA

PINOPHYTINA

GNETIDAE

EPHEDRACEAE

Ephedra major Host subsp. *major*

5, rocky slopes, 1180 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8902.

PINIDAE

CUPRESSACEAE

Juniperus communis L. var. *saxatilis* Pall.

1, high mountain range, 2200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8903.

Juniperus excelsa M. Bieb. subsp. *excelsa*

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* community, 1370 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8651.

Juniperus foetidissima Willd.

1, *Quercus vulcanica* community clearing, 1650 m, 06.07.2017, Kargioğlu 8375.

Juniperus oxycedrus L. subsp. *oxycedrus* var. *oxycedrus* f. *oxycedrus*

2, rocky-stony slopes, 1370 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8640.

PINACEAE

Cedrus libani A.Rich. var. *libani*

2, valley slopes, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8665. Mediterranean (mountain) element.

Pinus nigra J.F.Arnold. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe var. *pallasiana*

2, valley slopes, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8676.

Pinus sylvestris L. var. *hamata* Steven

2, valley slopes, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8672. Euro-Siberian element.

TAXACEAE

Taxus baccata L.

2, valley slopes, *Pinus nigra*-*Pinus sylvestris*-*Cedrus libani* clearing, 1600 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8963.

MAGNOLIOPHYTINA

MAGNOLIDAE

Monocotyledonous plants and dicotyledonous plants included (Güner vd. 2012).

ACANTHACEAE

Acanthus hirsutus Boiss. subsp. *hirsutus*

6, Northern slope, forest road edges, 1200 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8517.

ADOXACEAE

Sambucus nigra L.

2, stream edges 1350 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8656.

Viburnum lantana L.

2, valley slopes, 1200 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8290.

AMARANTHACEAE

Chenopodium foliosum Asch.

3, steppe, 1880 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8666.

Noaea mucronata (Forssk.) Aschers. & Schweinf. subsp. *mucronata*

5, rocky-stony places, 1170 m, 16.06.2019, Kargioğlu 8729.

AMARYLLIDACEAE

Allium paniculatum L. subsp. *paniculatum*

4, *Cedrus libani*-*Pinus sylvestris* forest clearing, stony-rocky, 1500 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8622. Mediterranean element.

Allium scorodoprasum L. subsp. *rotundum* (L.) Stearn

7, steppe, 1000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8639.

Galanthus gracilis Celak.

4, *Quercus cerris* clearing, 1400 m, 23.03.2017, Kargioğlu 8365.

ANACARDIACEAE

9. *Pistacia palaestina* Boiss.

5, rocky slopes, 1180 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8822. E. Mediterranean element.

APIACEAE

Angelica sylvestris L. var. *sylvestris*

2, stream edges, 1330 m, 07.06.2017, Kargioğlu 8403. Euro-Siberian element.

Astrantia maxima Pall. subsp. *haradjianii* (Grintz.) Rech.f.

1, *Quercus vulcanica* clearings, 1800 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8972.

Bunium microcarpum (Boiss.) Freyn & Bornm. ex Freyn subsp. *microcarpum*

6, *Pinus nigra* clearings, 1400 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8975. E. Mediterranean element.

Echinophora tenuifolia L. subsp. *sibthorpiana* (Guss.) Tutin

7, steppe, 1000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8632. Irano-Turanian element.

Echinophora tournefortii Jaub. & Spach

7, steppe, 1000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8633. Irano-Turanian element.

Ferulago trachycarpa Boiss.

8, rocky-stony places, 2000 m, 29.06.2019, Kargioğlu 8751. E. Mediterranean element.

Heracleum platytaenium Boiss.

2, valley slopes, 1300 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8347. Euro-Siberian element.

Johrenia dichotoma DC.

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8806. Irano-Turanian element.

Laser trilobum (L.) Borkh.

2, valley slopes, *Corylus avellana* clearing, 1400 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8326.

Pastinaca sativa L. subsp. *urens* (Req. ex Gren. & Godr.) Celak.

2, stream edges, 1200 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8647.

Scandix macrorhyncha C. A. Mey.

2, valley slopes, rocky-stony places, 1340 m, 26.04.2018, Kargioğlu 8459.

Scandix pecten-veneris L.

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8851.

Smyrniium connatum Boiss. & Kotschy

2, stream edges, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8293. Mediterranean element.

Torilis leptophylla (L.) Reichb. f.

5, rocky-stony slopes, 1180 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8920.

Torilus ucranica Spreng.

5, rocky slopes, 1180 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8921.

APOCYNACEAE

Vinca herbacea Waldst. & Kit.

2, valley slopes, rocky-stony places, 1400 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8337.

ASPARAGACEAE

Asparagus tenuifolius Lam.

4, forest road edge, *Quercus vulcanica* clearing, 1680 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8341.

Euro-Siberian element.

Bellevalia tauri Feinbrun

6, *Pinus nigra* clearing, 1200 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8452.

Endemic "LC", Mediterranean element.

Muscari armeniacum Leichtlin ex Baker

2, valley slopes, rocky-stony places, 1550 m, 26.04.2018, Kargioğlu 8462.

Muscari comosum (L.) Mill.

6, *Pinus nigra* clearing, 1400 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8451. Mediterranean element.

***Muscari discolor* Boiss. & Hausskn. Ex Boiss.

3, rocky-stony slopes, 1900 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8332.

Endemic "NT", Irano-Turanian element.

Muscari neglectum Guss. ex Ten.

4, meadow, 1700 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8263.

Muscari tenuiflorum Tausch

3, *Quercus vulcanica* clearings, 1900 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8704.

Ornithogalum armeniacum Baker

2, stream edges, meadow, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8296. E.Mediterranean element.

Ornithogalum fimbriatum Willd.

2, valley slopes, rocky-stony places, 1450 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8413. E.Mediterranean element.

Ornithogalum nutans L.

2, stream edges, meadow, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8294. E.Mediterranean element.

Ornithogalum oligophyllum E.D. Clarke

4, *Quercus vulcanica* clearing, 1680 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8275.

Polygonatum orientale Desf.

4, *Quercus vulcanica* clearing, 1700 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8274. Euro-Siberian element.

Scilla bifolia L.

2, meadow, 1300 m, 23.03.2017. Kargioğlu 8366. Mediterranean element.

ASTERACEAE

Achillea arabica Kotschy

- 7, roadsides, 1000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8356. Irano-Turanian element.
Achillea nobilis L. subsp. *neilreichii* (A.Kern.) Velen.
7, village surrounding and roadsides, 1000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8336. Euro-Siberian element.
Achillea teretifolia Willd.
3, steppe, 2000 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8801. Endemic"LC", Irano-Turanian element.
Anthemis cretica L. subsp. *albida* (Boiss.) Grierson
2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1450 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8967.
Arctium minus (Hill) Bernh.
9, roadside, 1000 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8966. Euro-Siberian element.
Artemisia campestris L. var. *campestris*
2, rocky-stony slopes, 1370 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8623.
***Aster alpinus* L.
3, rocky-stony slopes, 2200 m, 29.06.2019, Kargioğlu 8773.
Bellis perennis L.
4, meadow, 1700 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8267. Euro-Siberian element.
Carduus olympicus Boiss. subsp. *hypoleucus* (Bornm.) P.H.Davis
3, rocky-stony slopes, 2000 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8798. Endemic"LC".
Carlina oligocephala Boiss. & Kotschy subsp. *oligocephala*
3, high mountain range, rocky-stony slopes, 2100 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8834.
Carthamus dentatus (Forssk.) Vahl
7, steppe, 1000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8625.
Centaurea cariensis Boiss. subsp. *microlepis* (Boiss.) Wagenitz
3, rocky-stony slopes, 1900 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8627.
Centaurea kotschyi (Boiss.) Hayek var. *kotschyi*
10, rocky-stony slopes, 2000 m, 07.10.2019, Kargioğlu 8787. Endemic"LC".
Centaurea solstitialis L. subsp. *solstitialis*
7, steppe, 1000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8626.
Centaurea virgata Lam.
7, steppe, 1000 m, 07.06.2017, Kargioğlu 8401. Irano-Turanian element.
Chondrilla juncea L.
7, village surroundings, steppe, 1000 m, 07.06.2017, Kargioğlu 8402.
Cirsium arvense (L.) Scop.
7, steppe, 1000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8651.
Cota austriaca Jacq. Sch. Bip.
6, *Pinus nigra* clearing, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8922.
Cota tinctoria (L.) J.Gay ex Guss. var. *tinctoria*
2, stony places, 1300 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8580.
Crepis foetida L. subsp. *rhoeadifolia* (M. Bieb.) Celak.
5, rocky-stony slopes, 1170 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8311.
Crepis sancta (L.) Bornm.
1, *Quercus vulcanica* clearings, 1950 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8965.
Crupina crupinastrum (Moris) Vis.
6, forest road edges, 1250 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8923.
Cyanus reuterianus (Boiss.) Holub var. *phrygia* Boram.
3, rocky-stony places, 2000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8330. Endemic"LC", E.Mediterranean element.
Cyanus triumfettii (All.) Dostâl ex Â.Löve & D.Löve subsp. *triumfettii*
1, forest border, open spaces, 1880 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8338.
Doronicum orientale Hoffm.
4, *Quercus vulcanica* clearing, 1680 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8272.
Echinops spinosissimus Turra subsp. *bithynicus* (Boiss.) Greuter
7, steppe, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8924. Irano-Turanian element.
Helichrysum plicatum DC. subsp. *plicatum*
4, *Cistus laurifolius* clearings, 1600 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8594.
Inula anatolica Boiss.
5, rocky slopes, 1170 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8820. Endemic"LC".
Inula britannica L.
2, valley floor, damp places, 1330 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8696. Euro-Siberian element.
Inula montbretiana DC.
2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1380 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8925. Irano-Turanian element.
Inula oculus-christi L.

5, rocky-stony slopes, 1180 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8466. Euro-Siberian element.

Jurinea consanguinea DC.

6, forest road edges, 1250 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8350.

Lactuca orientalis (Boiss.) Boiss.

4, rocky-stony places, 1500 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8882. Irano-Turanian element.

Lactuca serriola L.

7, garden, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8883.

Lactuca variabilis Bornm.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1380 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8926. Endemic"LC".

Lactuca viminea (L.) J.Presl & C.Presl

1, rocky-stony slopes, 1470 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8657.

Leontodon asperrimus (Willd.) Endl.

3, rocky-stony slopes, 2000 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8805. Irano-Turanian element.

Matricaria chamomilla L. var. *recutita* (L.) Grierson

4, meadow, 1450 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8280.

Onopordum anatolicum Boiss. & Heldr. ex Eig

9, roadsides, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8931. Endemic"LC", Irano-Turanian element.

Picnomon acarna (L.) Cass.

7, steppe, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8939.

Scolymus hispanicus L. subsp. *hispanicus*

7, steppe, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8940.

Mediterranean element.

Scorzonera cana (C.A. Mey.) Griseb. var. *radicosa* (Boiss.) D.F. Chamb.

11, North slope, high mountain range, rocky-stony places, 2200 m, 29.06.2019, Kargioğlu 8767.

Senecio vernalis Waldst. & Kit.

7, steppe, 1000 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8413.

Senecio vulgaris L.

7, steppe, 1000 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8479.

Sonchus asper (L.) Hill subsp. *glaucescens* (Jord.) Ball

2, stream edge, 1250 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8835.

Tanacetum parthenium (L.) Sch. Bip.

2, stream edge, 1250 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8836.

Taraxacum scaturiginosum G.E. Haglund

2, valley slopes, stony slopes, 1350 m, 24.05.2018, Kargioğlu 8433.

Tragopogon dubius Scop.

2, valley slopes, rocky-stony slopes, 1380 m, 26.04.2018, Kargioğlu 8460.

Tragopogon latifolius Boiss. var. *latifolius*

5, forest road edge, 1170 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8484. Irano-Turanian element.

Tussilago farfara L.

2, stony places, 1300 m, 23.03.2017. Kargioğlu 8367. Euro-Siberian element.

Xanthium spinosum L.

7, garden, 1000 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8600.

Xanthium strumarium L. subsp. *strumarium*

7, garden, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8913.

Xeranthemum annuum L.

7, garden, 1000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8664.

Xeranthemum inapertum (L.) Mill.

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m, 10.07.2019, 8942.

BERBERIDACEAE

Berberis crataegina DC.

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8411.

BETULACEAE

Corylus avellana L. var. *avellana*

2, streamside, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8684. Euro-Siberian element.

Corylus colurna L.

2, Demirlik hill, 1600 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8880. Euro-Siberian element.

BORAGINACEAE

Alkanna areolata Boiss. var. *areolata*

3, rocky, 1900 m, 27.04.2017, Kargioğlu 8368.

E.Mediterranean element.

Anchusa undulata L. subsp. *hybrida* (Ten.) Cout.

7, steppe, 1000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8357.

Mediterranean element.

Buglossoides arvensis (L.) I. M. Johnst. subsp. *sibthorpiana* (Griseb.) R. Fern.

13, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8852.

Cynoglossum montanum L.

14, forest border, open fields, 1880 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8335. Euro-Siberian element.

Echium italicum L.

7, steppe, 1000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8635.

Mediterranean element.

Heliotropium dolosum De Not.

7, steppe, 1000 m, 15.06.2017, Kargioğlu 8370.

Lithospermum arvense L.

5, rocky-stony places 1180 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8911. Euro-Siberian element.

Myosotis arvensis (L.) Hill subsp. *arvensis*

3, rocky-stony places, 1910 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8333. Euro-Siberian element.

Myosotis incassata Guss.

2, streamsides, 1250 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8300.

E. Mediterranean element.

Myosotis ramosissima Rochel

13, rocky-stony places, 1200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8853.

Onosma armena DC.

4, rocky-stony places, 1500 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8713. Endemic"LC".

Onosma taurica Willd. var. *taurica*

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8323.

***Symphytum orientale* L.

4, *Quercus vulcanica* clearing, 1690 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8342. Euro-Siberian element.

BRASSICACEAE

Aethionema arabicum (L.) Andr. ex DC.

2, rocky-stony slopes, 1330 m, 26.04.2018, Kargioğlu 8437.

Aethionema cordatum (Desf.) Boiss.

12, stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8881.

Alliaria petiolata (M.Bieb.) Cavara & Grande

4, forest road edges, 1650 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8266.

Alyssum desertorum Stapf.

2, valley slopes, stony places, 1400 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8360.

Alyssum hirsutum M.Bieb. var. *hirsutum*

2, *Cistus laurifolius* clearings, 1470 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8271.

***Alyssum lepidotum* Boiss.

13, rocky-stony places, 1200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8855. Endemic"LC".

According to Flora of Türkiye the stylus of this plant is up to ½ hairy. In our example, it is completely hairless. New record for this species Afyonkarahisar. It was checked by Şinasi Yıldırım on 18.02.2017.

Alyssum minutum Schldt. ex DC.

2, *Cistus laurifolius* clearings, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8912.

Alyssum murale Waldst. & Kit. subsp. *murale* var. *murale*

3, rocky-stony slopes, 2000 m, 01.08.2018, Kargioğlu 8609.

Alyssum simplex Rudolph

13, rocky-stony places, 1200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8856.

Alyssum strigosum Banks & Sol. subsp. *cedrorum* (Schott & Kotschy) T.R. Dudley

5, rocky-stony places, 1180 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8406.

Arabis caucasica Willd. subsp. *caucasica*

2, valley slopes, forest clearings, 1310 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8291.

Arabis nova Vill.

2, valley slopes, stony places, 1400 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8359.

Arabis sagittata (Bertol.) DC.

13, rocky-stony places, 1200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8857.

Aubrieta pinardii Boiss.

3, rocky, 1800 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8284.

Endemic"LC".

Barbarea verna (Mill.) Aschers.

4, damp meadow, 1750 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8281.

Barbarea vulgaris R.Br. subsp. *vulgaris*

2, streamsides damp places, 1200 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8312.

Brassica elongata Ehrh.

7, garden, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8913.

Camelina rumelica Velen.

7, garden, 1000 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8914.

Capsella bursa-pastoris (L.) Medik.

7, garden, 1000 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8412.

Capsella rubella Reut.

2, streamsides, meadow, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8301. Mediterranean element.

Clypeola jonthlaspi L.

2, valley slopes, rocky-stony places, 1300 m, 26.04.2018, Kargioğlu 8444.

Draba bruniifolia Steven subsp. *heterocoma* (Fenzl) Coode & Cullen

12, *Pinus nigra-Cedrus libani* clearing, stony places, 1500 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8700.

Erophila verna (L.) DC.

2, valley interiors, stony places, 1150 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8416.

Erysimum cuspidatum (M. Bieb.) DC.

2, valley slopes, stony places, 1210 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8289.

Erysimum kotschyianum Gay

3, rocky places, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8915. Endemic"LC".

Erysimum smyrnaeum Boiss. & Balansa

2, rocky-stony places, 1200 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8306.

Fibigia eriocarpa (DC.) Boiss.

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8354.

Isatis glauca Aucher ex Boiss. subsp. *glauca*

7, roadsides, 1000 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8837. Irano-Turanian element.

Lepidium latifolium L.

7, roadsides, 1000 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8838.

Lepidium perfoliatum L.

7, roadsides, 1000 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8839.

Matthiola longipetala (Vent.) DC. subsp. *longipetala*

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8970.

Thlaspi perfoliatum L.

2, valley slopes, steppe, 1300 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8325.

Turritis laxa (Sibth. & Sm.) Hayek

4, forest road edge, *Quercus vulcanica* clearing, 1700 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8277.

CAMPANULACEAE

Asyneuma compactum (Boiss. & Heldr.) Damboldt var. *compactum*

3, stony places, 2000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8329. Endemic"NT", E.Mediterranean (mountain) element.

Asyneuma limonifolium (L.) Janch. subsp. *pestalozzae* (Boiss.) Damboldt

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8858. Endemic"LC".

Asyneuma linifolium (Boiss. & Heldr.) Bornm. subsp. *linifolium*

3, Kayalik yerler, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8916. Endemic"EN", E.Mediterranean (mountain) element.

Campanula ajugifolia Schult.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1340 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8624.

Endemic"LC", Irano-Turanian element.

Campanula cymbalaria Sm.

3, rocky North slopes, 2000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8943.

Campanula lyrata Lam. subsp. *lyrata*

2, valley slopes, stony places, 1330 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8351.

CANNABACEAE

Celtis planchoniana K.I.Chr.

2, streamsides, 1330 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8690.

CAPRIFOLIACEAE

Centranthus longiflorus Stev. subsp. *longiflorus*

2, valley slopes, stony places, 1200 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8353.

Cephalaria transsylvanica (L.) Schrad.

5, rocky-stony slopes, 1180 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8583.

Dipsacus laciniatus L.

2, streamsides, 1230 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8632.

Lonicera caucasica Pall.

4, forest road edge, *Quercus vulcanica* clearing, 1700 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8344.

Lonicera etrusca Santi var. *etrusca*

2, streamsides, 1320 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8598. Mediterranean element.

Pterocephalus pinardii Boiss.

5, rocky-stony slopes, 1180 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8641. Endemic"LC", E.Mediterranean element.

Pterocephalus plumosus (L.) Coulter

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8917.

Scabiosa argentea L.

5, rocky-stony places, 1170 m, 16.06.2019, Kargioğlu 8739.

Valeriana dioscoridis Sm.

2, valley slopes, rocky places, 1350 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8314. E.Mediterranean element.

CARYOPHYLLACEAE

Arenaria ledebouriana Fenzl var. *pauciflora* McNeill

4, *Quercus vulcanica* clearing, 1650 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8723.

Cerastium anomalum Waldst. & Kit.

2, rocky-stony places, 1420 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8548.

Cerastium banaticum (Rochel) Heuff. subsp. *banaticum*

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8859.

Cerastium fragillimum Boiss.

6, *Pinus nigra* clearing, 1400 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8413.

Dianthus zonatus Fenzl var. *zonatus*

2, rocky-stony places, 1350 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8599.

Holosteum umbellatum L. subsp. *umbellatum*

6, *Pinus nigra* clearing, 1350 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8471.

Minuartia juniperina (L.) Maire & Petitm.

3, rocky, 2000 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8526.

Minuartia leucocephala (Boiss.) Mattf.

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8556. Endemic"LC", Mediterranean element.

Paronychia chionaea Boiss. subsp. *chionaea* var. *chionaea*

4, rocky-stony places, 1500 m, 07.06.2017, Kargioğlu 8380.

Saponaria pumilio Boiss.

3, rocky-stony North slopes, 2200 m, 29.06.2019, Kargioğlu 8766. E.Mediterranean element.

Silene compacta Fisch. ex Hornem.

2, rocky-stony places, 1220 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8659.

Silene dichotoma Ehrh. subsp. *dichotoma*

13, stony places, 1200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8860.

Silene italica (L.) Pers. subsp. *italica*

2, Demirlik hill, *Quercus vulcanica* clearing, 1650 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8308. Mediterranean element.

Silene rhynchocarpa Boiss.

3, rocky-stony places, 1900 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8288. E.Mediterranean element.

Silene supina M. Bieb. subsp. *pruinosa* (Boiss.) Chowdhuri

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearing, 1330 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8575.

Silene vulgaris (Moench) Garcke var. *vulgaris*

2, valley slopes, *Pinus nigra* clearing, 1400 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8343.

CELASTRACEAE

Euonymus latifolius (L.) Mill. subsp. *latifolius*

2, streamsides, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8678. Euro-Siberian element.

CISTACEAE

Cistus laurifolius L.

4, *Pinus nigra* clearing, 1600 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8591. Mediterranean element.

Fumana procumbens (Dunal) Gren. & Godr.

3, rocky-stony slopes, 10.07.2019, Kargioğlu 8958.

Helianthemum nummularium (L.) Mill. subsp. *lycaonicum* Coode & Cullen

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8959. Endemic"LC".

COLCHICACEAE

Colchicum atticum Spruner ex Tommas

2, streamsides, meadow, 1300 m, 23.03.2017, Kargioğlu 8361. E.Mediterranean element.

Colchicum triphyllum Kunze

2, streamsides, meadow, 1300 m, 23.03.2017, Kargioğlu 8362. Mediterranean element.

CONVOLVULACEAE

Convolvulus arvensis L.

7, village surroundings, steppe, 1000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8352.

Convolvulus lineatus L.

2, streamsides, stony places, 1200 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8546.

Cuscuta europaea L.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearing (on *Salvia tomentosa*), 1450 m, 07.06.2017, Kargioğlu 8397.

Cuscuta palaestina Boiss.

7, garden, (on *Capsicum* sp.), 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8944.

CORNACEAE

Cornus mas L.

2, streamsides, 1320 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8945.
Euro-Siberian element.

Cornus sanguinea L. subsp. *australis* (C.A.Mey.) Jav.
2, streamsides, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8681.
Euro-Siberian element.

CRASSULACEAE

Rosularia libanotica (L.) Sam.

11, Northern slope, stony places, 2200 m,
29.06.2019, Kargioğlu 8763. E.Mediterranean
element.

Sedum acre L.

5, rocky-stony places, 1170 m, 08.06.2018, Kargioğlu
8582.

Sedum album L.

3, rocky places, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8844.

Sedum amplexicaule DC. subsp. *tenuifolium* (Sm.)
Greuter & Burdet

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1370 m,
29.06.2019, Kargioğlu 8783. Mediterranean
element.

Sedum pallidum M. Bieb.

3, rocky places, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8840.
Euro-Siberian element.

Sedum sempervivoides M.Bieb.

11, rocky North slopes, 2200 m, 10.07.2019,
Kargioğlu 8927.

Umbilicus luteus (Huds.) Webb & Berthel.

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu
8862.

CYPERACEAE

Carex coriogyne Nelmel

4, on the forest road, 1600 m, 10.07.2019, Kargioğlu
8909. Endemic"LC", E.Mediterranean element.

Carex panicea L.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1550 m,
Kargioğlu 8378. Euro-Siberian element.

Scirpoides holoschoenus (L.) Sojak subsp.
oloschoenus

2, streamsides, damp places, 1150 m, 04.07.2019,
Kargioğlu 8816.

ELAEAGNACEAE

Elaeagnus angustifolia L. var. *angustifolia*

5, forest road edge, 1170 m, 16.06.2019, Kargioğlu
8732.

EUPHORBIACEAE

Euphorbia anacampseros Boiss. var. *anacampseros*
1, *Pinus nigra* clearing, 1900 m, 17.05.2018,
Kargioğlu 8473. Endemic"LC".

Euphorbia kotschyana Fenzl

2, rocky-stony slopes, 1230 m, 02.08.2018,
Kargioğlu 8638. E.Mediterranean (mountain)
element.

Euphorbia stricta L.

12, gutter surroundings, 1500 m, 10.07.2019,
Kargioğlu 8910. Euro-Siberian element.

Mercurialis annua L.

2, streamsides, stony places, 1300 m, 15.09.2018,
Kargioğlu 8694.

FABACEAE

Astragalus angustifolius Lam. subsp. *angustifolius*

11, rocky-stony Northern slopes, 2200 m,
04.07.2019, Kargioğlu 8792.

Astragalus campylosema Boiss. subsp.
campylosema

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 08.06.2018,
Kargioğlu 8561. Endemic"LC". Irano-Turanian
element.

Astragalus depressus L. var. *depressus*

3, rocky, 1910 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8287.

Astragalus mesogitanus Boiss.

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu
8863. Endemic"LC". Irano-Turanian element.

Astragalus microcephalus Willd. subsp.
microcephalus

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearing, 1380 m,
10.07.2019, Kargioğlu 8941. Irano-Turanian
element.

Astragalus ponticus Pall.

7, steppe, 1000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8348.

Astragalus stereocalyx Bornm.

4, *Quercus vulcanica* clearing, 1650 m, 01.05.2016,
Kargioğlu 8278. Endemic"NT", Irano-Turanian
element.

Astragalus vulnerariae DC.

6, *Pinus nigra* ormanı clearing, 1450 m, 08.06.2018,
Kargioğlu 8572. Endemic"LC".

Colutea melanocalyx Boiss. & Heldr. subsp.
melanocalyx

2, valley slopes, stony places, 1330 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8316. Endemic"EN", E.Mediterranean element.

Cytisus hirsutus L.

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8607.

Genista albida Willd.

4, rocky-stony places, 1450 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8270.

Genista burdurensis P.E.Gibbs

5, rocky-stony places, 1170 m, 16.06.2019, Kargioğlu 8740. Endemic"NT", Irano-Turanian element.

Hedysarum varium Willd. subsp. *varium*

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8507. Irano-Turanian element.

Lathyrus aphaca L.

5, forest road edge, 1170 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8706.

Lathyrus digitatus (M.Bieb.) Fiori

2, *Quercus vulcanica* clearing, 1320 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8318. E.Mediterranean element.

Lathyrus nissolia L.

2, streamsides, 1320 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8421.

Lotus corniculatus L. var. *corniculatus*

2, streamsides, stony places, 1250 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8949.

Medicago lupulina L.

2, streamsides, stony places, 1300 m, 07.06.2017, Kargioğlu 8399.

Medicago minima (L.) Bartal. var. *minima*

2, streamsides, stony places, 1120 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8587.

Medicago orbicularis (L.) Bartal.

2, streamsides, stony places, 1250 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8349.

Medicago sativa L. subsp. *sativa*

7, steppe, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8948.

Medicago x varia Martyn

2, streamsides, stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8864.

Onobrychis hypargyrea Boiss.

7, Fırinci hill, 1400 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8602.

Onobrychis oxyodonta Boiss. var. *oxyodonta*

2, streamsides, stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8865.

Ononis pusilla L.

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8324. Mediterranean element.

Ononis spinosa L. subsp. *leiosperma* (Boiss.) Sirj.

2, valley slopes, stony places, 1450 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8950.

Pisum sativum L. subsp. *sativum* var. *sativum*

2, streamsides, stony places, 1300 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8427.

Securigera varia (L.) Lassen

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8867. E.Mediterranean element.

Trifolium arvense L. var. *arvense*

6, *Pinus nigra* clearing, 1420 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8960.

Trifolium grandiflorum Schreb.

2, streamsides, stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8868. E.Mediterranean element.

Trifolium ochroleucum Huds.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1320 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8543.

Vicia cassubica L.

4, *Quercus vulcanica* clearing, 1650 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8539. Euro-Siberian element.

Vicia cracca L. subsp. *tenuifolia* (Roth) Gaudin

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 17.06.2017, Kargioğlu 8389.

Vicia sativa L. subsp. *nigra* (L.) Ehrh. var. *nigra*

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8869.

FAGACEAE

Quercus cerris L.

2, rocky-stony slopes, 1370 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8650. Mediterranean element.

Quercus infectoria Oliv. subsp. *veneris* (A.Kern.) Meikle

2, valley slopes, 1370 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8668.

Quercus pubescens Willd. subsp. *pubescens*

2, valley slopes, 1330 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8695.

Quercus trojana Webb subsp. *trojana*

2, valley slopes, 1330 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8651. E.Mediterranean element.

Quercus vulcanica Boiss. & Heldr. ex Kotschy

1, forest border, open spaces 2000 m, 10.07.2019, 8918.

Endemic "NT", E.Mediterranean element.

GENTIANACEAE

Centaurium erythraea Rafn. subsp. *turcicum* (Velen.) Melderis

2, valley slopes, rocky-stony places, 1330 m, 10.07.2019, 8961.

GERANIACEAE

Erodium cicutarium (L.) L' Her. subsp. *cutarium*
2, streamsides, stony places, 1150m, 08.05.2016, Kargioğlu 8310.

Geranium lucidum L.

2, rocky slopes, 1450 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8304.

Geranium macrostylum Boiss.

4, *Quercus vulcanica* clearing, 1720 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8279. E.Mediterranean (mountain) element.

Geranium purpureum Vill.

2, streamsides, 1300 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8358.

Geranium pyrenaicum Burm.f.

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8870.

HYPERICACEAE

Hypericum aviculariifolium Jaub. & Spach

4, *Cistus laurifolius* clearing, 1750 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8552. Endemic "LC", E.Mediterranean element.

Hypericum lydiium Boiss.

6, forest road edge, 1350 m, 07.06.2017, Kargioğlu 8379.

***Hypericum montbretii* Spach

4, on the forest road, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8962.

Hypericum organifolium Willd. var. *depilatum* (Frey & Bornm.) N.Robson

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 15.06.2016, Kargioğlu 8283. Endemic "LC", Irano-Turanian element.

Hypericum orientale L.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8904.

Hypericum perforatum L. subsp. *perforatum*

7, steppe, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8871.

Hypericum scabrum L.

3, rocky-stony places, 2000 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8524. Irano-Turanian element.

IRIDACEAE

Crocus chrysanthus (Herb.) Herb.

2, meadow, 1300 m, 23.03.2017. Kargioğlu 8363.

Crocus pallasii Goldb. subsp. *pallasii*

3, *Quercus vulcanica* clearing, 1800 m, 02.11.2018, Kargioğlu 8683.

Crocus speciosus M. Bieb. subsp. *speciosus*

14, *Quercus vulcanica* clearing, 1850 m, 03.12.2018, Kargioğlu 8691.

Iris kerneriana Asch. & Sint.

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m, 02.06.2014, Kargioğlu 7715. Endemic "LC", Euro-Siberian element.

Iris schachtii Markgr.

3, rocky places, 1900 m, 02.06.2013, Kargioğlu 7709. Endemic "LC", Irano-Turanian element.

JUGLANDACEAE

Juglans regia L.

5, forest road edge, 1170 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8689.

JUNCACEAE

Juncus inflexus L.

2, streamsides, damp places, 1150 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8817.

LAMIACEAE

Ajuga chamaepitys (L.) Schreb. subsp. *chia* (Schreb.) Arcang.

3, rocky-stony places, 1910 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8286.

Clinopodium graveolens (M.Bieb.) Kuntze subsp. *rotundifolium* (Pers.) Govaerts

2, rocky-stony places, 1400 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8467.

Clinopodium vulgare L. subsp. *vulgare*

4, *Quercus vulcanica* clearings, 1700 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8872.

Lamium amplexicaule L. var. *amplexicaule*

2, streamsides, stony places, 1250 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8297.

Lamium garganicum L. subsp. *striatum* (Sm.) Hayek var. *striatum*

12, *Quercus cerris* clearing, 1450 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8262. Mediterranean element.

Marrubium anisodon K. Koch

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8873.

Marrubium astracanicum Jacq. subsp. *macrodon* (Bornm.) P.H. Davis

3, steppe, 2000 m, 01.08.2018, Kargioğlu 8614. Endemic"LC".

Marrubium parviflorum Fisch. & C.A.Mey. subsp. *parviflorum*

7, steppe, 1000 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8317.

Irano-Turanian element.

Marrubium lutescens Boiss. & Heldr. subsp. *lutescens*

1, rocky-stony slopes, 1900 m, 29.06.2019, Kargioğlu 8778. Endemic"LC", Mediterranean element.

Mentha longifolia (L.) L. subsp. *longifolia*

2, streamsides, damp places, 1400 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8644.

Mentha longifolia (L.) L. subsp. *typhoides* (Briq.) Harley

4, *Quercus vulcanica* clearing, damp places, 10.07.2019, Kargioğlu 8895.

Micromeria cristata (Hampe) Griseb. subsp. *phrygia* P. H. Davis

3, rocky places, 2000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8841. Endemic"LC", Mediterranean element.

Nepeta nuda L. subsp. *nuda*

2, valley slopes, steppe, 1880 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8667. Euro-Siberian element.

Origanum sipyleum L.

2, stony places, 1330 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8686. Endemic"LC", E.Mediterranean element.

Origanum vulgare L. subsp. *hirtum* (Link) letsw.

2, rocky-stony slopes, 1530 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8646. E.Mediterranean element.

Phlomis armeniaca Willd.

3, rocky-stony places, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8957. Irano-Turanian element.

Phlomis nissolii L.

7, step, 1100 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8648.

Endemic"LC", Irano-Turanian element.

Phlomis pungens Willd. var. *pungens*

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 16.06.2019, Kargioğlu 8749.

Prunella vulgaris L.

2, streamsides, 1350 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8896. Euro-Siberian element.

Salvia cadmica Boiss. var. *cadmica*

12, rocky-stony places, 1450 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8269. Endemic"LC".

Salvia sclarea L.

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8828.

Salvia tomentosa Mill.

2, rocky-stony slopes, 1370 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8655. Mediterranean element.

Salvia verticillata L. subsp. *amasiaca* (Frey & Bornm.) Bornm.

3, rocky-stony places, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8842. Irano-Turanian element.

Scutellaria albida L. subsp. *albida*

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8874. E.Mediterranean element.

Scutellaria orientalis L. subsp. *alpina* (Boiss.) O. Schwarz var. *alpina*

11, Northern slope, 2000 m, steppe, 26.09.2019, Kargioğlu 8756.

Sideritis montana L. subsp. *remota* (d' Urv.) P. W. Ball ex Heywood

2, steppe, 1300 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8892. E.Mediterranean element.

***Sideritis phrygia* Bornm.

6, rocky-stony slopes, 1500 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8658. Endemic"NT", Irano-Turanian element.

Teucrium chamaedrys L. subsp. *chamaedrys*

2, rocky-stony slopes, 1430 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8662.

Teucrium polium L. subsp. *polium*

12, *Cistus laurifolius* clearing, 1250 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8893.

Thymus leucostomus Hausskn. & Velen.

4, *Cistus laurifolius* clearings, 1750 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8557.

Endemic"NT", Irano-Turanian element.

Thymus longicaulis C. Presl subsp. *chaubardii* (Reichb. f.) Jalas

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1550 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8894. Mediterranean element.

Ziziphora tenuior L.

12, *Quercus cerris* clearing, 1200 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8716. Irano-Turanian element.

LILIACEAE

Fritillaria pinardii Boiss.

10, steppe, 1900 m, 01.05.2016, 8283.

Irano-Turanian element.

Gagea bohémica (Zauschn.) Schult. & Schult. f.

2, *Corylus avellana* clearings, 1350 m, 04.04.2016, Kargioğlu 8159.

Gagea foliosa (C. Presl) Schult. & Schult. f.

10, step, 1880 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8307.

Gagea granatelli (Parl.) Parl.

2, streamsides, 1300 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8282. Mediterranean element.

LINACEAE

Linum cariense Boiss.

3, rocky-stony places, 2000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8331. Endemic"LC", Irano-Turanian element.

Linum catharticum L.

4, *Cedrus libani*-*Pinus sylvestris* forest clearing, rocky-stony places, 1500 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8504.

Linum hirsutum L. subsp. *pseudoanatolicum* P.H. Davis

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8571. Endemic"LC", Irano-Turanian element.

Linum tenuifolium L.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearing, 1450 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8897.

MALVACEAE

Malva neglecta Wallr.

7, road and garden edges, 1000 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8699.

MORACEAE

**Ficus carica* L. subsp. *carica*

5, forest road edge, 1170 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8814. Mediterranean element.

**Morus alba* L.

15, garden, 1000 m, 10.7.2019, Kargioğlu 8937.

**Morus nigra* L.

15, garden, 1000 m, 10.7.2019, Kargioğlu 8938.

OLEACEAE

Jasminum fruticans L.

2, valley slopes, rocky places, 1330 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8315. Mediterranean element.

Ligustrum vulgare L.

12, forest road edges, 1400 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8514. Euro-Siberian element.

ONAGRACEAE

Epilobium dodonaei Vill.

2, stony places, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8675. Euro-Siberian element.

Epilobium hirsutum L.

2, stony places, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8682.

***Oenothera biennis* L.

7, garden edge, 890 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8685. (an invasive species)

ORCHIDACEAE

Cephalanthera epipactoides Fisch & C.A.Mey.

12, *Quercus vulcanica* forest clearing, 1700 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8900. E.Mediterranean element.

Cephalanthera rubra (L.) Rich.

4, *Pinus nigra*-*Cedrus libani* forest clearing, 1600 m, 06.07.2017, Kargioğlu 8374.

Epipactis helleborine (L.) Crantz subsp. *helleborine*

1, *Cistus laurifolius* clearing, 1550 m, 06.07.2017, Kargioğlu 8373.

Orchis mascula (L.) L. subsp. *pinetorum* (Boiss. & Kotschy) G.Camus

1, *Quercus vulcanica* forest clearing, 1600 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8854. E.Mediterranean element.

Orchis palustris Jacq.

2, streamsides, 1100 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8898.

Orchis pallens L.

3, rocky-stony places, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8899. Euro-Siberian element.

OROBANCHACEAE

Odontites verna Dumort.

2, rocky-stony slopes, 1370 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8645.

Pedicularis cadmea Boiss.

11, North slope, rocky-stony places, 2000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8328.

Endemic "LC", E. Mediterranean element.

Phelypaea coccinea (M. Bieb.) Poir.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* community clearing, 1400 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8465.

Irano-Turanian element.

PAEONIACEAE

Paeonia mascula (L.) Mill. subsp. *mascula*

2, stony places, 1200 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8292.

PAPAVERACEAE

Corydalis solida (L.) Clairv. subsp. *solida*

2, valley slopes, 1350 m, 25.04.2018, Kargioğlu 8407.

Fumaria officinalis L. subsp. *officinalis*

2, streamsides, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8319.

Glaucium leiocarpum Boiss.

2, rocky-stony places, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8875.

Papaver argemone L. subsp. *argemone*

2, streamsides, 1150 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8302.

Papaver dubium L. subsp. *dubium*

2, valley slopes, rocky-stony places, 26.04.2018, Kargioğlu 8455.

Papaver macrostomum Boiss. & A.Huet

2, valley slopes, stony places, 1220 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8309. Irano-Turanian element.

Papaver pilosum Sibth. & Sin. subsp. *sparsipilosum* (Boiss.) Kadereit

4, *Quercus vulcanica* forest clearing, 1700 m, 07.06.2017, Kargioğlu 8377. Endemic "LC".

Papaver rhoeas L.

2, valley slopes, steppe, 1210 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8285.

PLANTAGINACEAE

Digitalis ferruginea L. subsp. *ferruginea*

2, rocky-stony slopes, 1370 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8631. Euro-Siberian element.

***Digitalis lamarckii* Ivanina

5, forest road edge, 1170 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8592. Endemic "LC", Irano-Turanian element.

Globularia orientalis L.

12, *Quercus cerris* clearing, 1250 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8501. Irano-Turanian element.

Globularia trichosantha Fisch. & C.A. Mey. subsp. *trichosantha*

2, valley slopes, steppe, 1400 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8268. Irano-Turanian element.

Plantago holosteum Scop.

3, steppe, 2200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8963.

Mediterranean element.

Plantago lanceolata L.

2, streamsides, damp places, 1300 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8905.

Plantago major L. subsp. *intermedia* (Gilib.) Lange

2, streamsides, damp places, 1330 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8906.

Veronica bozakmanii M.A.Fisch.

2, streamsides, stony places, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8295. Irano-Turanian element.

Veronica chamaedrys L.

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8346. Euro-Siberian element.

Veronica pectinata L. var. *glandulosa* Riek ex M. A. Fisch. var. *pectinata*

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8298.

PLUMBAGINACEAE

Acantholimon acerosum (Willd.) Boiss. subsp. *acerosum* var. *acerosum*

2, valley slopes, stony places, 1470 m, 128.06.2018, Kargioğlu 8597. Irano-Turanian element.

Acantholimon puberulum Boiss. & Balansa subsp. *puberulum*

3, steppe, 2000 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8795.

Irano-Turanian element.

Plumbago europaea L.

7, roadsides, 1000 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8824. Euro-Siberian element.

POACEAE

Aegilops triuncialis L. subsp. *triuncialis*

5, rocky-stony places, 1170 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8577.

Aegilops cylindrica Host

5, rocky-stony places, 1170 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8908. Irano-Turanian element.

Brachypodium sylvaticum (Huds.) P. Beauv.

1, *Quercus vulcanica* clearing, 2000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8748. Euro-Siberian element.

Briza humilis M.Bieb.

5, stony places, 1200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8876.

Bromus sterilis L.

2, streamsides, 1230 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8971.

Bromus tectorum L.

2, streamsides, 1230 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8972.

Calamagrostis pseudophragmites (Haller) Koeler

2, streamsides, damp places, 1150 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8785.

Euro-Siberian element.

Dactylis glomerata L. subsp. *hispanica* (Roth) Nyman

12, *Quercus cerris* ormanı clearing, 1300 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8567.

Echinaria capitata (L.) Desf.

5, forest road edges, 1230 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8973.

Hordeum bulbosum L.

5, rocky-stony places, 1170 m, 16.06.2019, Kargioğlu 8735.

Melica ciliata L. subsp. *ciliata*

3, rocky places, 2000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8845.

Phleum exaratum Griseb. subsp. *exaratum*

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8355.

Phleum montanum K. Koch subsp. *serrulatum* (Boiss.) Doğan

1, *Quercus vulcanica* clearing, rocky places, 2000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8885.

E.Mediterranean element.

Poa bulbosa L.

2, rocky-stony slopes, 1300 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8628.

Stipa holosericea Trin.

2, rocky-stony slopes, 1300 m, 08.05.2016, Kargioğlu 8313. Irano-Turanian element.

Taeniatherum caput-medusae (L.) Nevski subsp. *crinitum* (Schreb.) Melderis

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8964. Irano-Turanian element.

POLYGALACEAE

Polygala anatolica Boiss. & Heldr.

4, *Pinus nigra* clearing, rocky, 1550 m, 07.06.2018, Kargioğlu 8509.

Polygala pruinosa Boiss. subsp. *pruinosa*

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1350 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8500.

POLYGONACEAE

Atraphaxis billardieri Jaub. & Spach. subsp. *billardieri*

3, rocky-stony, 2000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8955. Irano-Turanian element.

***Polygonum alpinum* All.

11, North slopes, rocky-stony places, 2200 m, 29.06.2019, Kargioğlu 8755.

Euro-Siberian element.

Polygonum cognatum Meissn.

7, garden, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8956.

Polygonum convolvulus L.

2, streamsides, 1330 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8692.

Rumex acetosella L.

2, streamsides, stony places, 1330 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8468.

Rumex crispus L.

15, garden, 1000 m, 24.05.2018, Kargioğlu 8432.

Rumex scutatus L.

5, rocky-stony slopes, 1170 m, 04.07.2019, Kargioğlu 8818.

PORTULACEAE

Portulaca oleracea L.

15, garden, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8946.

PRIMULACEAE

Anagallis arvensis L. var. *arvensis*

2, rocky-stony slopes, 1400 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8877.

Androsace maxima L.

2, valley slopes, stony places, 1300 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8273.

Cyclamen cilicium Boiss. & Heldr.

2, valley slopes, *Quercus infectoria* clearings, 1300 m, 02.11.2018, Kargioğlu 8697. Endemic"NT".

Primula acaulis (L.) L. subsp. *acaulis*

4, forest road edge, 1650 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8724. Euro-Siberian element.

RANUNCULACEAE

Adonis aestivalis L. subsp. *aestivalis*

7, garden edge, 1000 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8360.

Ceratocephalus falcatus (L.) Pers.

2, streamsides, stony places, 1230 m, 23.03.2017, Kargioğlu 8361.

Delphinium peregrinum L.

7, steppe, 1100 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8630.

Mediterranean element.

Eranthis hyemalis (L.) Salisb.

2, streamsides, stony places, 1300 m, 23.03.2017, Kargioğlu 8364.

Ranunculus arvensis L.

2, streamsides, 1280 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8265.

Ranunculus brutius Ten.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearing, 1450 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8608. Euro-Siberian element.

Ranunculus demissus DC. var. *major* Boiss.

4, *Pinus nigra-Cedrus libani* clearing, 26.04.2018, Kargioğlu 8458. Endemic"LC".

Ranunculus ficaria L. subsp. *ficariiformis* Rouy & Foucaud

2, streamsides, damp places, 1230, 25.04.2018, Kargioğlu 8430.

Ranunculus repens L.

2, streamsides, damp places, 1230, 30.05.2016, Kargioğlu 8340.

Ranunculus reuterianus Boiss.

4, forest road and its edges, 1700 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8339. Endemic"LC".

Ranunculus rumelicus Griseb.

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8264. Mediterranean element.

Thalictrum lucidum L.

6, forest road and its edges, 1450 m, 06.08.2018, Kargioğlu 8566.

RESEDACEAE

Reseda luteola L. subsp. *lutea*

5, forest road edges, 1170 m, 08.06.2018, Kargioğlu 8585.

RHAMNACEAE

Frangula dodonei Ard. subsp. *dodonei*

2, streamsides, 1350 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8639.

Rhamnus petiolaris Boiss. & Balansa

2, valley slopes, rocky, 1380 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8951. Endemic"LC".

Rhamnus thymifolia Bornm.

2, rocky-stony places, 1200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8878. Endemic"LC".

ROSACEAE

Agrimonia eupatoria L. subsp. *eupatoria*

5, rocky-stony slopes, 1180 m, 16.06.2019, Kargioğlu 8728.

Amelanchier parviflora Boiss. var. *parviflora*

12, forest road edges, 1250 m, 19.05.2019, Kargioğlu 8710. Endemic "LC", E.Mediterranean element.

**Amygdalus communis* L.

5, forest road edges, 1170 m, 16.06.2019, Kargioğlu 8733.

**Cerasus avium* (L.) Moench

7, garden, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8928.

Cerasus mahaleb (L.) Mill. var. *mahaleb*

5, forest road edge, 1170 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8930.

Cerasus prostrata (Labill.) Ser. var. *prostrata*

11, rocky Northern slopes, 2200 m, 29.06.2019, Kargioğlu 8777. Mediterranean element.

**Cerasus vulgaris* Mill.

7, garden, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8929.

Cotoneaster nummularius Fisch. & C.A.Mey.

2, rocky places, 1250 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8652.

Crataegus azarolus L. var. *azarolus*

7, garden edge, 890m, 10.07.2018, Kargioğlu 8919.

Crataegus monogyna Jacq. subsp. *monogyna*

2, valley slopes, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8673.

Crataegus orientalis Pall. ex M.Bieb. subsp. *orientalis*

2, valley slopes, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8670.

Geum urbanum L.

4, forest road edge, *Quercus vulcanica* clearing, 1700 m, 01.05.2016, Kargioğlu 8276.

Euro-Siberian element.

Malus sylvestris (L.) Mill. subsp. *orientalis* var. *orientalis*

12, forest road edges, 1200 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8642.

Mespilus germanica L.

2, streamsides, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8671. Euro-Siberian element.

Potentilla recta L.

2, valley slopes, *Cistus laurifolius* clearings, 1370 m, 17.05.2018, Kargioğlu 8499.

Potentilla reptans L.

2, streamsides, damp places, 1350 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8932.

Potentilla speciosa Willd.

1, rocky Northern slopes, 2200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8933.

Prunus divaricata Ledeb. subsp. *divaricata*

12, 1100 m, forest road edges, 01.08.2018, Kargioğlu 8615.

Prunus spinosa L.

5, rocky slopes, 1170 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8934. Euro-Siberian element.

Pyracantha coccinea M.Roem.

2, streamsides, 1320 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8935. Euro-Siberian element.

Pyrus elaeagnifolia Pall. subsp. *elaegnifolia*

12, forest road edges, 1250 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8936.

Rosa canina L.

12, *Q. cerris* forest clearing, 1250 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8886.

Rosa pulverulanta M.Bieb.

3, rocky-stony places, 2000 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8653.

Rubus canescens DC. var. *canescens*

7, roadside, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8887. Euro-Siberian element.

Sanguisorba minor L. subsp. *balearica* (Bourg. ex Nyman) Munoz Garm. & C.Navarro

2, valley slopes, stony places, 1330 m, 30.05.2016, Kargioğlu 8327.

Sorbus torminalis (L.) Crantz var. *torminalis*

2, streamsides, 1300 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8660.

Sorbus umbellata Fritsch

2, streamsides 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8677.

RUBIACEAE

Asperula lilaciflora Boiss. subsp. *phrygia* (Bornm.) Schönb.-Tem.

4, *Cistus laurifolius* community clearings, 1750 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8888. Endemic"LC".

Asperula nitida Sm. subsp. *hirtella* (Boiss.) Ehrend.

3, rocky-stony places, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8889.

Endemic"NT", E.Mediterranean (mountain) element.

Crucianella angustifolia L.

1, *Cistus laurifolius* community clearings, 1600 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8890. Mediterranean element.

Galium album Mill. subsp. *pyncotrichum* (H.Braun) Krendl

4, *Cistus laurifolius* community clearings, 1750 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8890. Euro-Siberian element.

Galium parschale Forssk.

4, steppe, 1600 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8891. E.Mediterranean (mountain) element.

Galium spurium L. subsp. *spurium*

2, streamsides, 1330 m, 28.06.2018, Kargioğlu 8595. Euro-Siberian element.

Galium verum L. subsp. *verum*

7, steppe, 1000 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8974. Euro-Siberian element.

SALICACEAE

Populus tremula L. subsp. *tremula*

2, streamsides and valley slopes, 1350 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8952.

Salix alba L. subsp. *alba*

2, streamsides, 1330 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8953. Euro-Siberian element.

Salix cinerea L. var. *cinerea*

2, streamsides and valley slopes, 1350 m, 02.08.2018, Kargioğlu 8654.

Euro-Siberian element.

SANTALACEAE

Thesium scabriflorum P.H.Davis

1, *Cistus laurifolius* community clearings, 1450 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8954. Endemic"VU", Irano-Turanian element.

Viscum album L. subsp. *album*

15, garden (on *Amygdalus communis*), 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8947.

SAPINDACEAE

Acer hyrcanum Fisch. & C.A.Mey. subsp. *sphaerocaryum* Yalt.

2, stony places, 1200 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8879. Endemic"VU", E.Mediterranean element.

In the sample I took on this date (02.08.2018), the wing and leaf sizes differ. In my example, the wing length is 2.5-3.2 cm, in Flora it is 2-2.3 cm; leaf is 7.7-8 cm in my example and 3.5-5.5 cm in flora.

Acer platanoides L.

2, valley interiors, 1350 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8688. Euro-Siberian element.

Acer tataricum L. subsp. *tataricum*
12, forest road edges, 1400 m, 07.06.2018,
Kargioğlu 8510.

SCROPHULARIACEAE

Verbascum cheiranthifolium Boiss. var. *heldreichii*
Boiss.

3, rocky-stony places, 1800 m, 30.07.2019, Kargioğlu
8975. Endemic "NT".

Verbascum flavidum (Boiss.) Freyn & Bornm.

4, forest road edge, 1600 m, 30.07.2019, Kargioğlu
8976. Euro-Siberian element.

Verbascum phrygium Bornm.

3, rocky-stony places, 1900 m, 10.07.2019, Kargioğlu
8847.

Endemic "NT", Irano-Turanian element.

Verbascum splendidum Boiss.

12, *Quercus cerris* clearing, 1300 m 30.07.2019,
Kargioğlu 8977. E. Mediterranean element.

SOLANACEAE

Hyoscyamus niger L.

12, forest road edge, 1350 m, 17.05.2018, Kargioğlu
8493.

Solanum americanum Mill.

5, garden, 1000 m, 10.07.2019, Kargioğlu 8884.

TAMARICACEAE

Tamarix parviflora DC.

2, streamsides, 1330 m, 15.09.2018, Kargioğlu 8674.
Mediterranean element.

THYMELAEACEAE

Daphne oleoides Schreb. subsp. *oleoides*

3, rocky places, 2000 m, 01.08.2018, Kargioğlu 8610.

ULMACEAE

Ulmus glabra Huds.

2, valley slopes, 1370 m, 15.09.2018, Kargioğlu
8669. Euro-Siberian element.

VERBENACEAE

Verbena officinalis L. var. *officinalis*

5, rocky-stony North slopes, 1170 m, 16.06.2019,
Kargioğlu 8731.

VIOLACEAE

Viola odorata L.

12, *Quercus cerris* clearings, 1400 m, 04.04.2014,
Kargioğlu 7778.

Viola sieheana W. Becker

2, valley slopes, rocky-stony slopes, 1300 m,
06.05.2013, Kargioğlu 7682.

XANTHORRHOEACEAE

Asphodeline taurica (Pall.) Endl.

11, rocky North slopes, 2300 m, 29.06.2019,
Kargioğlu 8779. E.Mediterranean element.

ZYGOPHYLLACEAE

Tribulus terrestris L.

15, uncultivated farmland and roadsides, 1000 m,
30.07.2019, Kargioğlu 8968.

Zygophyllum fabago L.

15, steppe, 1000 m, 30.07.2019, Kargioğlu 8969.
Irano-Turanian element.

4. Discussion and Conclusion

As a result of this study, 270 genera belonging to 77 families and 458 taxa belonging to these genera were determined. Of the 458 taxa, 6 taxa belong to Pteridophyta, 452 taxa belong to Magnoliophyta, 9 of these 452 taxa belong to Pinophytina and 443 belong to Magnoliphytina.

In the distribution of 458 taxa identified in the research area according to phytogeographic regions; It was found that the Mediterranean flora region was represented by 67 taxa (14.62 %), the Euro-Siberian region was represented by 50 taxa (10.98 %) and the Irano-Turanian flora region was represented by 48 taxa (10.48 %). The phytogeographic distribution of the remaining 294 taxa could not be determined. 58 of the 458 taxa determined are endemic and the endemism rate is 12,44%.

In the study area, Asteraceae (54), Fabaceae (35), Brassicaceae (33), Lamiaceae (32), Rosaceae (27), Poaceae (16), Caryophyllaceae (15), Apiaceae (15), Ranunculaceae (12) and Boraginaceae (13) were determined as the richest families in terms of species (Table 2). In the study area, *Astragalus* (8),

Alyssum (7), *Ranunculus* (7), *Hypericum* (7), *Silene* (6), *Centaurea* (4), *Verbascum* (4), *Achillea* (3) and *Minuartia* (2) contain the most species were determined as genera (Table 3).

Considering the comparison of the families containing the most taxa in the floristic studies carried out in the research area and nearby regions in the table 2. below, it is seen that the Fabaceae family is in the first place in Barla Mountain and Ahırdağı, on the other hand, Deresinek Basin (Sultan Mountains), Doğanhisar (Sultan Mountains), The Chief Commander Historic National Park, Akdağ, Maymun Mountains, Kumalar Mountains and Emir Mountains, we see that the Asteraceae family ranks first. Asteraceae and Fabaceae are the first two families in the flora of Türkiye. The research area shows the most similarity with the flora studies carried out in Doğanhisar and Emir Mountains, which are closer (Ocakverdi 1984, Ekim et al. 1985, Bekat 1987, Gemici 1990, Aytaç and Vural 1990, 1991, Kargioğlu 2003, Akçiçek 2003, Köse and Ocak 2004).

When we look at the comparison of the genera with the most taxa in the floristic studies carried out in the research area and the nearby region, we see that the genus *Astragalus* is in the first place in all studies except the Monkey Mountains (Ocakverdi 1984, Ekim et al. 1985, Bekat 1987, Gemici 1990, Aytaç and Vural 1990, 1991, Kargioğlu). 2003, Akçiçek 2003, Köse and Ocak 2004).

This study of the flora of Deresinek Basin made a significant contribution to the flora of Afyonkarahisar. Newly added taxa to Afyonkarahisar flora list and endemic species list are; *Alyssum lepidotum* Boiss. (Endemic), *Aster alpinus* L., *Digitalis lamarckii* Ivanina (Endemic), *Hypericum montbretii* Spach, *Muscari discolor* Boiss. & Hausskn. ex Boiss. (Endemic), *Oenothera biennis* L., *Polygonum alpinum* All., *Sideritis phrygia* Bornm. (Endemic), *Symphytum orientale* L.

IUCN Red Data Book categories and plants in these categories identified in the Deresinek Basin are shown in Table 4 (Ekim et al. 2000, IUCN 2012).

Table 2. Comparison of the families with the most taxa according to the results of the floristic studies carried out in the research area and the nearby region.

Families	Deresinek Basin	Doğanhisar	The Chief Commander Historic National Park	Barla Mountain	Akdağ	Ahırdağı	Maymun Mountains	Kumalar Mountain	Emir Mountains North
Total Taxa Number	458	461	667	776	1058	603	481	898	495
Asteraceae	54	55	89	87	136	65	81	104	53
Fabaceae	35	48	81	109	105	77	41	77	51
Brassicaceae	33	24	29	48	67	34	26	50	36
Apiaceae	15	17	26	34	44	19	17	36	19
Lamiaceae	32	35	45	56	61	50	41	71	44
Caryophyllaceae	15	27	41	43	52	31	12	42	30
Boraginaceae	13	11	20	25	24	18	17	33	17
Rosaceae	27	14	30	22	38	21	14	42	17
Poaceae	16	45	47	43	62	33	20	89	38

Table 3. Comparison of the genera with the most taxa according to the results of the floristic studies carried out in the research area and the nearby region.

Genus	Deresinek Basin	Doğanhisar	The Chief Commander Historic National Park	Barla Mountain	Akdağ	Ahırdağı	Maymun Mountains	Kumalar Mountain	Emir Mountains North
<i>Astragalus</i>	8	10	21	19	18	16	12	17	12
<i>Centaurea</i>	4	9	8	12	15	8	17	8	7
<i>Trifolium</i>	3	1	15	12	22	12	12	10	6
<i>Silene</i>	6	4	11	12	13	8	15	15	10
<i>Alyssum</i>	7	2	8	10	10	7	12	7	6
<i>Ranunculus</i>	7	5	11	10	16	11	14	11	7
<i>Minuartia</i>	2	-	6	6	9	6	5	6	4
<i>Hypericum</i>	7	-	7	6	12	6	4	5	3
<i>Salvia</i>	4	-	6	9	8	5	9	13	8

Table 4. IUCN categories of endemic plants determined in the Deresinek Basin.

Species	IUCN Categories
<i>Papaver pilosum</i> subsp. <i>sparsipilosum</i>	"LC"
<i>Bellevalia tauri</i>	"LC"
<i>Muscari discolor</i>	"NT"
<i>Achillea teretifolia</i>	"LC"
<i>Carduus olympicus</i> subsp. <i>hypoleucus</i>	"LC"
<i>Centaurea kotschyi</i>	"LC"
<i>Cyanus reuterianus</i>	"LC"
<i>Inula anatolica</i>	"LC"
<i>Lactuca variabilis</i>	"LC"
<i>Onopordum anatolicum</i>	"LC"
<i>Onosma armena</i>	"LC"
<i>Alyssum lepidotum</i>	"LC"
<i>Aubrieta pinardii</i>	"LC"
<i>Erysimum kotschyianum</i>	"LC"
<i>Asyneuma compactum</i> var. <i>compactum</i>	"NT"
<i>Asyneuma limonifolium</i> subsp. <i>pestalozzae</i>	"LC"
<i>Asyneuma linifolium</i> subsp. <i>linifolium</i>	"EN"
<i>Campanula ajugifolia</i>	"LC"
<i>Pterocephalus pinardii</i>	"LC"
<i>Minuartia leucocephala</i>	"LC"
<i>Helianthemum nummularium</i> subsp. <i>lycaonicum</i>	"LC"
<i>Carex coriogyne</i>	"LC"
<i>Euphorbia anacampseros</i> var. <i>anacampseros</i>	"LC"
<i>Astragalus campylosema</i> subsp. <i>campylosema</i>	"LC"
<i>Astragalus mesogitanus</i>	"LC"
<i>Astragalus stereocalyx</i>	"NT"
<i>Astragalus vulnerariae</i>	"LC"
<i>Colutea melanocalyx</i> subsp. <i>melanocalyx</i>	"EN"
<i>Genista burdurensis</i>	"NT"
<i>Quercus vulcanica</i>	"NT"
<i>Hypericum aviculariifolium</i>	"LC"
<i>Hypericum origanifolium</i> var. <i>depilatum</i>	"LC"
<i>Iris kerneriana</i>	"LC"
<i>Iris schachtii</i>	"LC"
<i>Marrubium astracanicum</i> subsp. <i>macrodon</i>	"LC"
<i>Marrubium lutescens</i> subsp. <i>lutescens</i>	"LC"
<i>Micromeria cristata</i> subsp. <i>phrygia</i>	"LC"
<i>Origanum sipyleum</i>	"LC"
<i>Phlomis nissolii</i>	"LC"
<i>Salvia cadmica</i> var. <i>cadmica</i>	"LC"
<i>Sideritis phrygia</i>	"NT"
<i>Thymus leucostomus</i>	"NT"
<i>Linum cariense</i>	"LC"
<i>Linum hirsutum</i> subsp. <i>pseudoanatolicum</i>	"LC"

<i>Pedicularis cadmea</i>	"LC"
<i>Digitalis lamarckii</i>	"LC"
<i>Cyclamen cilicium</i>	"NT"
<i>Ranunculus demissus</i> var. <i>major</i>	"LC"
<i>Ranunculus reuterianus</i>	"LC"
<i>Rhamnus petiolaris</i>	"LC"
<i>Rhamnus thymifolia</i>	"LC"
<i>Amelanchier parviflora</i> var. <i>parviflora</i>	"LC"
<i>Asperula lilaciflora</i> subsp. <i>phrygia</i>	"LC"
<i>Asperula nitida</i> subsp. <i>hirtella</i>	"NT"
<i>Thesium scabriflorum</i>	"VU"
<i>Acer hyrcanum</i> subsp. <i>sphaerocaryum</i>	"VU"
<i>Verbascum cheiranthifolium</i> var. <i>heldreichii</i>	"NT"
<i>Verbascum phrygium</i>	"NT"

With this research, the flora of the Deresinek Valley between the Dort Stream and the Eber Stream in the North of the Sultan Mountains was determined, and as a result, 9 new taxa were added to the flora of Afyonkarahisar. Therefore, this study contributed to the flora and biological diversity of Afyonkarahisar, and also Illustrated flora of Türkiye.

5. References

- Akçiçek, E., 2003. Flora of Kumalar Mountain (Afyon). *Turkish Journal of Botany*, **27**, 257-287.
- Atalay, İ., 1977. Sultan Dağları ile Aksehir ve Eber Gölleri Havzalarının Strüktürel, Jeomorfolojik ve Toprak Erozyonu Etüdü, Atatürk Üniversitesi Yayınları, No.500, Erzurum.
- Aytaç, Z. ve Vural, M., 1990. Maymun ve Beşparmak Dağları' nin (Denizli-Afyon) Florası I" *J. Biol. Fac. Sci. Art Gazi Univ.*, **1**, 187-230.
- Aytaç, Z. ve Vural, M., 1991. Maymun ve Beşparmak Dağlarının (Denizli-Afyonkarahisar) Florası I-II. *J.Biol.Fac.Sci.Arts. Gazi University*, **2**, 3-55.
- Baytop, A. ve Dökmeci, G., 1978. A Contribution to the Flora of Sultandağları. *İst.Ecz.Fak.Mec.***14**, 144.
- Baytop, A., 2003. "Türkiye'de Botanik Tarihi Araştırmaları". Tübitak, Akademik Dizi, Ankara, **430**, 1-120.
- Bekat, L., 1987. Barla Dağı'nın (Eğirdir) Flora ve Vejetasyonu. TUBİTAK, **TBAG-570** Nolu Proje.
- Boissier, E., 1867,1888. "Flora Orientalis". Geneve et Basel, Geneve, **1-6**, 1-350.
- Çakırer, G., 1984., Sultandağları Florasına Ek Kayıtlar. *İst.Ecz.Fak.Mec.***20**, 67-69.
- Davis, P.H. (eds); 1965-1985. Flora of Türkiye and the East Aegean Islands. **v: 1-9**, Edinburgh University, Edinburgh, 1-600.
- Davis, P. H, Mill, R.R. and Tan, K., 1988. Flora of Türkiye and the East Aegean Islands. **v: 10**, Edinburgh University, Edinburgh, 1-590.
- Ekim, T., İlarıslan, R., Malyer, H. ve Vural, M., 1985. Afyon Bafıkomutan Tarihi Milli Parkı Florası. *Turkish Journal of Botany*, **A2 9**, 215-247.
- Ekim, T., Koyuncu, M., Vural, M., Duman, H., Aytaç, Z. ve Adıgüzel, N., 2000. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı (Red Data Book of Turkish Plants). *Türkiye Tabiatını Koruma Derneği ve Van 100. Yıl Üniversitesi*, Ankara, 1-149.
- Gemici, Y., 1990. La Flore De La Montagne D'Akdag (Afyonkarahisar-Denizli) I-II. *Journal of Faculty of Science Ege University*, Series B **12 (1)**, 1-29.
- Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., and Başer KHC (eds) 2000. Flora of Türkiye and the East Aegean Islands. **v: 11**, Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M. ve Babaç, M.T., (Edlr.), 2012. Türkiye Bitkiler Listesi (Damarlı Bitkiler). *Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını*. İstanbul.
- IUCN, 2012. IUCN Red List Categories and Criteria: Version 3.1. Second edition. IUCN, Gland, Switzerland and Cambridge, UK, 32 pp.

Karamanoğlu, K., 1976. "Türkiye Bitkileri I". *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları*, Sayı **32**, Ankara, 83-89.

Kargioğlu, M., 2003. "The Flora of Ağırdağı (Afyonkarahisar) and its Environs". *Turkish Journal of Botany* **27**, 357-381.

Köse, B.Y. and Ocağ, A. 2004. (Emir Dağları Kuzey Yarısı Florası, *Turkish Journal of Botany* **28**, 369-390.

Ocağverdi, H., 1984. Sultandağları-Doğanhisar Bölgesinin (Konya) Florası. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi* **3**, 161-204.

Özhatay, N., Kültür, ř. and Gürdal, B., 2013. Check-List of Additional Taxa to The Supplement Flora of

Türkiye VI. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, **43(1)**, 33-82.

Özhatay, N., Kültür, ř. and Gürdal, B., 2015. Check-List of Additional Taxa to The Supplement Flora of Türkiye VII. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, **45(1)**, 61-86.

Özhatay, N., Kültür, ř. and Gürdal, B., 2017. Check-List of Additional Taxa to The Supplement Flora of Türkiye VIII. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, **47(1)**, 31-46.

Özhatay, N., Kültür, ř. and Gürdal, B., 2019. Check-List of Additional Taxa to The Supplement Flora of Türkiye IX. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, **49(2)**, 105-120.

Laktik Asit Bakterilerinin (LAB) *Citrobacter* spp. İzolatlarına Karşı Antimikrobiyal ve Antibiyofilm Aktivitelerinin Değerlendirilmesi

Safiye Elif KORCAN¹, Sevim Feyza ERDOĞMUŞ^{2*}, Mine ERİK³, Arzu ÜNAL⁴, Beytullah KENAR⁵

¹Uşak Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Uşak.

²Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Afyonkarahisar.

³Uşak Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Uşak.

⁴Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Iğdır.

⁵Afyon Kocatepe Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Bölümü, Afyonkarahisar.

Sorumlu yazar e-posta*: feyza.erdogmus@afsu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4319-7558>

elif.korcan@usak.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7875-5516>

mine.erik@hotmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4703-5131>

arzuunal@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4427-3169>

bkenar@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6573-680X>

Geliş Tarihi: 26.07.2022

Kabul Tarihi: 25.01.2023

Öz

Bu çalışmanın amacı; *Citrobacter* izolatlarına karşı laktik asit bakterilerinin antimikrobiyal ve antibiyofilm aktivitelerini belirlemektir. Bu çalışmada kullanılan *Citrobacter* izolatları (C1, C2, C3) BD Phoenix™ otomasyon sistemi ile *Citrobacter braakii* olarak tanımlanmıştır. Biyofilm oluşumu Kongo kırmızılı agar ve mikrotitrasyon plak metodu kullanılarak incelenmiştir. Antibiyogram test sonuçlarına göre, tüm izolatlar amfisilin ve amoksisilin-klavulanata karşı dirençli bulunmuştur. Antimikrobiyal aktivite test sonuçları laktik asit bakterilerinden elde edilen ekstraktların (*Lactococcus lactis* (L1), *Lactobacillus fermentum* (L2), *Enterococcus faecalis* (L3), *Lactobacillus casei* (L4), *Lactobacillus plantarum* (L5), *Enterococcus faecium* (L6), *Lactobacillus curvatus* (L7), *Enterococcus durans* (L8) *Lactococcus garviae* (L9), *Enterococcus faecalis* (L10)) *Citrobacter braakii* üzerinde antimikrobiyal ve antibiyofilm etkinliğinin olduğu saptanmıştır. En yüksek antimikrobiyal etki C2 izolatı üzerinde ve en düşük etki C3 izolatı üzerinde belirlenmiştir. Antibiyofilm test sonuçlarına göre L1, L2, L4, L6, L7, L8 ekstraktlarının en yüksek dozlarının tüm *Citrobacter* izolatlarında biyofilm oluşumunu engellendiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler

Antibiyobiyotik direnci;
Biyofilm; *Citrobacter*
spp; Laktik asit
bakterileri.

Evaluation of Antimicrobial and Antibiofilm Activities of Lactic Acid Bacteria (LAB) Against *Citrobacter* spp. Isolates

Abstract

The aim of this research was to evaluate the antimicrobial and antibiofilm effects of LABs against *Citrobacter* isolates. In this study, *Citrobacter* isolates (C1, C2, C3) which were identified as *Citrobacter braakii* with the BD Phoenix™ automation system. Biofilm formation investigated by Congo red agar method and microtiter plate method. According to antibiogram test results, all isolates was resistance to ampicillin, amoxicillin-clavulanate. Antimicrobial activity test results revealed that extracts of LABs (*Lactococcus lactis* (L1), *Lactobacillus fermentum* (L2), *Enterococcus faecalis* (L3), *Lactobacillus casei* (L4), *Lactobacillus plantarum* (L5), *Enterococcus faecium* (L6), *Lactobacillus curvatus* (L7), *Enterococcus durans* (L8) *Lactococcus garviae* (L9), *Enterococcus faecalis* (L10)) extracts have an antimicrobial effect on *Citrobacter braakii*. The highest antimicrobial effect determined on C2 isolate and the lowest effect determined on C3. According to antibiofilm test results, it was observed that high doses of L1, L2, L4, L6, L7, L8 extracts inhibited biofilm formation in all *Citrobacter* isolates.

Keywords

Antibiotic resistance,
Biyofilm; *Citrobacter*
spp; Lactic acid
bacteria.

1. Giriş

Biyofilm, yüzeye yapışarak üretmiş oldukları polimer yapısında jelimsi bir tabaka içerisinde yaşayan mikroorganizmaların meydana getirdiği topluluktur. Bu tabaka sayesinde mikroorganizmalar kendilerini çevresel şartlara karşı korurlar. Bazı mikroorganizmalar biyofilm oluşturarak antibiyotiklere karşı direnç gösterirler, bu duruma bağlı olarak enfeksiyonların tedavi edilmesi giderek zorlaşır (Percival vd. 2015). Bakterilerin ekzopolisakkarit matrisi içinde kümelenmiş bir biçimde yer alması onların bağışıklık sistemi tarafından fark edilmemelerini sağlar ve fagositoz ile yok edilmeleri zorlaşır. Araştırmalar, biyofilm üretebilen bakterilerin planktonik formlarına göre 100-10000 kat daha fazla antibiyotiklere karşı dirençli olduklarını göstermiştir. Bu bakteriler biyofilm tabakası içinde ayrıldıklarında tekrar antibiyotiklere karşı duyarlı hale geçebilirler (Donlan ve Costerton 2002, Szczuka ve Kaznowski 2014). Bakterilerde biyofilm oluşumu antibiyotik direncine sebep olarak hastalıkların tedavisini zorlaştırır ve araştırmacılar her yıl yeni antibiyotikler keşfetmek zorunda kalır. Bu durum ilaç sektöründe ekonomik kayıpların artmasına sebep olur (Costerton 1999). Ayrıca, mikroorganizmalar tarafından oluşturulan biyofilmler gıda endüstrisinde de gıdaların bozulması, ekonomik kayıpların oluşması, gıdaların raf ömürlerinin kısılması, gıda kaynaklı hastalıkların artması gibi ciddi problemlere sebep olur (Gün ve Ekinci 2009, Syne vd. 2013, Corcoran vd. 2014, Di Ciccio vd. 2015).

Laktik asit bakterileri (LAB) gıdalardaki başlıca probiyotiklerdir. Bunların çoğu genel olarak güvenli (GRAS) statüsünde yer alan mikroorganizmalardır. LAB'lar pek çok organik asit, diasetil, aseton, hidrojen peroksit gibi antimikrobiyal bileşikler, peptidler ve bakteriyosin üretirler (Magnusson ve Schnürer 2001, Dinçer vd. 2010, Bayram ve Yıldırım 2016, Erdoğan ve Korcan 2017). LAB'lar tarafından üretilen bakteriyosinler sağlık ve gıda sektöründe alternatif antimikrobiyal ajanlar olarak görülmektedir. *Citrobacter* spp. Enterobacteriaceae familyasının üyesidir (Nada vd. 2004, Bae vd. 2010). Bu türler idrar ve solunum yolu sistemi

enfeksiyonları gibi çeşitli hastalıklara sebep olur. Ayrıca *Citrobacter* türleri yiyecek ve su yoluyla bulaşan gıda kaynaklı enfeksiyonların da başlıca nedenlerindedir (Doran 1999).

Bu çalışmanın amacı; LAB'ların hayvansal orijinli *Citrobacter* spp. izolatlarına karşı antimikrobiyal ve antibiyofilm etkilerini belirlemektir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma kapsamında kullanılan mikroorganizmalar

Bu çalışma kapsamında kullanılan LAB izolatları daha önce tamamlanan bir proje kapsamında; fermente et ürünlerinden izole edilerek 16S rRNA sekans analizi ile tanımlanmıştır. *Lactococcus lactis* (L1), *Lactobacillus fermentum* (L2), *Enterococcus faecalis* (L3), *Lactobacillus casei* (L4), *Lactobacillus plantarum* (L5), *Enterococcus faecium* (L6), *Lactobacillus curvatus* (L7), *Enterococcus durans* (L8) *Lactococcus garviae* (L9), *Enterococcus faecalis* (L10) olarak tanımlanmıştır (Proje No: AKU-BAP 17. MYO. 07). Hayvansal orijinli *Citrobacter* izolatları ise Afyon Kocatepe Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Mikrobiyoloji Anabilim Dalı kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Biyofilm çalışmalarında pozitif kontrol olarak kullanılan *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 11778 suşu ticari olarak satın alınmıştır.

2.2. *Citrobacter* izolatlarının antibiyogram testi

Citrobacter izolatları (C1, C2, C3) BDPPhoenix™ otomasyon sistemi kullanılarak tanımlanmış ve antibiyogram testi yapılmıştır.

2.3. Biyofilm oluşumunun değerlendirilmesi

Citrobacter izolatlarının biyofilm oluşturma yeteneklerini belirleyebilmek için Kongo kırmızılı agar ve mikrotitrasyon plak yöntemi kullanılmıştır. İzolatlar Kongo kırmızı agarlı (beyin-kalp infüzyon broth 37 g /L, sukroz 50 g /L, kongo kırmızısı 0,8 g /L ve agar 10 g /L) besiyerine ekilerek 37 °C'de, 24 saat inkübe edilmiştir (Percival vd. 2015). Kuru, kırmızı, siyah, düzgün ve şeffaf koloniler biyofilm pozitif

olarak değerlendirilirken pembemsi, düz ve merkezi koyu koloniler biyofilm negatif olarak değerlendirilmiştir (Donlan ve Costerton 2002).

Ayrıca, *Citrobacter* izolatları mikrotitrasyon plak yöntemi için Nutrient Broth (NB) besiyerinde 37 °C'de, 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon periyodundan sonra, her bir sıvı kültürden 50 µL alınarak 96-kuyucuklu plakaya aktarıldı ve yeniden 37°C, 24 saat inkübe edilmiştir. Ardından sıvı besiyeri kuyucuklardan uzaklaştırılmış ve kuyucuklar üç kez distile su ile yıkanmıştır. 150 µL kristal viyole solüsyonu (%0.5 (v / v)) kuyucuklara eklenmiş ve oda ısısında 45 dakika bekletilmiştir. Daha sonra kuyucuklar tekrar distile su ile yıkanmış ve ardından 150 µL etanol: asetik asit (95: 5) her bir kuyucuğa eklenerek 10 dakika bekletilmiştir. Kuyucuktan 100 µL alınarak yeni bir kuyucuğa aktarılmış ve absorbans değerleri 570 nm'de spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir (Thermo Multiskan Go). *P. aeruginosa* ATCC 11778 suşu pozitif kontrol olarak ve mikroorganizma ekilmeyen besiyeri ise negatif kontrol olarak kullanılmıştır. Tüm çalışmalar üç kez tekrar edilmiştir (Mah ve O'Toole 2001).

2.4. *Citrobacter spp*'nin hareketlilik (kayma, yüzme ve titreme) testleri

Titreme (twitching) testi Rashid ve Kornberg (2000)'in yöntemi kullanılarak, kayma (swarming) ve yüzme (swimming) testleri ise Deziel vd. (2001)'in yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Tüm testler üç kez tekrarlanmıştır. *P. aeruginosa* ATCC 11778 pozitif kontrol olarak ve mikroorganizma ekilmeyen besiyeri ise negatif kontrol olarak kullanılmıştır.

2.5. LAB'ların ekzopolisakkarit (EPS) üretiminin değerlendirilmesi

LAB'ların EPS üretimi Marshall ve Rawson (1999)'a göre yapılmıştır. Tüm çalışmalar üç kez tekrarlanmıştır. LAB izolatları NB besiyerinde 37°C, 24 saat inkübe edilmiştir. Daha sonra izolatlar 0.5 McFarland bulanıklığına getirilmiştir (yaklaşık 1- 4 x10⁸ kob/mL) ve 5 mL NB besiyerine ekilerek 37°C, 24 saat inkübe edilmiştir. Daha sonra her bir kültürden 1 mL endorf tüplere aktarılmış ve

100°C'de, 10-15 dakika su banyosunda bekletilmiştir. %85 trikloroasetik asit (TCA) %0.17 oranında eklenmiş ve oda ısısında soğutulmuştur, 14000 rpm'de 20 dakika santrifüjlenmiştir. Süpernatant yeni bir endorf tüpüne alınarak eşit oranda etanol eklenmiştir ve 14000 rpm'de 20 dakika santrifüjleme işlemi yapılmıştır. Süpernatant kısım dökülüp tekrar etanol ilave edilmiştir ve 14000 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiş; ardından fenol sülfürik asit yöntemi uygulanmıştır. Peletler 100 µL steril saf suda çözülürerek üzerine 50 µL saf fenol eklenmiştir. Ardından 500 µL sülfürik asit eklenmiş vortekslenerek 37°C'de 20 dakika bekletilmiştir. Örneklerin 490 nm dalga boyunda spektrofotometrede absorbansları ölçülmüştür. Sonuçlar glukoz standart eğrisine göre değerlendirilmiştir.

2.6. LAB'ların antimikrobiyal etkinliğinin değerlendirilmesi

LAB izolatları Man Rogasa Sharp (MRS) broth besiyerinde 37°C'de, 24 saat inkübe edilmiştir. Ardından 8000 rpm'de 10 dakika (+4°C) santrifüjlenmiştir. Elde edilen supernatantlar 0.2 µm por çapında membran filtreden geçirildikten sonra filtratlar antimikrobiyal etkinliğini belirlenmek için agar kuyu difüzyon ve disk difüzyon yöntemlerinde kullanılmıştır (Schillinger ve Luke 1989, Pringsulaka vd. 2002). *Citrobacter* izolatları 0.5 McFarland bulanıklığına getirilmiş bakteriyel süspansiyonlar steril bir swab ile NA besiyerine ekilmiştir. Besiyerine kuyucukların açılması için 6 mm çapında steril agar delici kullanılmıştır. LAB kültür filtratından 100 µL kuyucuklara aktarılmıştır. Agar disk difüzyon yönteminde Mueller Hilton Agar (MHA) kullanılmıştır. Boş antibiyotik disklere 15 µL LAB kültür filtratlarından emdirilmiştir. Petriler 37°C, 24 saat boyunca inkübe edilmiş ve oluşan zon çapları ölçülerek değerlendirme yapılmıştır. 10 µg amikasin pozitif kontrol ve mikroorganizma ekilmeyen besiyeri ise negatif kontrol olarak kullanılmıştır. Tüm denemeler üçer kez tekrarlanmıştır.

2.7 LAB'ların antibiyofilm etkinliğinin belirlenmesi

LAB'ların antibiyofilm etkinliğini belirleyebilmek için Thenmozhi vd. (2009) yöntemi kullanılmıştır (Gomes vd. 2019). LAB'lar MRS besiyerinde 37 °C'de 48 saat inkübe edilmiştir ve 4000 rpm'de santrifüjlenerek membran filtreden geçirilmiştir. Hücre bulunmayan süpernatant iki kez aynı miktar etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. *Citrobacter* izolatları 37°C'de 24 saat inkübe edilmiş; ardından LAB ekstraktları patojen kültüre eklenerek 37°C'de 24 saat tekrar inkübe edilmiştir. İnkübasyon periyodundan sonra sıvı besiyeri uzaklaştırılmış ve kuyucuklar üç kez distile su ile yıkanmıştır. % 0.5 kristal viyole solüsyonu kuyucuklara dağıtılmış ve oda sıcaklığında 45 dakika inkübe edilmiş ardından 570 nm'de absorbans ölçümü yapılmıştır (Thermo Multiskan Go) (Donlan ve Costerton 2002, Mah and O'Toole 2001). Tüm çalışmalar üç kez tekrarlanmıştır. % inhibisyon değerinin hesaplanması için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$[1 - (\text{Örnek } A_{570} / \text{Kontrol } A_{570})] \times 100.$$

3. Bulgular

Citrobacter izolatları (C1, C2, C3) BDPhoenix™ otomasyon sistemi ile *Citrobacter braakii* olarak tanımlanmış ve antibiyogram sonuçları Çizelge 1'de gösterilmiştir. Antibiyogram test sonuçlarına göre tüm izolatlar ampisilin ve amoksisilin-klavulanat antibiyotiklerine karşı dirençli bulunmuştur. En yüksek

antibiyotik direnci C2 izolatında saptanmıştır. Bu izolat, amoksisilin-klavulanat, ampisilin, sefepim, seftriakson, sefuroksim, ertapenem antibiyotiklerine dirençli, gentamisin, imipenem, meropenem, netilmisin, piperasilin, piperosilin-tazobaktam, tigesiklin, trimetoprim-sülfametaksazol, amikasin, aztreonom, seftazidim, siprofloksasin antibiyotiklerine karşı duyarlılık göstermiştir.

Citrobacter braakii izolatlarının hepsinin biyofilm oluşturabildikleri kongo kırmızı agar ve mikrotitrasyon plak yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir (Çizelge 2). Kritik optik yoğunluk (dansite) değerine göre (ODc) biyofilm oluşumu belirlenmiştir. Biyofilm oluşturmayanlar [(-), OD ≤ ODc], düşük seviyede biyofilm oluşturanlar [(+), ODc < OD ≤ 2 x ODc], orta derecede biyofilm oluşturanlar [(++), 2 x ODc < OD ≤ 4 x ODc], güçlü biyofilm oluşturanlar [(+++), OD > 4 x ODc] olarak değerlendirilmiştir (Gomes vd. 2009). C1 ve C3 izolatları güçlü biyofilm oluşturan olarak ve C2 izolatı orta derecede biyofilm oluşturan izolat olarak değerlendirilmiştir. Hareketlilik test sonuçları tüm *Citrobacter* izolatlarının yüzebildiğini, kayabildiğini ve titreme hareketi yapabildiğini göstermiştir (Çizelge 2).

Çizelge 1. *Citrobacter* izolatlarının antibiyogram testi sonuçları

Antibiyotikler	Test Mikroorganizmaları					
	C 1		C2		C3	
	MİK		MİK		MİK	
Amikasin	<=4	S	<=4	S	<=4	S
Amoksisilin-klavulanat	>32/2	R	>32/2	R	>32/2	R
Ampisilin	>8	R	>8	R	>8	R
Aztreonom	<=1	S	<=1	S	<=1	S
Sefepim	<=1	S	>8	R	<=1	S
Seftazidim	<=0.5	S	<=0.5	S	<=0.5	S
Seftriakson	<=0.5	S	>4	R	<=0.5	S
Sefuroksim	4	S	4	R	4	S
Siprofloksasin	<=0.125	S	<=0.125	S	<=0.125	S
Kolistin	<=1	S	<=1	S	<=1	X
Ertapenem	<=0.25	S	>1	R	<=0.25	S
Gentamisin	<=1	S	<=1	S	<=1	S
İmipenem	1	S	2	S	1	S
Meropenem	<=0.125	S	0.5	S	<=0.125	S
Netilmisin	1	S	2	S	1	S
Piperasilin	<=4	S	<=4	S	<=4	S
Piperasilin- tazobaktam	<=4/4	S	<=4/4	S	<=4/4	S
Tigesiklin	1	S	1	S	1	S
Trimetoprim-sülfametaksazol	<=1/19	S	<=1/19	S	<=1/19	S

MİK (Minimum inhibisyon konsantrasyonu; S (duyarlı), I (ılımlı), R (dirençli).

Çizelge 2. *Citrobacter* izolatlarının hareketlilik ve biyofilm oluşumu testi sonuçları

Test Mikroorganizmaları	Hareket (mm)			Biyofilm Oluşumu	
	Kayma	Yüzme	Titreme	OD±SS	
C1	6	8	10	0,818 (±0,52)	+++
C2	9	7	9	0,681(±0,35)	++
C3	13	8	11	1,068 (±0,58)	+++
PK	9	8	10	1,285 (±0,12)	+++
NK	-	-	-	0,204 (±0,22)	-

NK: Negatif kontrol, PK: Pozitif kontrol, OD: Optik dansite; SS: Standard sapma; (+) düşük biyofilm oluşumu, (++) orta derecede biyofilm oluşumu, (+++) güçlü biyofilm oluşumu, (-) biyofilm oluşumu yok

LAB izolatlarının EPS üretim miktarları Çizelge 3'te gösterilmiştir. En yüksek EPS üretimi L3 izolatında 42.32 ± 2.15 mg/mL ve en düşük EPS üretimi ise L7 izolatında 3.85 ± 0.28 mg/mL olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. LAB izolatlarının ekzopolisakkarit üretimi

LAB izolatları	EPS miktarı (mg/mL)±SS
L1 (<i>Lactococcus lactis</i>)	30.44±1.25
L2 (<i>Lactobacillus fermentum</i>)	33.50±0.75
L3 (<i>Enterococcus faecalis</i>)	42.32±2.15
L4 (<i>Lactobacillus casei</i>)	27.35±1.00
L5 (<i>Lactobacillus plantarum</i>)	35.75±1.75
L6 (<i>Enterococcus faecium</i>)	15.60±1.15
L7 (<i>Lactobacillus curvatus</i>)	3.85±0.28
L8 (<i>Enterococcus durans</i>)	4.25±0.20
L9 (<i>Lactococcus garviae</i>)	7.44±0.55
L10 (<i>Enterococcus faecalis</i>)	6.15±0.78

SS: Standard sapma

Agar disk difüzyon ve agar kuyu difüzyon testi sonuçlarına göre LAB ekstraktları *Citrobacter* izolatları üzerinde farklı seviyelerde antimikrobiyal etkinlik göstermiştir (Çizelge 4). Amoksisilin-klavulanat, ampisilin, sefepim, seftriakson, sefuroksim, ertapenem antibiyotiklerine dirençli olarak belirlenen C2 izolatının LAB ekstraktlarına karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir. LAB ekstraktları C3 izolatı üzerinde ise düşük antimikrobiyal etkinlik göstermiştir.

Çizelge 4. Patojen test mikroorganizmalarına karşı LAB ekstraktlarının antimikrobiyal etkisi.

Test Mikroorganizmaları	Agar disk difüzyon testi sonuçları (mm) ±SS											
	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5	L 6	L 7	L 8	L 9	L 10	NK	PK
C1	9±0.7	10±1.2	12±1.1	12±1.0	11±0.7	9±0.5	-	-	-	9±1.2	-	15±0.3
C2	9±0.8	10±0.9	13±0.8	11±1.2	12±1.1	13±1.1	8±0.2	11±1.5	10±0.5	12±1.0	-	14±1.5
C3	10±0.5	8±0.2	9±1.0	8±0.1	-	-	-	-	-	9±0.4	-	15±1.7
Agar kuyu difüzyon testi sonuçları (mm)												
C1	13±0.5	9±0.5	12±1.3	10±1.2	11±0.8	9±1.2	14±0.5	13±1.0	10±0.0	12±1.2	-	15±1.5
C2	10±0.7	13±1.1	11±1.5	13±0.8	12±0.7	16±1.5	19±1.3	20±1.4	11±0.5	10±0.5	-	15±1.2
C3	9±0.4	12±1.2	11±0.9	12±1.4	-	11±0.9	12±1.0	-	-	9±0.4	-	16±1.0

NK: Negatif kontrol, PK: Pozitif kontrol, SS: Standard sapma

LAB ekstraktlarının *Citrobacter* izolatları üzerindeki antibiyofilm etkisi Çizelge 5'te gösterilmiştir. *Lactococcus lactis* (L1), *Lactobacillus fermentum* (L2), *Lactobacillus casei* (L4), *Enterococcus faecium* (L6), *Lactobacillus curvatus* (L7), *Enterococcus durans* (L8) izolatlarının 1:1 konsantrasyonlarının

tüm *Citrobacter* izolatlarında biyofilm oluşumunu en az %2,93 ve en çok %83,86 oranında engellediği belirlenmiştir. *Lactobacillus plantarum* (L5) izolatından elde edilen 1:1 konsantrasyonundaki ekstraktın en yüksek antibiyotik direncine sahip olan C1 izolatının biyofilm oluşturmasını %83,86

oranında inhibe edebildiği saptanmıştır. *Enterococcus faecalis* (L3), *Lactobacillus plantarum* (L5), *Lactococcus garviae* (L9), *Enterococcus faecalis* (L10) izolatlarında elde edilen ekstraktların C2 izolatının biyofilm oluşumunu engellemedikleri belirlenmiştir. Ayrıca, *Lactococcus garviae* (L9),

Enterococcus faecalis (L10) ekstraktları C3 izolatının biyofilm oluşumunu engellemediği belirlenmiştir.

Çizelge 5. LAB ekstraktlarının *Citrobacter* biyofilm oluşumu üzerine inhibisyon etkisi

LAB Ekstrakt Konsantrasyonu	% İnhibisyon			LAB Ekstrakt Konsantrasyonu	% İnhibisyon		
	C1	C2	C3		C1	C2	C3
<i>Lactococcus lactis</i> (L1)				<i>Enterococcus faecium</i> (L6)			
1/1	80,92	8,51	37,64	1/1	81,5	10,86	17,79
1/2	73,10	-	24,16	1/2	80,81	-	9,83
1/4	66,62	-	3,27	1/4	80,26	-	-
1/8	43,76	-	-	1/8	71,77	-	-
<i>Lactobacillus fermentum</i> (L2)				<i>Lactobacillus curvatus</i> (L7)			
1/1	52,81	2,93	68,18	1/1	75,67	17,03	42,16
1/2	-	-	36,24	1/2	28,23	-	34,83
1/4	-	-	-	1/4	21,02	-	-
1/8	-	-	-	1/8	17,60	-	-
<i>Enterococcus faecalis</i> (L3)				<i>Enterococcus durans</i> (L8)			
1/1	82,15	-	26,87	1/1	61,98	18,51	3,93
1/2	81,41	-	5,96	1/2	53,54	8,68	-
1/4	81,05	-	-	1/4	-	-	-
1/8	75,55	-	-	1/8	-	-	-
<i>Lactobacillus casei</i> (L4)				<i>Lactococcus garviae</i> (L9)			
1/1	69,43	17,62	15,23	1/1	70,90	-	-
1/2	57,09	-	7,49	1/2	65,64	-	-
1/4	-	-	-	1/4	53,17	-	-
1/8	-	-	-	1/8	43,88	-	-
<i>Lactobacillus plantarum</i> (L5)				<i>Enterococcus faecalis</i> (L10)			
1/1	83,86	-	25,84	1/1	73,82	-	-
1/2	74,57	-	-	1/2	46,21	-	-
1/4	50,73	-	-	1/4	19,43	-	-
1/8	30,31	-	-	1/8	11,85	-	-

(-) inhibisyon yok

4. Tartışma ve Sonuç

Citrobacter spp. türleri gıda kaynaklı hastalıkların başlıca etmenleri arasındadır (Tassew vd. 2010, Ifeadike vd. 2012, Settanni vd. 2013). Pek çok çalışmada *Citrobacter* spp. 'lerin antibiyotiklere karşı dirençli oldukları gösterilmiştir. Priyadarshini ve Ramaswamy (2016) yapmış oldukları bir çalışmada; *Citrobacter* türlerinin %79 sefaleksine, %70 sefoksit, %70 siproflaksine ve %69 seftazidime karşı dirençli olduklarını belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada *Citrobacter* türlerinin antibiyotik dirençlilik profili araştırılmıştır (Liu vd. 2017). Çalışmada kullanılan

tüm izolatların sefoksitin'e karşı dirençli ve imipenem, meropenem ve amikasin antibiyotiklerine karşı duyarlı oldukları belirlenmiştir. Bu türlerin sefoksitine karşı dirençli oldukları imipenem, meropenem ve amikasine karşı ise duyarlı oldukları saptanmıştır. Bu çalışmada, üç *Citrobacter* izolatı (C1, C2, C3) BD Phoenix™ otomasyon sistemi kullanılarak *Citrobacter braakii* olarak tanımlanmıştır. Tüm izolatların ampisilin ve amoksilin-kavulanata karşı dirençli oldukları belirlenmiştir. En yüksek antibiyotik direncini C2 izolatı göstermiştir.

Mikroorganizmalarda biyofilm oluşumu antibiyotik direncinde önemli bir rol oynamaktadır. Biyofilm oluşumu bu bakteriler tarafından oluşturulan enfeksiyonların tedavisini zorlaştırmakta ve ekonomik kayıplara sebep olmaktadır (Uludağ Altun ve Şener 2008, Aydemir Hançer 2018).

Son yıllarda araştırmacılar bazı mikroorganizmalar tarafından üretilen maddelerin biyofilm oluşumunu engelleyebileceğini ortaya koymuşlardır (Subramanian vd. 2012, Pasteris vd. 2014, Rybalchenko vd. 2015, Dixon vd. 2018). Probiyotik özellikte olan LAB'lar çeşitli antimikrobiyal maddeler üretmektedir ve bu maddeler patojen mikroorganizmaların gelişimini inhibe etmektedir. LAB'lar tarafından üretilen bakteriyosinler patojen mikroorganizmalara karşı doğal koruyucudurlar (Carminati vd. 2010). Yapılan araştırmalarda, bakteriyosinlerin patojen mikroorganizmalara karşı etkili olduğu ve gıdaları koruma amaçlı kullanılabilirlikleri gösterilmiştir (Tamime 2006). Bakteriyosinlerin gıda koruyucuları olarak kullanılmalarının asıl nedenleri; onların genel olarak güvenli bulunmaları, ökaryotik hücreler üzerinde aktivite göstermemeleri ve toksik olmamaları, pH ve sıcaklığı tolere edebilir olmaları ve mikroorganizmalara karşı etkili olmalarıdır (Galvez vd. 2007, Srinivasan vd. 2013). Rybalchenko vd. (2015) *Lactobacillus fermentum* suşunun stafilkoklar, *Candida albicans* ve enterotoksijenik enterobakteriler üzerinde etkili olduğu saptanmıştır. *L. fermentum* 97'nin farklı gram pozitif ve gram negatif fırsatçı patojen bakterilerde biyofilm oluşumunu inhibe ettiği belirlenmiştir (Rybalchenko vd. 2015). Başka bir çalışmada ise Srinivasan vd. (2012), *Lactobacillus rhamnosus* suşundan bakteriyosin izole etmişlerdir ve bu bakteriyosinin gıda kaynaklı patojenler, gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı etkili olduğunu göstermişlerdir. Pasteris vd. (2011), *Lactococcus lactis* CRL 1584 izolatının *Citrobacter freundii* üzerindeki etkisini araştırmışlardır. *L. lactis* CRL 1584 supernatantlarının *Citrobacter freundii* patojeni üzerinde inhibe edici etkisi olduğunu göstermişlerdir. Başka bir çalışmada (Bendjedou vd. 2012), *Lactobacillus paracasei* tarafından üretilen bakteriyosinin 32 patojen suş üzerinde

antibakteriyel etkisi olduğu belirlenmiştir. Bizim çalışma sonuçlarımız; L1, L2, L4, L6, L7, L8 izolatlarından elde edilen ekstraktların 1:1 konsantrasyonlarının tüm patojen test mikroorganizmalarında biyofilm oluşumunu engellediği belirlenmiştir. LAB ekstraktlarının seyreltme oranları arttıkça antibiyofilm etkinliklerinin azaldığı saptanmıştır.

Ayrıca, bu çalışmada LAB'ların EPS üretim kapasiteleri araştırılmıştır. EPS üretimi, bakterileri fagositoz, antibiyotik ve osmatik basınca karşı koruyucu bir etki oluşturur (Cerning 1990). Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, LAB'lar tarafından EPS üretilmediği açığa çıkarmıştır. Tallon vd. (2013) mısır bitkisinden izole ettikleri *Lactobacillus plantarum* EP56 izolatının 0.114 mg/mL EPS ürettiğini belirlemişlerdir (Tallon vd. 2013). Başka bir çalışmada ise Looijesteijn vd. (2001) *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* NZ4010. İzolatı tarafından üretilen EPS'nin bakteriyofaj, metal iyonları ve antimikrobiyal ajanlara karşı koruyucu bir etkisi olduğu gösterilmiştir. Bizim çalışmamızda LAB izolatlarının farklı oranlarda EPS üretimi yaptıkları belirlenmiştir. En fazla EPS üretimi L3 izolatında ve en düşük EPS üretimi ise L7 izolatında saptanmıştır. LAB izolatları tarafından üretilen EPS miktarı arttıkça LAB'ların adhezyon kapasitelerinin de artabileceği ve bu durumun onların daha iyi kolinize olmalarına katkı sağlayabileceği düşünülmüştür (Looijesteijn vd. 2001).

Sonuç olarak; bu çalışma ile LAB ekstraktlarının [*Lactococcus lactis* (L1), *Lactobacillus fermentum* (L2), *Enterococcus faecalis* (L3), *Lactobacillus casei* (L4), *Lactobacillus plantarum* (L5), *Enterococcus faecium* (L6), *Lactobacillus curvatus* (L7), *Enterococcus durans* (L8) *Lactococcus garviae* (L9), *Enterococcus faecalis* (L10)] hayvansal orjinli *Citrobacter braakii* (C1, C2, C3) izolatları üzerinde antimikrobiyal ve antibiyofilm etkinliğinin olduğu belirlenmiştir. LAB'lardan elde edilen antimikrobiyal etkili maddeler antibiyotikler için alternatif olarak *Citrobacter spp.* enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılabilir. İleride yapılacak olan çalışmalar LAB'lardan antimikrobiyal etkili maddelerin izole edilmesi, saflaştırılması ve karakterizasyonu

yapılması üzerine olmalıdır. Bu sayede, antibiyofilm etkinliği yüksek olan LAB'lardan elde edilen bu maddeler gıda ve sağlık sektöründe kullanılabilir ve biyoteknolojik çalışmalar ile geliştirilebilir.

5. Kaynaklar

- Aydemir-Hançer, D., 2018. The biological significance of bacterial biofilms and effective control strategies. *Turkish Journal of Life Sciences*, **3(1)**, 218-230.
- Bae, I.K., Park, I., Lee, J.J., Sun, H.I., Park, K.S., Lee, J.E., 2010. Novel variants of the *qnrB* gene, *qnrB22* and *qnrB23*, in *Citrobacter werkmanii* and *Citrobacter freundii*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **54**, 3068-3069.
- Bayram, M. and Yıldırım, Z., 2016. Isolation of bacteriocin producing bacterium (*Enterococcus faecium*) from white cheese and characterization of its bacteriocin. *Gaziosmanpaşa Journal of Scientific Research*, **13**, 103-115.
- Bendjedou, K., Fons, M., Strocker, P., Sadoun, D., 2012. Characterization and purification of a bacteriocin from *Lactobacillus paracasei* subsp. *paracasei* BMK2005, an intestinal isolate active against multidrug-resistant pathogens. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **28 (4)**, 1543-1552.
- Carminati, D., Giraffa, G., Quiberoni, A., Binetti, A., Suárez, V., Reinheimer, J., 2010. Advances and trends in starter cultures for dairy fermentations. *Biotechnology of lactic acid bacteria novel applications* edited by Fernanda Mozzi, Raul R. Raya and Graciela M. Vignolo Blackwell Publishing, 177-192.
- Cerning J., 1990. Exocellular polysaccharides produced by lactic acid bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, **87**, 113-130.
- Ciccio, P., Vergara, Di A., Festino, A.R., Paludi, D., Zanardi, E., Ghidini S., Lanieri, A., 2015. Biofilm formation by *Staphylococcus aureus* on food contact surfaces: Relationship with temperature and cell surface hydrophobicity. *Food Control*, **50**, 930-936.
- Corcoran, M., Morris, D., De Lappe N., O'Connorb, J., Lalor, P., Dockery, P., Cormican, M., 2014. Commonly used disinfectants fail to eradicate *Salmonella enterica* biofilms from food contact surface materials. *Applied and Environmental Microbiology*, **80(4)**, 1507-1514.
- Costerton, J.W., 1999. Introduction to biofilm. *International Journal of Antimicrobial Agents*, **11**, 217-221.
- Deziel, E., Comeau, Y., Villemur, R., 2001. Initiation of biofilm formation by *P. aeruginosa* 57RP correlates with emergence of hyperpiliated and highly adherent phenotypic variants deficient in swimming, swarming, and twitching motilities. *Journal of Bacteriology*, **183**, 1195-1204.
- Diñçer, E., Kivanç, M., Karaca, H., 2010. Lactic acid bacteria as biopreservative and bacteriocins. *Journal of Food*, **35 (1)**, 1-8.
- Dixon, M., Flint, S., Palmer, J., Love, R., Biggs, P., Beuger, A., 2018. Analysis of culturable and non-culturable bacteria and their potential to form biofilms in a primary treated dairy wastewater system. *Environmental Technology*, **39**, 17.
- Donlan, R.M. and Costerton, J.W., 2002. Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms, *Clinical Microbiology Reviews*, **15**, 167-193.
- Doran, T.I., 1999. The role of *Citrobacter* in clinical disease of children: review. *Clinical Infectious Disease*, **28**, 384-394.
- Erdoğan, S.F. and Korcan, S.E., 2017. Researches on Science and Art in 21 st Century Turkey, Chapter: Investigations of bacteriocins produced by lactic acid bacteria, **1**, 1497-1503.
- Galvez, A., Abriouel, H., Lopez, R.L., Omar, N.B., 2007. Bacteriocin-based strategies for food biopreservation. *International Journal of Food Microbiology*, **120**, 51-70.
- Gomes, F., Martins, N., Ferreira, I.C.F.R., Henriques, M., 2019. Anti-biofilm activity of hydromethanolic plant extracts against *Staphylococcus aureus* isolates from bovine mastitis. *Heliyon*, **5(5)**, e01728.
- Gün, İ. and Ekinçi, F.Y., 2009. Biofilms: microbial life of surfaces, *Journal of Food*, **34 (3)**, 165-173.
- Ifeadike, C.O. Ironkwe, O.C. Adogun, P.O. Nnebue, C.C. Emelumadu, O.F. Nwabueze, S.A., 2012. Prevalence and pattern of bacteria and intestinal parasites

- among food handlers in the Federal Capital Territory of Nigeria. *Nigerian Medical Journal*, **53**, 166-171.
- Liu, L., Lan, R., Liu, L., Wang, Y., Zhang, Y., Wang, Y., Xu, J., 2017. Antimicrobial resistance and cytotoxicity of *Citrobacter spp.* in Maanshan Anhui province, China. *Frontiers Microbiology*, **8**, 1357.
- Looijesteijn PJ, Trapet L, de Vries E, Abee T and Hugenholtz J., 2001. Physiological function of exopolysaccharides produced by *Lactococcus lactis*. *International Journal of Food Microbiology*, **64 (1-2)**, 71-80.
- Magnusson, J. and Schnürer, J., 2001. *Lactobacillus coryniformis* subsp. *coryniformis* strain Si3 produces a broad-spectrum proteinaceous antifungal compound. *Applied and Environmental Microbiology*, **67**, 1-5.
- Mah, T.F.C. and O'Toole, G.A., 2001. Mechanisms of biofilm resistance to antimicrobial agents. *Trends in Microbiology*, **9**, 34-39.
- Marshall, V.M. and Rawson, H.L., 1999. Effects of exopolysaccharide producing strains of thermophilic lactic acid bacteria on texture of stirred yoghurt. *International Journal of Food Science and Technology*, **34**, 137-143.
- Nada, T., Baba, H., Kawamura, K., Ohkura, T., Torii, K., Ohta, M., 2004. A small outbreak of third generation cephem-resistant *Citrobacter freundii* infection on a surgical ward. *Japanese Journal of Infection Disease*, **57**, 181-182.
- Pasteris, S.E., Guidoli, M.G., Otero, M.C., Bühler, M.I., Nader-Macías, E.M., 2011. In vitro inhibition of *Citrobacter freundii*, a red-leg syndrome associated pathogen in raniculture, by indigenous *Lactococcus lactis* CRL 1584. *Veterinary Microbiology*, **151(3)**, 336-344.
- Percival, S.L., Suleman Vuotto, L., C. Donelli, G., 2015. Healthcare-associated infections, medical devices and biofilms: risk, tolerance and control. *Journal of Medical Microbiology*, **64**, 323-334.
- Pringsulaka, O., Thongngam, N., Suwannasai, N., Atthakor, W., Pothivejkul, K., Rangsiruji, A., 2012. Partial characterization of bacteriocins produced by lactic acid bacteria isolated from Thai fermented meat and fish. *Food Control*, **23**, 547-551.
- Priyadarshini Rani, K.L. and Ramaswamy, R., 2016. Isolation and antibiotic sensitivity pattern of *Citrobacter* species with ESBL and AmpC detection at tertiary care hospital, Bangalore. *Journal of Evolution Medical and Dental Science*, **5(30)**, 1553-1556.
- Rashid, M.H. and Kornberg, A., 2000. Inorganic polyphosphate is needed for swimming, swarming, and twitching motilities of *Pseudomonas aeruginosa*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **97**, 4885-4890.
- Rybalchenko, O.V., Bondarenko, V.M., Orlova, O.G., Markov, A.G., Amasheh, S., 2015. Inhibitory effects of *Lactobacillus fermentum* on microbial growth and biofilm formation. *Archives of Microbiology*, **197 (8)**, 1027-1032.
- Schillinger, U. and Luke, F.K., 1989. Antibacterial activity of *Lactobacillus sakei* isolated from meat. *Applied and Environmental Microbiology*, **55(8)**, 1901-1906.
- Settanni, L., Miceli A., Francesca, N., Cruciatà, M., Moschetti, G., 2013. Microbiological investigation of *Raphanus sativus* L. grown hydroponically in nutrient solutions contaminated with spoilage and pathogenic bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, **160**, 344-352.
- Srinivasan, R., Kumawat, D.K., Kumar, S., Kumar Saxena, A., 2013. Purification and characterization of a bacteriocin from *Lactobacillus rhamnosus* L34. *Annals of Microbiology*, **63(1)**, 387-392.
- Subramanian, P., Umadevi, S., Kumar, S., Stephen, S., 2012. Determination of correlation between biofilm and extended spectrum β lactamases producers of Enterobacteriaceae. *Scholars Research Journal*, **2(1)**, 2-6.
- Syne, S., Ramsbhag, A., Adesiyun, A., 2013. Microbiological hazard analysis of ready-to-eat meats processed at a food plant in Trinidad, West Indies. *Infection Ecology and Epidemiology*, **19**, 3.
- Szczuka, E. and Kaznowski, A., 2014. Antimicrobial activity of tigecycline alone or in combination with rifampin against *Staphylococcus epidermidis* in biofilm, *Folia Microbiology*, **59**, 283-288.

- Tamime, A.Y., Skriver, A., Nilsson, L.E., 2006. Starter cultures. *Fermented Milks*, **2**, 11-52.
- Tassew, H., Abdissa, A., Beyene, G., Gebre-Selassie, S., 2010. Microbial flora and food borne pathogens on minced meat and their susceptibility to antimicrobial agents. *Ethiopian Journal of Health Sciences*, **20**, 137-143.
- Tallon, R, Bressollier P. and Urdaci M.C., 2013. Isolation and characterization of two exopolysaccharides produced by *Lactobacillus plantarum* EP56. *Research in Microbiology*, **154(10)**, 705-712.
- Thenmozhi, R., Nithyanand, P., Rathna, J., Karutha Pandian, S., 2009. Antibiofilm activity of coral-associated bacteria against different clinical M serotypes of *Streptococcus pyogenes*. *FEMS Immunology Medical Microbiology*, **57**, 284-294.
- Uludağ Altun, H. and Şener, B., 2008. Biofilm infections and antimicrobial resistance. *Hacettepe Medical Journal*, **39**, 82-88.

Araştırma Makalesi / Research Article

Standard Model Background Analysis for Single Lepton Channel

Buğra YILDIZ^{1*}, Müge BOZ¹¹ Hacettepe University, Faculty of Engineering, Physics Engineering Department, Ankara.Corresponding author* e-mail: bugrayildiz@hacettepe.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0080-7096>
e-mail: mugeboz@hacettepe.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5240-5961>

Geliş Tarihi: 01.10.2022

Kabul Tarihi: 18.01.2023

Abstract

Since protons are not fundamental particles, they produce very large backgrounds in proton-proton collisions. Therefore, in supersymmetry searches, the main challenge is to differentiate supersymmetric signals from Standard Model background. Hence, extensive background analysis becomes an important probe to obtain information in the direction of supersymmetry searches. Among the variety of signatures in this direction, single lepton channel is one of the effective processes in which Standard Model background is obtained. In this work, starting from the generation of background emerging from various events, basic selections and cuts have been applied to obtain a homogenous and a clean sample. On the other hand, the magnitude of missing transverse energy and scalar sum of all transverse momentums are crucial to detect particles that can escape without leaving trace in the detector. Therefore, all necessary histograms have been plotted. Emerging the leading backgrounds from W-bosons + jets and top quark-antiquark + jets events, almost all energy regions, it is seen that W+jets have greater contribution to background. However, for the collisions that produce high number of jets top quark-antiquark + jets become more dominant. Final step of the work is the application of additional selections and cuts for the isolation of potential supersymmetry signals.

Keywords

Supersymmetry;
Standard Model; Single
lepton channel;
Analysis

Tek Lepton Kanalı Standart Model Arda Alan Analizi

Öz

Protonlar temel parçacık olmadıkları için, proton-proton çarpışmalarında büyük bir arda alan üretirler. Dolayısıyla, süpersimetri arayışlarında ana problem, süpersimetrik sinyalleri bu Standart Model arda alanından ayırmaktır. Bu nedenle, kapsamlı bir arda alan analizi, süpersimetri arayışları yönünde bilgi edinebilmek için önemli hale gelir. Tek lepton kanalı, Standart Model arda alanının elde edildiği etkin süreçlerden biridir. Bu çalışmada, çeşitli olaylardan oluşan arda alan üretilmiş, homojen ve temiz bir arda alan oluşabilmesi için temel seçimler ve kesimler uygulanmıştır. Öte yandan, dedektörde iz bırakmadan kaçabilen parçacıkları tespit edebilmek için, kayıp enine enerjinin büyüklüğü ve tüm enine momentumların skaler toplamı oldukça önemlidir. Bu nedenle, gerekli tüm histogramlar çizilmiştir. Arda alan, büyük ölçüde W-bozonları + jetleri ve top kuark-antikuark + jetlerinden oluşmakla birlikte, neredeyse tüm enerji bölgelerinde en fazla katkı, W+jetlerinden gelmektedir. Ancak çok sayıda jet üreten çarpışmalar için top kuark-antikuark + jetleri daha baskın hale gelmektedir. Çalışmanın son adımı ise, potansiyel süpersimetri sinyallerinin izolasyonu için ek seçimler ve kesimlerin uygulanmasıdır.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Anahtar kelimeler

Süpersimetri; Standart
Model; Tek lepton
kanalı; Analiz

1. Introduction

Supersymmetry (SUSY) is an essential theory to advance new physics Beyond Standard Model (BSM) (Ramond 1971, Golfand, and Likhtman 1971, Neveu and Schwarz 1971, Nilles 1984, Fayet 1975). Being one of the strongest tools for the solution of certain problems, like gauge hierarchy problem (Hooft 1980) and gauge coupling constant unification problem (Dimopoulos *et al.* 1981), which cannot be explained by the Standard Model (SM), it is also a

leading candidate for the experimental work via proton-proton (pp) collisions. SUSY searches in collider experiments typically examine events with high transverse missing energy (E_T^{miss}) which can originate from the lightest supersymmetric particle, in the case of R-parity conserving SUSY. Indeed, this is the reason why the lightest SUSY particle could be a good candidate for viable dark matter (Farrar and Fayet 1978.). Recent results on searches for SUSY in single lepton channel are presented at the center of

mass energy of 7 TeV (Chatrchyan et al. May. 2013, CMS Collaboration 2012, ATLAS Collaboration 2012), 8 TeV (CMS Collaboration 2013, ATLAS Collaboration 2014 and 2015.) and 13 TeV (Yildiz 2016, CMS Collaboration 2016, ATLAS Collaboration 2016, Khachatryan *et al.* 2017) at CERN LHC, by using data recorded in CMS and ATLAS experiments.

The main challenge in SUSY searches is to obtain sufficient sensitivity to collision data and signal while understanding the contribution of background. So, extensive background analysis has to be done, to isolate signal from the SM background. In this study, SM background for single lepton channel has been produced for future SUSY analysis. The leading backgrounds emerge from $W + \text{jets}$ (W-boson) and $t\bar{t} + \text{jets}$ (top quark-antiquark) events. While the longitudinal momentum of the partons is difficult to determine due to their composite structure, the missing transverse momentum (\vec{p}_T^{miss}) which is the negative vector sum of the transverse momenta could be reconstructed.

$$\vec{p}_T^{\text{miss}} = -\sum \vec{p}_T \quad (1)$$

The magnitude of missing transverse momentum is defined as in Equation (2) (Yildiz 2016).

$$|\vec{p}_T^{\text{miss}}| = E_T^{\text{miss}} \quad (2)$$

In addition to that, scalar sum of all transverse momentums (H_T) is also considered in Equation (3). The polar angle θ is the angle between beam pipe (z-axis). Instead of θ , pseudorapidity is often used as in Equation (4).

$$H_T = \sum |\vec{p}_T| \quad (3)$$

$$\eta \equiv -\ln \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4)$$

The background is produced for the gluino pair production T1tttt scenario and T5qqqqWW scenario (Chatrchyan *et al.* Sep. 2013, Alwall *et al.* 2009, Alves *et al.* 2012). Both SUSY scenarios lead to single lepton final state. In the first scenario gluino pair is produced after collision and it decays to top quark-

antiquark and the lightest neutralino final state ($t\bar{t} + \tilde{\chi}_1^0$). In the second scenario, the gluino pair which is produced after collision, decay to quark-antiquark and W-boson ($q\bar{q}W^\pm \tilde{\chi}_1^0$) final state.

2. Computational Details

MadGraph5 (Alwall *et al.* 2011, the NNPDF Collaboration *et al.* 2014) is a groundwork that aims to implement all the tools required for SM and BSM theories. All the processes could be simulated to leading order (LO) accuracy for a given Lagrangian. In this study main SM backgrounds, $t\bar{t} + \text{jets}$, $W + \text{jets}$, $DY + \text{jets}$ which refer to $q\bar{q} \rightarrow Z/\gamma^* \rightarrow l^+l^-$ events and single-top quark events in t-channel and tW process, are generated by using MadGraph5 event generator. In addition to that the results are analyzed with Root program package (Brun and Rademakers 1997.).

3. Results and Discussion

3.1 Basic selections and cuts

The dominant background for this search comes from $W + \text{jets}$ whose contribution remains the greatest almost all energy regions and all event selections. In the region with four jets or higher, where BSM theories expected to be effective, $t\bar{t} + \text{jets}$ should become more dominant (ATLAS Collaboration 2016, Khachatryan *et al.* 2017).

The aim of the event selections is to gather a homogenous and clean background sample. Since the analysis is carried out for one lepton channel, events should contain single electron or single muon as seen from the Table 1. Pseudorapidity for electron and muon has been chosen as $\eta^l < |2.1|$ and for the jets $\eta^j < |2.4|$. $E_T^{\text{miss}} > 80 \text{ GeV}$ requirement is implemented which further lower DY-backgrounds and multijet to a negligible level. Moreover, to avoid cross trigger an event $p_T^{l,j} > 30 \text{ GeV}$ is chosen for electron muon and jets.

Table 1. Basic event selections and cuts, where l and j refer to lepton and jets consecutively. N_l refers to number of leptons.

Basic Event Selections and Cuts
$N_l = 1$
$\eta^l < 2.1 $

$$\begin{aligned} p_T^l &> 30 \text{ GeV} \\ E_T^{\text{miss}} &> 80 \text{ GeV} \\ \eta^j &< |2.4| \end{aligned}$$

The magnitude of missing transverse energy is crucial for detecting particles that can escape without leaving a trace in the detector, such as neutrinos and weakly interacting particles. In addition to that, high amount of missing transverse energy is expected for SUSY events. For those reasons, generating SM background for the magnitude of missing transverse energy E_T^{miss} and scalar sum of all transverse momentums H_T is important. Therefore, H_T and E_T^{miss} histograms after event selections and cuts are given in Figure 1a and 1b in which W + jets and $t\bar{t}$ + jets dominant for all regions. However, the contribution of DY + jets for $H_T < 120$ GeV region surpasses $t\bar{t}$ + jets.

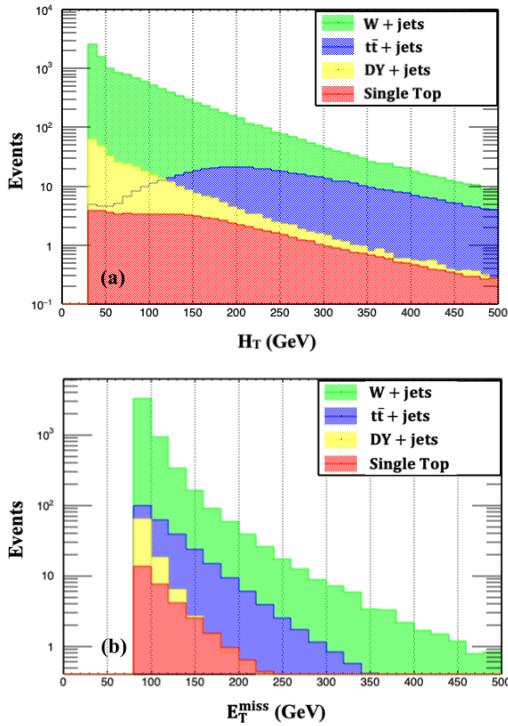


Figure 1. (a) H_T and (b) E_T^{miss} after event selections and cuts.

Many SUSY models lead to very large number of jets. For this reason, understanding the behavior of SM background, as a function of number of jets and of b-jets, is essential. In Figure 2a and 2b, number of jets and of b-jets after event selections and cuts have been plotted. It is clearly seen that if $N_{\text{jets}} < 6$ and $N_{\text{bjets}} < 3$ leading background is W + jets otherwise $t\bar{t}$ + jets.

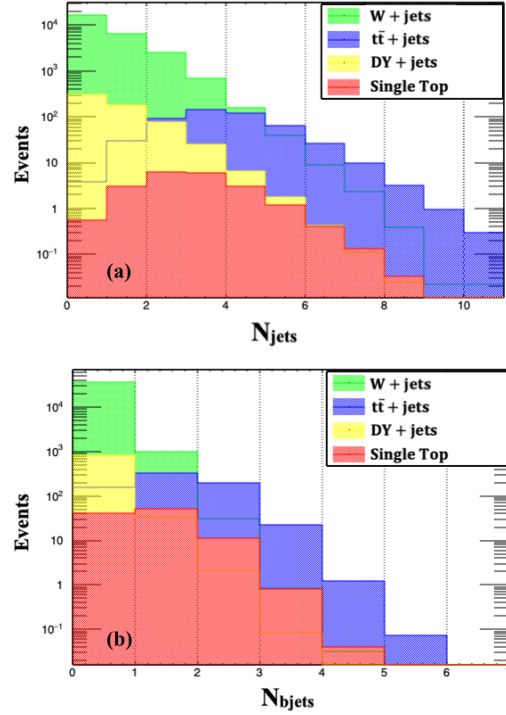
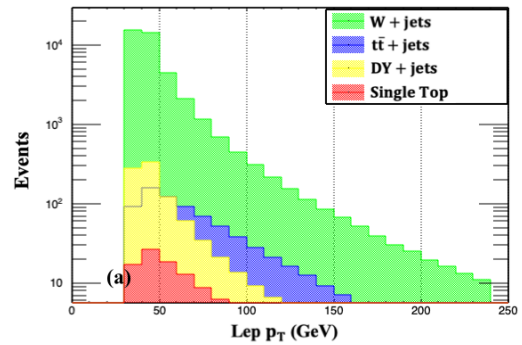


Figure 2. (a) Number of jets and (b) number of b-jets after event selections and cuts.

After applying event selections and basic cuts given at Table 1, transverse momentum (p_T) and pseudorapidity (η) of single lepton events are plotted Figure 3a and 3b. The largest contribution to background originates from W + jets for all the region, as expected. In Figure 3a while in the region between 30 to 60 GeV DY + jets has greater background, above 60 GeV $t\bar{t}$ + jets produces more events. Also, in Figure 3b, for the vertical axis (y) $t\bar{t}$ + jets, and for the beam pipe axis (z) DY + jets have generate more events.



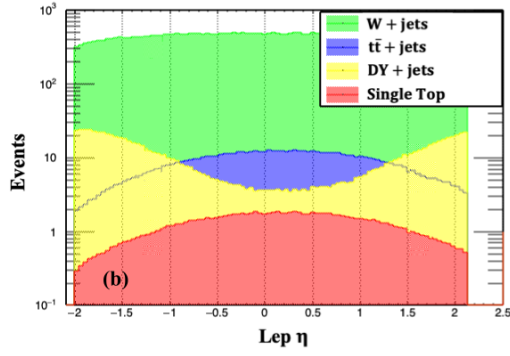


Figure 3. (a) Lepton p_T and (b) lepton pseudorapidity η after event selections and cuts.

3.2 Additional selections

Y_{MET} is defined as in Equation (5).

$$Y_{MET} = E_T^{miss} / \sqrt{H_T} \quad (5)$$

Both, Y_{MET} and H_T can discriminate potential SUSY signals from SM background (Yildiz 2016). In simulated events these two variables are found to be considerable uncorrelated. This fact gives one an advantage of differentiating T1tttt and T5qqqWW signals (Chatrchyan et al. Sep. 2013, Alwall et al. 2009, Alves *et al.* 2012) from the SM background for selected region. For that reason, additional selections, $N_j > 4$, $H_T > 300$ GeV and $E_T^{miss} > 150$ GeV have been applied in Figure 4b. With those new cuts, 99.9% additional data cleaned as seen from Table 2.

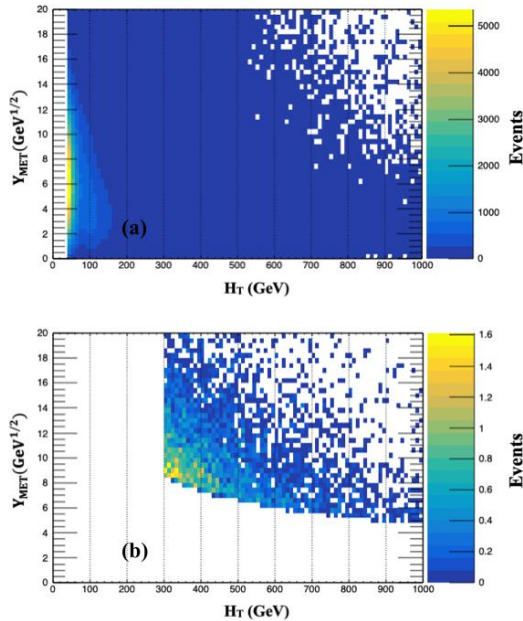


Figure 4. (a) Y_{MET} as a function of H_T with basic event selections and (b) with additional cuts $N_j > 4$, $H_T > 300$ GeV and $E_T^{miss} > 150$ GeV.

Table 2. Number of events after additional cuts. Basic selections and cuts from Table 1 normalized to 1.

Selections	Number of Events
Basic Selections and Cuts	1.00000
$N_j > 4$	0.01590
$E_T^{miss} > 150$ GeV	0.00124
$H_T > 300$ GeV	0.00107

4. Conclusion

In this study, SM backgrounds, $W + jets$, $t\bar{t} + jets$, $DY + jets$ and single top events have been generated for one lepton channel by using MadGraph5 event generator. The leading SM background emerges from $W + jets$ whose contribution remains the highest almost among all regions. However, for the region with number of jets greater than 5 and number of b-jets greater than 2, the highest contribution comes from $t\bar{t} + jets$. In order to isolate potential SUSY signals from background new cuts $N_j > 4$, $H_T > 300$ GeV and $E_T^{miss} > 150$ GeV have been applied and additional 99.9% background has been cleaned for potential SUSY signal region. To understand the effect of these new cuts Y_{MET} and H_T histograms are plotted and reduced background has been observed.

Acknowledgement

This research was supported in part by TÜBİTAK (The Scientific & Technological Research Council of Turkey) through TR-Grid e-Infrastructure Project, part of the calculations has been carried out at ULAKBİM Computer Center.

5. References

- Alves, D. *et al.*, 2012. Simplified models for LHC new physics searches. *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics*, **39**, 105005. doi.org/10.1088/0954-3899/39/10/105005.
- Alwall, J., Schuster, P. C. and Toro, N., 2009. Simplified models for a first characterization of new physics at the LHC. *Physical Review D*, **79**, 075020. doi.org/10.1103/PhysRevD.79.075020.
- Alwall, J., Herquet, M., Maltoni, F., Mattelaer, O. and Stelzer, T., 2011. MadGraph 5: Going Beyond. *Journal*

- of *High Energy Physics*, **128**, 1-40. doi.org/10.1007/JHEP06(2011)128.
- ATLAS Collaboration, 2012. Further search for supersymmetry at $\sqrt{s} = 7$ TeV in final states with jets, missing transverse momentum and isolated leptons with the ATLAS detector. *Physical Review D*, **86**, 092002. doi.org/10.1103/PhysRevD.86.092002.
- ATLAS Collaboration, 2014. Search for strong production of supersymmetric particles in final states with missing transverse momentum and at least three b-jets at $\sqrt{s} = 8$ TeV proton-proton collisions with the ATLAS detector. *Journal of High Energy Physics*, **24**, 1-53. doi.org/10.1007/JHEP10(2014)024.
- ATLAS Collaboration, 2015. Search for squarks and gluinos in events with isolated leptons, jets and missing transverse momentum at $\sqrt{s}=8$ TeV with the ATLAS detector. *Journal of High Energy Physics*, **116**, 1-75. doi.org/10.1007/JHEP04(2015)116.
- ATLAS Collaboration, 2016. Search for pair production of gluinos decaying via stop and sbottom in events with b-jets and large missing transverse momentum in pp collisions at $\sqrt{s} = 13$ TeV with the ATLAS detector. *Physical Review D*, **94**, 032003. doi.org/10.1103/PhysRevD.94.032003.
- Brun, R. and Rademakers, F., 1997. ROOT An Object Oriented Data Analysis Framework. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **389**, 81-86. doi.org/ 10.1016/S0168-9002(97)00048-X.
- Chatrchyan, S. et al., May. 2013. Search for supersymmetry in pp collisions at $\sqrt{s} = 7$ TeV in events with a single lepton, jets, and missing transverse momentum. *The European Physical Journal C*, **73**, 2404-2445. doi.org/10.1140/epjc/s10052-013-2404-z.
- Chatrchyan, S. et al., Sep. 2013. Interpretation of searches for supersymmetry with simplified models. *Physical Review D*, **88**, 052017. doi.org/10.1103/PhysRevD.88.052017.
- CMS Collaboration, 2013. Search for supersymmetry in final states with a single lepton, b-quark jets, and missing transverse energy in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 7$ TeV. *Physical Review D*, **87**, 052006. doi.org/10.1103/PhysRevD.87.052006.
- CMS Collaboration, 2013. Search for supersymmetry in pp collisions at $\sqrt{s} = 8$ TeV in events with a single lepton, large jet multiplicity, and multiple b jets. *Physics Letters B*, **733**, 328-353. doi.org/10.1016/j.physletb.2014.04.023.
- CMS Collaboration, 2016. Search for supersymmetry in pp collisions at $\sqrt{s} = 13$ TeV in the single-lepton final state using the sum of masses of large-radius jets. *Journal of High Energy Physics*, **122**, 1-49. doi.org/10.1007/JHEP08(2016)122.
- Dimopoulos, S., Raby, S. and Wilczek, F., 1981. Supersymmetry and the scale of unification. *Physical Review D*, **24**, 1681-1683. doi.org/10.1103/PhysRevD.24.1681.
- Farrar, G. R. and Fayet, P., 1978. Phenomenology of the production, decay, and detection of new hadronic states associated with supersymmetry. *Physics Letters B*, **76**, 575-579. doi.org/10.1016/0370-2693(78)90858-4.
- Fayet, P., 1975. Supergauge invariant extension of the Higgs mechanism and a model for the electron and its neutrino. *Nuclear Physics B*, **90**, 104-124. doi.org/10.1016/0550-3213(75)90636-7.
- Golfand, Y. A. and Likhtman, E. P., 1971. Extension of the algebra of Poincaré group generators and violation of P invariance. *JETP Letters*, **13**, 323-326.
- Hooft, G.'t. et al., 1980. Recent Developments in Gauge Theories. *NATO Advanced Study Institutes Series B*. **59**, 135-157.
- Khachatryan, V. et al., 2017. Search for supersymmetry in events with one lepton and multiple jets in proton-proton collisions at, $\sqrt{s} = 13$ TeV. *Physical Review D*, **95**, 012011. doi.org/10.1103/PhysRevD.95.012011.
- Neveu A. and Schwarz, J. H., 1971. Factorizable dual model of pions. *Nuclear Physics B*, **31**, 86-112. doi.org/10.1016/0550-3213(71)90448-2.
- Nilles, H. P., 1984. Supersymmetry, supergravity and particle physics. *Physics Reports*, **110**, 1-162. doi.org/10.1016/0370-1573(84)90008-5.

Ramond, P., 1971. Dual Theory for Free Fermions. *Physical Review D*, **3**, 2415–2418. doi.org/10.1103/PhysRevD.3.2415.

The NNPDF Collaboration *et al.*, 2014. Parton distributions for the LHC Run II. *Journal of High Energy Physics*, **40**, 1-148. doi.org/10.1007/JHEP04(2015)040.

Yildiz, B., 2016. Supersymmetry searches in the single lepton channel at CMS experiment. Ph.D. Thesis, Institute of Science and Technology, Hacettepe University, 99.

A Biophysical Research on the Determination of Morphological and Structural Properties of Coumarin-Loaded Liposomes

Cisem ALTUNAYAR-UNSALAN^{1,*}

¹Ege University, Central Research Testing and Analysis Laboratory Research and Application Center, Izmir

*Corresponding author. e-mail: cisemaltunayar@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6479-4223>

Geliş Tarihi: 18.04.2022

Kabul Tarihi: 19.01.2023

Abstract

The major goal of this research was to examine how coumarin affects lipid model membranes. For this reason, liposome membranes were formed using dimyristoyl phosphatidylcholine (DMPC) as zwitterionic lipid. The influence of coumarin on the morphology, packing order, fluidity, and hydration state of lipid membranes was specifically investigated by means of microscopic (field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)) and spectroscopic (attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy) techniques. Taken into account the results obtained with FE-SEM images and analysis, liposomes without and with coumarin have uniform structures and spherical shapes in appearance. However, coumarin-loaded liposomes are observed with an increase in size when compared to a mean diameter of unloaded-liposomes. Considering ATR-FTIR analysis, the investigation of the vibrational bands which belong to the hydrophobic and hydrophilic parts of DMPC lipid reveals that coumarin alters the physical features of the DMPC liposomes by decreasing the order and increasing the fluidity of the system and making hydrogen bonding with the interfacial and headgroup regions of zwitterionic lipid DMPC. Finally, performing more biophysical studies on the interactions of biologically active compounds with model membranes plays an important role in determining the molecular action mechanisms of these compounds in drug discovery and formulations.

Keywords

Coumarin; Liposomes;
Phospholipids; ATR-
FTIR; FE-SEM

Kumarin Yüklü Lipozomların Morfolojik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Biyofiziksel Araştırma

Öz

Bu araştırmanın esas amacı kumarinin lipit model membranları nasıl etkilediğini incelemektir. Bu nedenle, zwitteriyonik lipit olarak dimiristoil fosfatidilkolin (DMPC) kullanılarak lipozom membranlar oluşturulmuştur. Kumarinin lipit membranların paketleme düzeni, akışkanlığı, hidrasyon durumu ve morfolojisi üzerine etkisi, özellikle mikroskopik (alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)) ve spektroskopik (zayıflatılmış toplam yansıma Fourier dönüşüm infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi) teknikleri ile incelenmiştir. FE-SEM görüntüleri ve analizleri ile elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, kumarinsiz ve kumarinli lipozomlar görünüm olarak düzgün yapılara ve küresel şekillere sahiptir. Bununla birlikte, kumarin yüklü lipozomların, yüklenmemiş lipozomların ortalama çapı ile karşılaştırıldığında boyutunda bir artış gözlenmiştir. ATR-FTIR analizleri göz önüne alındığında, DMPC lipitinin hidrofobik ve hidrofilik kısımlarına ait titreşim bantlarının incelenmesi, kumarinin sistemin düzenini azaltarak ve akışkanlığını artırarak ve zwitteriyonik lipit DMPC'nin arayüzey ve baş grup bölgeleri ile hidrojen bağı yaparak DMPC lipozomlarının fiziksel özelliklerini değiştirdiğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, biyolojik olarak aktif bileşiklerin model membranlar ile etkileşimleri üzerine daha fazla biyofiziksel çalışmaların gerçekleştirilmesi, ilaç keşfi ve formülasyonlarında bu bileşiklerin moleküler etki mekanizmalarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

Anahtar kelimeler

Kumarin; Lipozomlar;
Fosfolipitler; ATR-FTIR;
FE-SEM

1. Introduction

Liposomes are microstructures made up of a bilayer of natural or synthetic lipids that produce an amphipathic environment with a polar headgroup and a long hydrophobic tail (e.g., phospholipid or lecithin) (Briuglia *et al.* 2015). Liposomes are also spherical vesicles with a mimetic cell membrane consisting of an aqueous inner core and a lecithin bilayer shell. They are used for encapsulating antibiotics, peptides, polyphenols, as well as several chemicals owing to their excellent biocompatibility, low toxicity, and ability to shield the active compounds from surroundings (Zhang *et al.* 2020). Therefore, liposomes are effective drug delivery systems for both hydrophobic and hydrophilic agents, and also powerful models for biological membrane research in biophysics, biochemistry, and structure–function relationships (Zhao and Feng 2006). Liposomes are utilized to examine how drugs interact with membranes, which can reveal important details about various pharmacokinetic characteristics of drugs (Mahajan and Mahajan 2013, Sreekanth and Bajaj 2013). Furthermore, by using liposomes as model systems, it is possible to investigate the membrane properties such as membrane trafficking, membrane fusion, cell adhesion, molecular recognition, and others (Pereira-Leite *et al.* 2013). Gene delivery systems, vaccines, signal enhancers in medical diagnostics, and solubilizers for various chemicals are also among the biomedical uses for which they are beneficial (Sorkin *et al.* 2013).

It is critical to ensure long-term stability of liposomes with regards to lipid bilayer rigidity by using lipids with a high phase transition temperature, which is influenced by polar headgroups, fatty acid side chains, chain length, and degree of unsaturation (Briuglia *et al.* 2015). For this reason, dimyristoyl phosphatidylcholine (DMPC) (Figure 1) used in this study is a well-known zwitterionic phospholipid, which is a significant ingredient of pulmonary surfactant compounds located on alveoli surfaces and it serves as a good model for the structural phosphatidylcholines (PCs)

present in eukaryotic cell membranes (Wood *et al.* 2021). It contains a neutrally charged headgroup and two aliphatic chains of 14 carbon atoms (Miskowiec *et al.* 2017, Scheibe and Hauser 2018). Two endothermic processes are seen in DMPC aqueous dispersions. A less energetic process is a pretransition about at 14 °C while a more energetic one is a main phase transition around 24 °C (Prenner *et al.* 1999). DMPC is widely utilized in the preparation of biomimetic membranes. It was preferred as a model system because the structure of DMPC lipid bilayers has been extensively studied by neutron reflectivity (NR) (Burgess *et al.* 2004), atomic force microscopy (AFM) (Li *et al.* 2008), and polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS) (Zawisza *et al.* 2004, Bin *et al.* 2005). In addition, NMR (Weisz *et al.* 1992, Hong *et al.* 1996, Marsan *et al.* 1999), X-ray diffraction (Mavromoustakos *et al.* 1990, Petrache *et al.* 1998), and computer simulation (Damodaran and Merz 1994, Kotheke 1996, Duong *et al.* 1999, Pasenkiewicz-Gierula *et al.* 1999, Zubrzycki *et al.* 2000) studies were performed for structural and dynamical features of DMPC.

In our previous study, we have systematically examined the molecular interactions between citrus flavonoids, hesperidin and naringin, and model lipid membranes composed of DMPC by using both experimental and theoretical techniques, differential scanning calorimetry (DSC), attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy (AFM), and density functional theory (DFT). Methodologies demonstrated that even little structural alterations can have a significant impact on membrane bilayers and influence the distribution of these flavonoids throughout the membrane. As a result of that research, changes in the structural and dynamical features of lipid membranes can be crucial for activities concerning the inhibition of lipid peroxidation and the antioxidant mechanism (Altunayar-Unsalan *et al.* 2022a).

In our recent research, we focused on a better understanding of the molecular mechanism of action of hesperidin as an antioxidant agent. Therefore, firstly, by using spectroscopic, calorimetric and microscopic techniques (ATR-FTIR spectroscopy, DSC and AFM), we studied the influence of hesperidin incorporation in model membranes consisting of DMPC and cholesterol (CHOL) to mimic mammalian cell membranes. Secondly, molecular docking studies were carried out to predict hesperidin's inhibition potential of the human lanosterol synthase (LS), an enzyme present in the last stage of cholesterol synthesis. Then, the hesperidin's ADME/Tox (absorption, distribution, metabolism, excretion, and toxicity) profile was computed to determine its possible effect on living system. Taken into account all these investigations, it is concluded that binding properties and orientation of hesperidin in DMPC/CHOL lipid bilayer would provide valuable information on its antioxidant and lipid peroxidation inhibitory activity. Because of its antioxidant properties, hesperidin may be a high potential for use as a therapeutic drug for hypercholesterolemia (Altunayar-Unsalan *et al.* 2022b).

As polyphenols are known to have strong antioxidant properties both *in vitro* and *in vivo* (Oteiza *et al.* 2005), coumarin (coum) (1,2-benzopyrone) (Figure 1) used in this study is the simplest constituent in a broad family of naturally occurring phenolic compounds composed of fused benzene and α -pyrone rings (Mirunalini and Krishnaveni 2011). It is the primary component of coumarin derivatives and has aromatic and fragrant properties that are present throughout the plant family. Coumarin exists in a variety of plant origins, including fruits, medicinal herbs, vegetables, and spices as well as all sections of the plant-fruits, leaves, stems, and roots. It is observed in significant proportions in several cinnamon varieties (Lončar *et al.* 2020). Coumarin is also a well-known fluorescent component and it belongs to the benzopyrone family (Kalyanram *et al.* 2020). Coumarin and its derivatives have a variety of biological characteristics that are

essentially determined by their chemical composition (Matos *et al.* 2017). As a result, they have been used in a variety of pharmaceutical purposes, including antioxidants (Witaicenis *et al.* 2014, Pérez-Cruz *et al.* 2018), antiviral (Mishra *et al.* 2020), antimicrobial (Al-Majedy *et al.* 2017), anti-inflammatories (Chen *et al.* 2017, Liu *et al.* 2020), anticancer (Emami and Dadashpour 2015), anti-HIV (Liu *et al.* 2020), anticoagulants (Akoudad *et al.* 2014), and antituberculosis (Keri *et al.* 2015) agents. Coumarin and its derivatives have attracted significant scientific attention as potential therapeutic candidates since these substances have antioxidant properties (Zhang and Wang 2004, Beillerot *et al.* 2008, Lin *et al.* 2008; Čavar *et al.* 2012). Antioxidant agents like hydroxycoumarins have been examined because of their capacity to prevent neurodegenerative diseases. The possible mechanisms are associated to free radical scavenging and postponing or preventing biomolecule oxidation (Matos *et al.* 2013).

To further understand the antioxidant action mechanism of biological active compounds, knowledge of the molecular interactions of these compounds with lipids is clearly required. Changes in some physical features of the bilayer can influence the rate of protein and lipid oxidation in membranes. The rate of membrane oxidation is greatly influenced by membrane fluidity and lateral phase separation (Oteiza *et al.* 2005). To better reveal the mechanism involved in antioxidant activity, we aimed to examine the interaction of coumarin with model membranes - liposomes composed of DMPC lipid bilayers, and thus identify how coumarin is distributed in DMPC lipid bilayers. To achieve this purpose, firstly, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) technique was performed to examine the microscopic appearance of coumarin-loaded and coumarin-unloaded liposomes. Secondly, attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy was utilized to determine the characteristic structures of these liposomes.

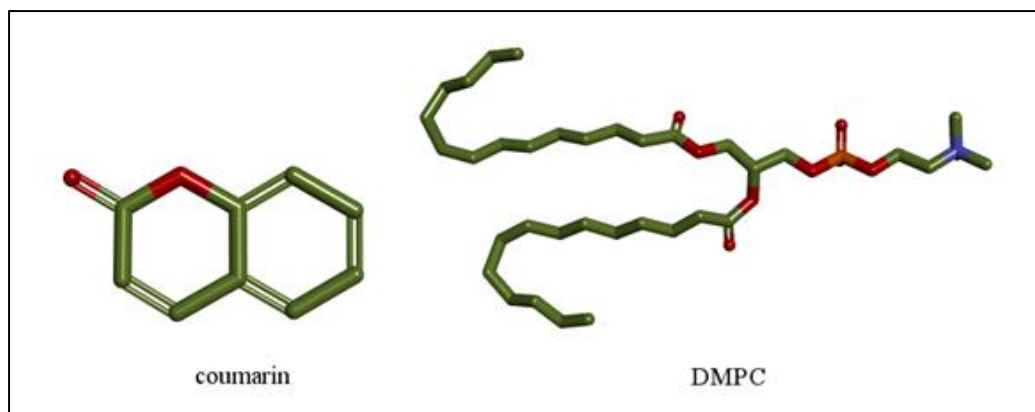


Figure 1. Chemical structures of coumarin and DMPC. Molecules were constructed by BIOVIA Discovery Studio Visualizer v20.1.0.19295 (BIOVIA, Dassault Systèmes, Discovery Studio Visualizer, v20.1.0.19295, San Diego: Dassault Systèmes, 2019).

Then, the infrared spectra indicating coumarin's capacity to bind to the DMPC lipid bilayer were analyzed in detail. Finally, these data would have a significant impact on coumarin conformation, orientation, and partitioning within DMPC lipid membranes, and also the physicochemical characteristics and functioning of the cell membranes. Thus, this type of study would also give significant and valuable insight into the comprehension of the antioxidant action mechanisms of coumarin.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals

1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC) was purchased from Avanti Polar Lipids (Alabaster, AL, USA). Coumarin, chloroform, and PBS (phosphate buffered saline) were obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

2.2 Liposomes' preparation

Bangham method (Bangham *et al.* 1965, Bangham 1978) that was previously described was used for the preparation of liposomes. DMPC and coumarin were dissolved in chloroform. For spectroscopic and microscopic investigations, the quantities of DMPC were used according to the values determined by Altunayar-Unsalan *et al.* (2022a). For coumarin-loaded liposomes, 1 mol% (low) and 40 mol% (high) concentrations of coumarin were used. These concentrations are consistent with previous studies

about polyphenols in lipid bilayers (Saija *et al.* 1995, Demetzos *et al.* 2001, Fadel *et al.* 2011, Koukoulitsa *et al.* 2011, Longo *et al.* 2016, Khattari *et al.* 2017). Under a steam of nitrogen, the mixtures were evaporated. In order to form thin homogeneous, solvent-free films, the mixtures were waited in high vacuum for approximately 2 hours. 10 mM PBS buffer in deionized H₂O (pH 7.4) was used to hydrate the dried films and then, for 20 minutes these mixtures were vortexed. To check the experimental reproducibility, the mixtures were prepared in triplicate for every measurement.

2.3 FE-SEM (Field emission scanning electron microscopy)

Thermo Scientific Apreo S LoVac SEM (ThermoFisher Scientific, USA) with Schottky FEG (Field Emission Gun) was used for imaging the liposomes in high vacuum mode. Before imaging, 6 nm gold-palladium coating were applied on the samples using Leica EM ACE600 sputter coater under vacuum with argon gas (Leica Microsystems, Germany) to make the surface conductive. Imaging resolution and acceleration voltage were 0.9 nm and 1 kV, respectively. For the experiments, maximum beam of current of 50 nA and 30 kV accelerating potential were used. Micrographs were analyzed by ImageJ 1.53t software (Schneider *et al.* 2012).

2.4 ATR-FTIR (Attenuated total reflection Fourier transform infrared) spectroscopy

IR spectroscopic measurements of liposomes in the presence and absence of coumarin were made utilizing Fourier transform infrared spectrometer. The IR spectrometer used here includes an ATR set-up. A PerkinElmer Spectrum Two FTIR spectrometer (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA) that uses diamond crystal as an internal reflection element and a deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector was used to record ATR-FTIR spectra. Spectral range that was covered was 4000–1000 cm^{-1} . 64 scans were used with the spectral resolution of 2 cm^{-1} . ATR crystal was carefully cleaned with ultra-pure organic solvents and used for collecting background spectra before every measurement at ambient temperature. The spectra were evaluated by PerkinElmer Spectrum v10.5.4 software (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA) and water vapor and CO_2 contributions were removed. In the 3400–3200 and 1800–1500 cm^{-1} regions, OH stretching bands due to the PBS buffer are detected and they overlap with the relevant lipid bands. Therefore, PBS spectrum was first recorded and then subtracted from the liposomes' spectra. PerkinElmer Spectrum v10.5.4 software (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA) was used for manual subtraction to reach a suitable baseline in the bulk water area. In order to make detailed analysis, the subtracted original spectra were used. The positions of the peaks were determined with regard to the weight center whereas the widths of the peaks were measured from the 80% of the highest positions of the peaks. Furthermore, normalization was done for visual representation according to the CH_2 antisymmetric stretching band in the spectra.

2.5 Statistical data analysis

The results of quantitative experiments were expressed as mean \pm standard deviation (SD). The statistical analysis was performed with the Mann-Whitney U test by SPSS Statistics Version 25 (IBM Corp. Released 2017. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 25.0. Armonk, NY: IBM Corp.). *p-value < 0.05 was considered as a statistically significant. All experiments were repeated three times using freshly prepared samples and

microscopic images are representative images from three independent experiments.

3. Results and Discussion

3.1 Morphological analysis

Electron microscopy (EM) is a technique used to visualize liposomes at high magnifications. It is widely used for studies of liposomes consisting of lipids since the wavelength of the electron, thus diffraction-limited resolution is several orders of magnitude smaller than that of optical microscopy, allowing for high-quality imaging of liposomes. In EM, electron beam is focused on the sample's surface using different electromagnetic lenses. Then, these particles are dispersed by the specimen before being refocused and enlarged by a second set of electromagnetic lenses in the imaging section to form a projected picture (Robson *et al.* 2018).

Scanning electron microscopy (SEM) used in this study can get information on the morphology and size of a sample as well as relevant details on the concentric organization of the distinct lipid layers (Robson *et al.* 2018). Figure 2 shows the FE-SEM micrographs of DMPC liposomes without and with coumarin (1 mol% and 40 mol%). From the FE-SEM image in Figure 2a, it is obvious that liposomes without coumarin are smooth, round and they bear spherical structures. The distribution of particles seems to be quite uniform, and no aggregation is observed. Moreover, size analyses performed on FE-SEM image in Figure 2a indicate that unloaded-liposomes have a mean diameter of 130.98 ± 28.77 nm (Table 1). Figures 2b and 2c present the FE-SEM images of the coumarin-loaded liposomes. These micrographs show that liposomes with coumarin have uniform structures, smooth surfaces and free from crystalline nature of coumarin. Additionally, particles seem to have no tendency to aggregate. The mean diameters of coumarin-loaded liposomes are determined to be 139.35 ± 27.19 nm for 1 mol% coumarin and 195.95 ± 77.14 nm for 40 mol% coumarin, and the particle diameters seem to increase with increasing coumarin content (Figures 2b and 2c, Table 1). This result indicates that

coumarin has a particle size-increasing effect when compared to unloaded liposomes.

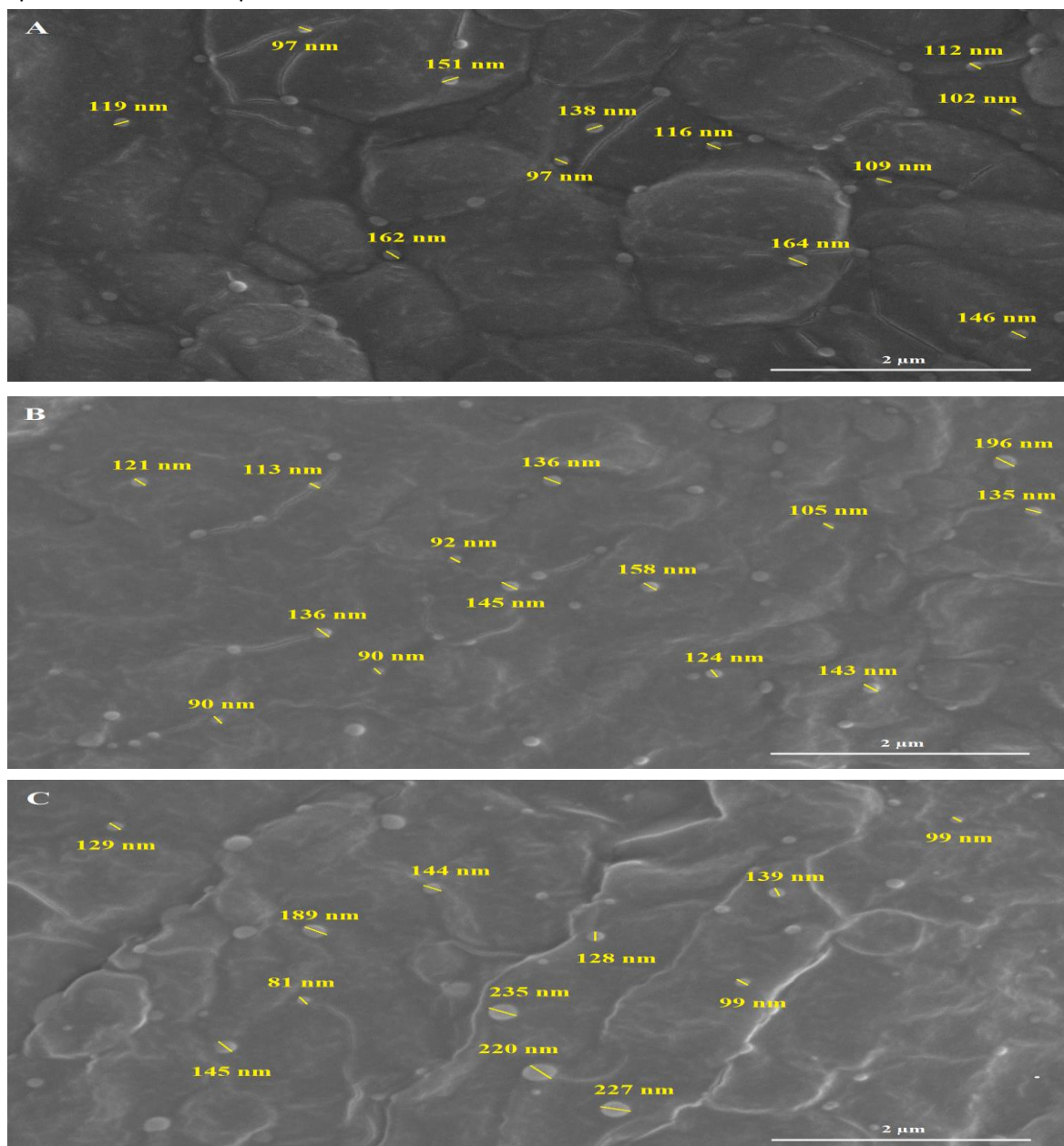


Figure 2. FE-SEM micrographs of DMPC liposomes without and with coumarin. a) pure DMPC, b) DMPC + 1 mol% coumarin, c) DMPC + 40 mol% coumarin.

Table 1. Particle sizes of DMPC liposomes without and with coumarin.

Lipid	Particle size (nm)
DMPC	130.98 ± 28.77
DMPC + 1 mol% coum	139.35 ± 27.19*
DMPC + 40 mol% coum	195.95 ± 77.14*

Asterisk (*) denotes p-value < 0.05 that was considered as a statistically significant.

In a study conducted by Niaz *et al.* (2018), SEM was applied to image the morphological characteristics of chitosomes and liposomes in the absence and presence of nisin. Their results showed that the mean diameter of liposomes is between 50–100 nm, which is in line with the literature (Trucillo *et al.* 2018). It is also stated that nisin-loaded liposomes have larger particle size (80–108 nm) when compared to the size of empty liposomes (54–60 nm), and this is due to the encapsulation of nisin in the core and bilayers of these nanovesicular system. These findings are consistent with our results, which

indicate the increase in the particle size of coumarin-loaded liposomes (139.35 ± 27.19 nm for 1 mol% coumarin and 195.95 ± 77.14 nm for 40 mol% coumarin) in comparison to that of unloaded one (130.98 ± 28.77 nm). Thus, it is obvious that coumarin is encapsulated in the liposome systems in our study. In another research, Trucillo and his colleagues (2018) examined the eugenol-loaded liposomes by using SEM, and they determined that these liposomes are spherical, and their surfaces are smooth. When they performed the size analysis on the SEM images, they revealed that these liposomes have a mean diameter of 100–200 nm, which is also in line with our findings.

3.2 Structural analysis

ATR-FTIR technique is effective to achieve relevant data concerning the lipid hydrocarbon chain orientation/conformation (ν_{CH_2} , ν_{CH_3}), lipid headgroup conformation ($\nu_{\text{PO}_2^-}$, $\nu_{\text{CN}^+ \text{C}}$), and hydrogen bonding/hydration between and around lipids ($\nu_{\text{PO}_2^-}$, ν_{CO}). It also provides essential data regarding the orientation and partition of these compounds in the bilayer system, and the intermolecular interactions that occur during integration (Hull *et al.* 2005).

The FTIR spectrum of membrane lipids gives numerous important data on both structure of lipid (acyl chain unsaturation/length, and headgroup) and membrane physical condition (chain ordering, phase transition) (Derenne *et al.* 2013). The spectrum is divided into two separate parts. The C-H stretching vibrations ($\nu_{\text{C-H}}$) contribute to the high wavenumber region of the FTIR spectrum ($3100\text{--}2800$ cm^{-1}). As a result, it is mostly derived from lipid acyl chains. In addition, this region primarily consists of C-H stretching bands from various vibrational modes such as $\nu_{\text{as}}(\text{CH}=\text{CH})$ at 3010 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ at 2960 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ at 2920 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ at 2870 cm^{-1} , and $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ at 2850 cm^{-1} . However, the polar headgroups of the lipids are mostly associated with the lower wavenumber part of the FTIR spectrum (<1800 cm^{-1}). In this region, the ester $\nu(\text{C}=\text{O})$ band is typically dominant, and the contributions of phosphate at 1090 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2^-)$) and 1240 cm^{-1}

($\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$) come in turn. Besides, acyl chains contribute at 1465 cm^{-1} whereas *all-trans* conformations absorb at 1470 cm^{-1} (Derenne *et al.* 2013).

The spectral characteristics of the $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$ vibrational bands are related to the acyl chains' conformational status in various lipid phases such as the gel or fluid phases. They provide monitoring of the chain-melting transition, and this transition is assigned to rapid variations in the proportion of *trans* to *gauche* rotamer of CH_2 groups of lipids. As the number of *gauche* conformers in the hydrophobic region of the lipid bilayers increases, the $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$ vibrational bands shift to a higher wavenumber with reduced intensity and increased half-width. However, when compared to the *gauche*-rich states, the $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$ vibrational bands are shifted to lower wavenumber with the enhanced intensity and reduced half-width for *trans*-rich situations of lipid bilayers (Cieşlik-Boczula 2018).

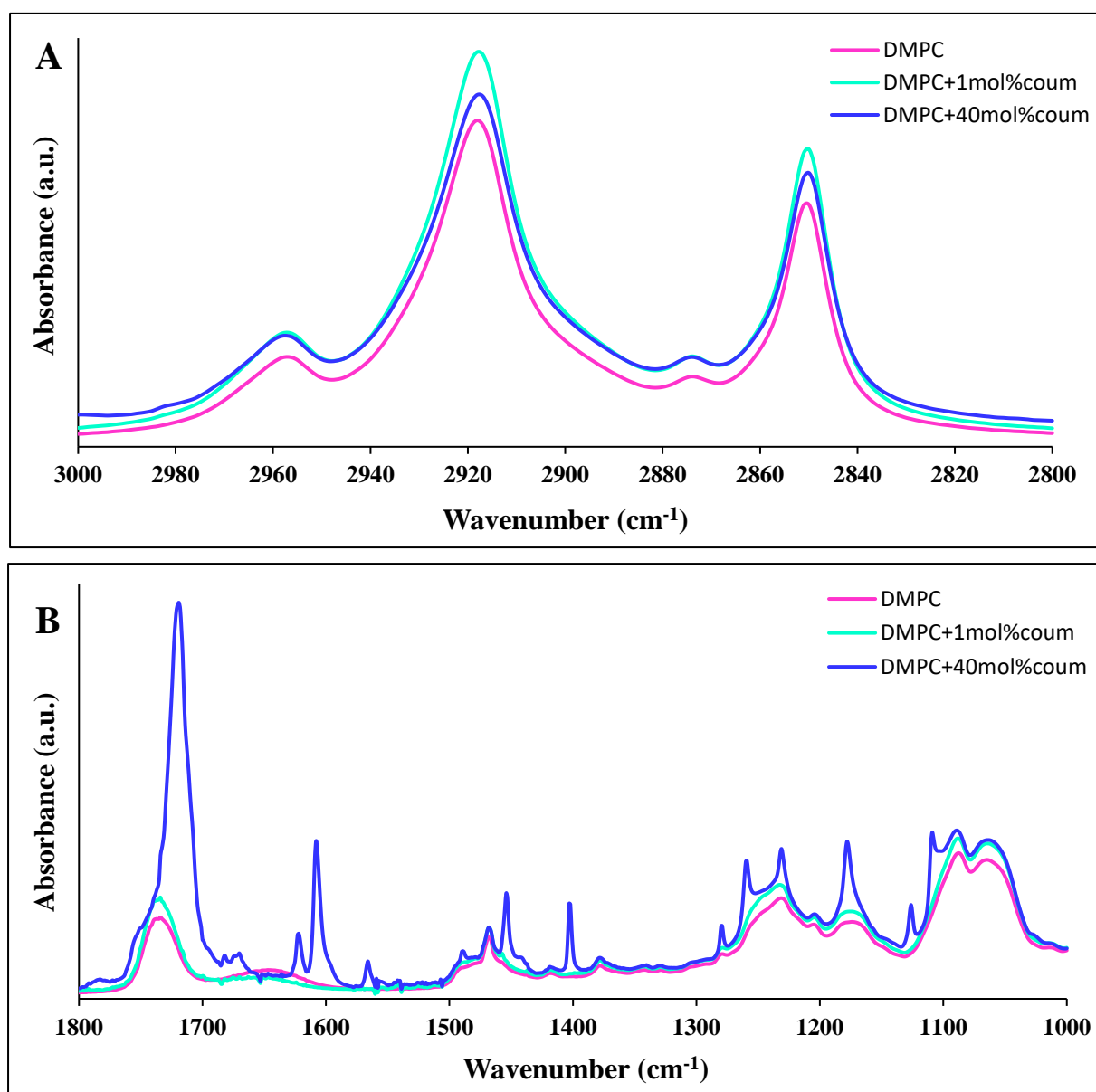


Figure 3. ATR-FTIR spectra of DMPC liposomes without and with coumarin. a) 3000-2800 cm^{-1} , b) 1800-1000 cm^{-1} .

The vibrational peaks originating from the PO_2^- and C=O groups (hydrogen bond acceptors) are observed to change while intermolecular hydrogen bonding occurs (Hull *et al.* 2005). It is known that a red shift in the wavenumber of $\nu(\text{C}=\text{O})$ is attributed to the hydrogen bonding (Wong and Mantsch 1988, Hübner *et al.* 1994, Ueda *et al.* 1994). Besides, the hydration status of polar headgroups of lipids can be monitored using the wavenumber data of $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ (López-García *et al.* 1993). Higher wavenumbers are associated with a dehydrated PO_2^- group and oppositely, lower wavenumbers correspond to a hydrated PO_2^- group (Casal *et al.* 1989).

In this work, the interactions between coumarin and the lipid model membranes were investigated to

detect the physical alterations in the membranes by utilizing ATR-FTIR spectroscopy. In the ATR-FTIR spectra of DMPC liposomes both pure and containing coumarin in 1 mol% (low) and 40 mol% (high) concentrations, the methylene antisymmetric stretching mode ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), the carbonyl stretching mode ($\nu(\text{C}=\text{O})$), and the phosphate antisymmetric stretching mode ($\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$) were taken into account. Figure 3 shows the ATR-FTIR spectra of DMPC liposomes without and with coumarin. The inclusion of coumarin induces some alterations in the intensity, width, and position of the relevant spectral bands (Figures 3a and 3b). These variations were analyzed in detail, and the corresponding values are given in Figures 4 and 5.

Figure 4a indicates the results for the coumarin concentration dependence of the wavenumber of $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ of DMPC liposomes. 0 mol% implies pure DMPC liposomes without coumarin. When low (1 mol%) and high (40 mol%) concentrations of coumarin are added to pure DMPC liposomes, slight changes in wavenumber values of $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ occur, and it is seen that this band slightly shifts towards higher wavenumber values. This situation shows that DMPC model membranes containing both low and high concentrations of coumarin are disordered and have more *gauche* rotamers in the acyl chains (Casal *et al.* 1980, Mantsch 1984). Changes in acyl chain conformation are linked to distinctive wavenumber alterations in methylene vibrations. These changes are thought to be caused by a Fermi-resonance interaction between the stretching and bending vibrations (Gericke and Hühnerfuss 1993, Zhao and Feng 2006).

Figure 4b shows the data acquired for coumarin concentration dependence of the bandwidth of $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ of DMPC liposomes. The incorporation of low (1 mol%) and high (40 mol%) concentrations of coumarin into pure DMPC liposomes causes a shift of the bandwidth to higher values, reflecting an enhancement in the fluidity of membrane (Casal *et al.* 1980, Lee and Chapman 1986, Zhao and Feng 2006). Membrane fluidity is an essential physical property of biological membranes because it is associated to cellular functions including permeability, lateral motion of membrane components, transport of nutrients, regulation of enzyme activity and osmotic stability of cells. Changes in membrane fluidity have an impact on membrane protein activity by altering its lipid microenvironment and interactions (de la Haba *et al.* 2013). A reduction in fluidity, for instance, results in the loss of its functioning as a barrier (Sadžak *et al.* 2020). Several studies have found that lipid peroxidation causes a reduction in membrane fluidity in various cell membranes (Kaplán *et al.* 2000, Solans *et al.* 2000, Benderitter.

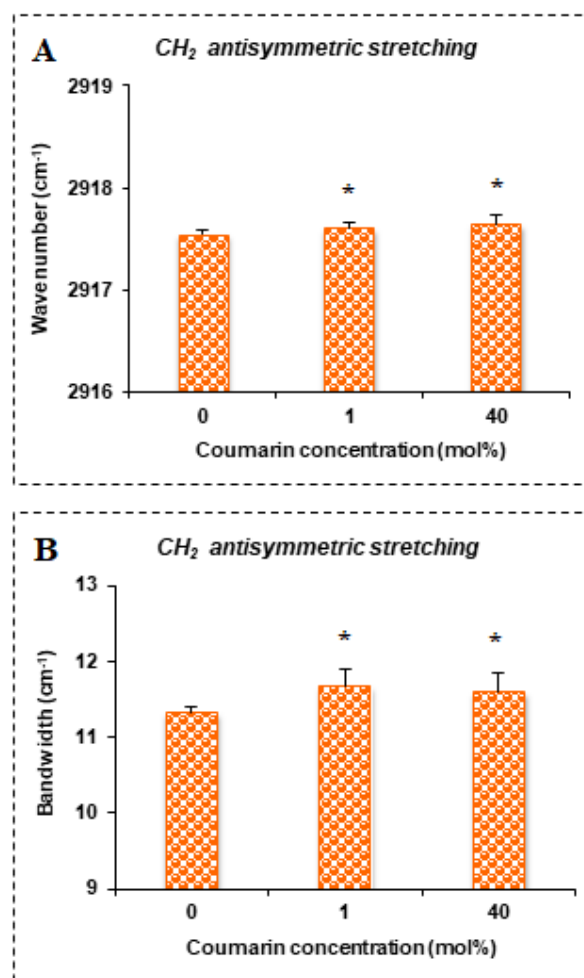
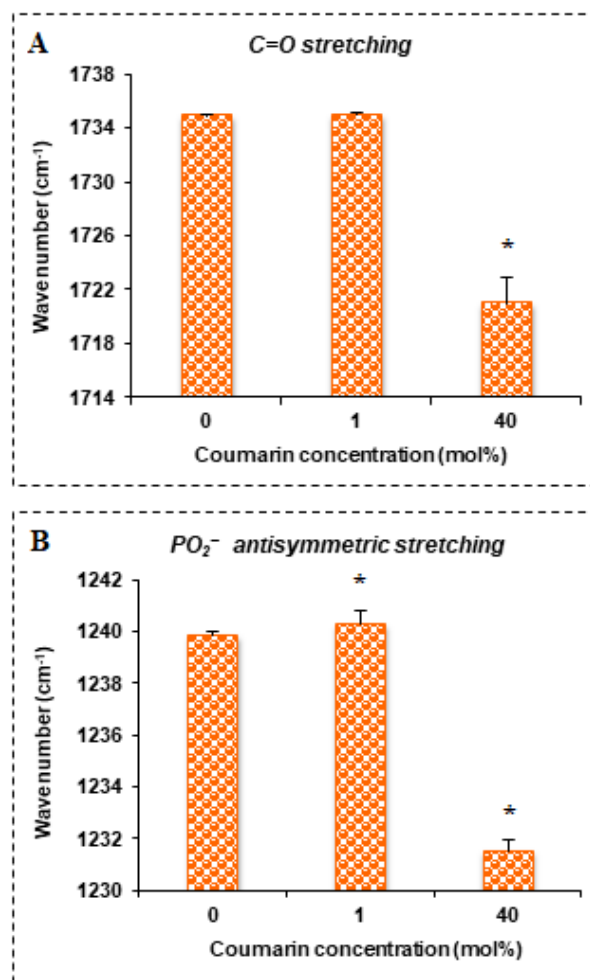


Figure 4. Coumarin concentration dependence of the wavenumber of the CH_2 antisymmetric stretching mode of DMPC liposomes (a). Coumarin concentration dependence of the bandwidth of the CH_2 antisymmetric stretching mode of DMPC liposomes (b). Asterisk (*) denotes p -value < 0.05 that was considered as a statistically significant.

et al. 2003). However, one of the mechanisms in the protection against peroxidation could be the interaction of polyphenolic components with lipid membranes. There are two probable interactions; i) if polyphenols partition in the non-polar part of the bilayer, which is related with their hydrophobic nature, they can alter membrane fluidity, ii) when the more hydrophilic flavonols interacts with the polar head groups of lipids at the membrane's lipid-water interface, they are able to form hydrogen bonds with these head groups, and thus provide some protection to the bilayer (Oteiza *et al.* 2005, Sadžak *et al.* 2020).

Coumarin concentration dependence of the wavenumber of $\nu(\text{C}=\text{O})$ of DMPC liposomes is demonstrated in Figure 5a. As seen from graph, the addition of 40 mol% (high) concentration of coumarin into pure DMPC liposomes induces an apparent shift of the wavenumber to lower values, which is an indication of hydrogen bonding (Wong and Mantsch 1988, Hübner *et al.* 1994, Ueda *et al.* 1994). However, this shift is not observed in 1 mol% coumarin when compared to pure DMPC liposomes. This indicates that 1 mol% coumarin has no significant effect on the interfacial region of DMPC liposomes for the hydration/dehydration status. When coumarin concentration dependence of the wavenumber of $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ of DMPC liposomes is examined (Figure 5b), 1 mol% coumarin causes a small shift of the wavenumber to higher values, referring to a dehydrated PO_2^- group (Casal *et al.* 1989). However, the inclusion of 40 mol% coumarin significantly decreases the wavenumber values, indicating to a hydrated PO_2^- group (Casal *et al.* 1989), and thus this coumarin concentration has a significant effect on the polar head group of DMPC liposomes for the hydration/dehydration status.

Kalyanram *et al.* (2020) studied the effects of concentration and alkyl tail length of amphiphilic amino methyl coumarin on dipalmitoyl phosphatidylcholine/dipalmitoylphosphatidylserine (DPPC/DPPS) lipid bilayer by using several experimental techniques and molecular dynamics (MD) simulations. From their fluorescence spectroscopy results, it was observed that the inclusion of lower concentration (5 mM) of short-tailed (C_5) coumarin into DPPC/DPPS liposomes shifts the spectrum towards higher wavelength (red shift), indicating the electrostatic binding and insertion of these molecules into the DPPC/DPPS lipid bilayer. This red shift was also observed for the other coumarin molecules (C_9 and C_{12}), but the long-tailed (C_{12}) coumarin has a higher shift in fluorescence when compared to C_5 and C_9 due to the intermolecular hydrogen bonds between the longer alkyl tail of coumarin and the hydrocarbon chains of



lipids. However, at 25 mM coumarin concentration, fluorescence intensity was reduced

Figure 5. Coumarin concentration dependence of the wavenumber of the C=O stretching mode of DMPC liposomes (a). Coumarin concentration dependence of the wavenumber of the PO_2^- antisymmetric stretching mode of DMPC liposomes (b). Asterisk (*) denotes p-value < 0.05 that was considered as a statistically significant.

due to fluorescence quenching caused by aggregation. In addition to the experimental results, MD simulations were performed using short-tailed (C_5) and long-tailed (C_{12}) coumarin at different concentrations in the 85:15 DPPC/DPPS lipid bilayer at 323 K. When 42 C_5 coumarin (C_5 -42) molecules added into the lipid system, these short-tailed molecules penetrated in the DPPC/DPPS lipid bilayer. However, their head groups interacted firstly with the head groups of these lipids. Thus, C_5 coumarin changed the physical properties of the

lipid system by increasing the area per lipid (A_L) and decreasing the bilayer thickness (D_M). For C_5 -166 and C_5 -209 systems at high concentrations of C_5 coumarin, these alterations were also occurred. When long-tailed (C_{12}) coumarin systems were taken into account, it was observed that coumarins at low (C_{12} -42) and high (C_{12} -166) concentrations interact with the hydrocarbon chains of lipids without alterations in A_L and D_M as a result of stable interactions. However, C_{12} -184 and C_{12} -209 coumarins disrupted the lipid bilayers as a consequence of which an aggregation is formed. In addition, their MD simulations were indicated that both C_5 and C_{12} coumarins have flip-flop behavior in the DPPC/DPPS lipid bilayer and C_5 systems have a lower flip-flop percentage than C_{12} systems at the same concentration. These findings are in agreement with our ATR-FTIR spectroscopy study indicating that the simple coumarin used in our study changes the physical properties of DMPC lipid bilayer by decreasing the order and increasing the fluidity of the system depending on the concentration.

Sarpietro *et al.* (2011) investigated the interactions of three coumarins (esculin, esculetin, and scopoletin) with DMPC multilamellar vesicles (MLVs) or monolayers as biomembrane models by applying Langmuir–Blodgett and DSC (differential scanning calorimetry) methods. Their findings showed that the addition of increasing molar fraction of these three coumarins into DMPC MLVs induces a decrease in T_m (the gel to liquid-crystalline phase transition temperature), suggesting a membrane destabilization resulting from the participating of coumarins between the phospholipids. However, they also reported that scopoletin and esculetin have a more destabilization effect than esculin. For this situation, they suggested that esculin remains near the polar headgroup of phospholipids while the other two coumarins stay close to the polar headgroup and span toward the acyl tails of them. In our study, it was observed that 40 mol% concentration of coumarin makes strong hydrogen bonding with the C=O and PO_2^- groups of DMPC. However, coumarin

possess six hydrogen atoms and it is quite possible that it can construct hydrogen bonds and interact with its environment with its carboxyl oxygen and hydrogens. The skeletal coumarin in our study has not any short or long-tailed alkyl chain. Thus, the complete penetration into the hydrophobic core might not be expected based on the results discussed by both Kalyanram *et al.* (2020) and Sarpietro *et al.* (2011). Our results clearly indicate that skeletal coumarin interacted with both polar headgroup and interfacial region of the DMPC strongly depending on the concentration. In conclusion, the molecular structures of coumarins are quite important for their localization and orientation in the phospholipid bilayers. The type and location of the substituent connected to the aromatic ring of coumarin compounds have a significant impact on their antioxidant activity (Bubols *et al.* 2013).

Acknowledgements

This work was supported by Ege University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: 18-FEN-030 and FKB-2019-20405.

4. References

- Akoudad, S., Darweesh, S.K.L., Leening, M.J.G., Koudstaal, P.J., Hofman, A., van der Lugt, A., Stricker, B.H., Ikram, M.A. and Vernooij, M.W., 2014. Use of coumarin anticoagulants and cerebral microbleeds in the general population. *Stroke*, **45**, 3436–3439.
- Al-Majedy, Y.K., Kadhum, A.A.H., Al-Amiery, A.A. and Mohamad, A.B., 2017. Coumarins: The antimicrobial agents. *Systematic Reviews in Pharmacy*, **8**, 62–70.
- Altunayar-Unsalan, C., Unsalan, O. and Mavromoustakos, T., 2022a. Insights into molecular mechanism of action of citrus flavonoids hesperidin and naringin on lipid bilayers using spectroscopic, calorimetric, microscopic and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, **347**, 118411.
- Altunayar-Unsalan, C., Unsalan, O. and Mavromoustakos, T., 2022b. Molecular interactions of hesperidin with DMPC/cholesterol bilayers. *Chemico-Biological Interactions*, **366**, 110131.
- Bangham, A.D., Standish, M.M. and Watkins, J.C., 1965. Diffusion of univalent ions across the lamellae of

- swollen phospholipids. *Journal of Molecular Biology*, **13**, 238–252.
- Bangham, A.D., 1978. Properties and uses of lipid vesicles: an overview. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **308**, 2–7.
- Beillerot, A., Domínguez, J.-C.R., Kirsch, G. and Bagrel, D., 2008. Synthesis and protective effects of coumarin derivatives against oxidative stress induced by doxorubicin. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **18**, 1102–1105.
- Benderitter, M., Vincent-Genod, L., Pouget, J.P. and Voisin, P., 2003. The cell membrane as a biosensor of oxidative stress induced by radiation exposure: a multiparameter investigation. *Radiation Research*, **159**, 471–483.
- BIOVIA, Dassault Systèmes, Discovery Studio Visualizer, v20.1.0.19295, Dassault Systèmes, San Diego, 2019.
- Bin, X., Zawisza, I., Goddard, J.D. and Lipkowski, J., 2005. Electrochemical and PM-IRRAS studies of the effect of the static electric field on the structure of the DMPC bilayer supported at a Au(111) electrode surface. *Langmuir*, **21**, 330–347.
- Briuglia, M.L., Rotella, C., McFarlane, A. and Lamprou, D.A., 2015. Influence of cholesterol on liposome stability and on in vitro drug release. *Drug Delivery and Translational Research*, **5**, 231–242.
- Bubols, G.B., Vianna, D. da R., Medina-Reimon, A., von Poser, G., Lamuela-Raventos, R.M., Eifler-Lima, V.L., Garcia, S.C., 2013. The antioxidant activity of coumarins and flavonoids. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, **13**, 318–334.
- Burgess, I., Li, M., Horswell, S.L., Szymanski, G., Lipkowski, J., Majewski, J. and Satija, S., 2004. Electric field-driven transformations of a supported model biological membrane—an electrochemical and neutron reflectivity study. *Biophysical Journal*, **86**, 1763–1776.
- Casal, H.L., Cameron, D.G., Smith, I.C.P. and Mantsch, H.H., 1980. Acholeplasma laidlawii membranes: a Fourier Transform Infrared study of the influence of protein on lipid organization and dynamics. *Biochemistry*, **19**, 444–451.
- Casal, H.L., Mantsch, H.H. and Hauser, H., 1989. Infrared and ³¹P-NMR studies of the interaction of Mg²⁺ with phosphatidylserines: effect of hydrocarbon chain unsaturation. *Biochimica et Biophysica Acta*, **982**, 228–236.
- Ćavar, S., Kovač, F. and Maksimović, M., 2012. Evaluation of the antioxidant activity of a series of 4-methylcoumarins using different testing methods. *Food Chemistry*, **133**, 930–937.
- Chen, L.Z., Sun, W.W., Bo, L., Wang, J.Q., Xiu, C., Tang, W.J., Shi, J.B., Zhou, H.P. and Liu, X.H., 2017. New arylpyrazoline-coumarins: synthesis and anti-inflammatory activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **138**, 170–181.
- Cieślík-Boczula, K., 2018. Influence of resveratrol on interactions between negatively charged DPPC/DPPG membranes and positively charged poly-L-lysine. *Chemistry and Physics of Lipids*, **214**, 24–34.
- Damodaran, K.V. and Merz, K.M. Jr., 1994. A comparison of DMPC- and DLPE-based lipid bilayers. *Biophysical Journal*, **66**, 1076–1087.
- de la Haba, C., Palacio, J.R., Martínez, P. and Morros, A., 2013. Effect of oxidative stress on plasma membrane fluidity of THP-1 induced macrophages. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1828**, 357–364.
- Demetzos, C., Angelopoulou, D., Kolocouris, A., Daliani, I. and Mavromoustakos, T., 2001. Structure elucidation, conformational analysis and thermal effects on membrane bilayers of an antimicrobial myricetin ether derivative. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **38**, 703–710.
- Derenne, A., Claessens, T., Conus, C. and Goormaghtigh, E., 2013. Infrared spectroscopy of membrane lipids. In: Roberts G.C.K. (ed.) *Encyclopedia of biophysics*, 2013th edn. Berlin, Heidelberg, Germany, Springer pp 1074–1081.
- Duong, T.H., Mehler, E.L. and Weinstein, H., 1999. Molecular dynamics simulations of membranes and a transmembrane helix. *Journal of Computational Physics*, **151**, 358–387.
- Emami, S. and Dadashpour, S., 2015. Current developments of coumarin-based anti-cancer agents in medicinal chemistry. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **102**, 611–630.
- Fadel, O., El Kirat, K. and Morandat, S., 2011. The natural antioxidant rosmarinic acid spontaneously penetrates membranes to inhibit lipid peroxidation in situ. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1808**, 2973–2980.
- Gericke, A. and Hühnerfuss, H., 1993. In situ investigation of saturated long-chain fatty acids at the air/water interface by external infrared reflection-absorption spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 12899–12908.

- Hong, M., Schmidt-Rohr, K. and Zimmermann, H., 1996. Conformational constraints on the headgroup and sn-2 chain of bilayer DMPC from NMR dipolar couplings. *Biochemistry*, **35**, 8335–8341.
- Hull, M.C., Cambrea, L.R. and Hovis, J.S., 2005. Infrared spectroscopy of fluid lipid bilayers. *Analytical Chemistry*, **77**, 6096–6099.
- Hübner, W., Mantsch, H.H., Paltauf, F. and Hauser, H., 1994. Conformation of phosphatidylserine in bilayers as studied by Fourier transform infrared spectroscopy. *Biochemistry*, **33**, 320–326.
- Kalyanram, P., Ma, H., Marshall, S., Goudreau, C., Cartaya, A., Zimmermann, T., Stadler, I., Nangia, S. and Gupta, A., 2020. Interaction of amphiphilic coumarin with DPPC/DPPS lipid bilayer: effects of concentration and alkyl tail length. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, 15197.
- Kaplán, P., Doval, M., Majerová, Z., Lehotský, J. and Račay, P., 2000. Iron-induced lipid peroxidation and protein modification in endoplasmic reticulum membranes. Protection by stobadine. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, **32**, 539–547.
- Keri, R.S., Sasidhar, B.S., Nagaraja, B.M. and Santos, M.A., 2015. Recent progress in the drug development of coumarin derivatives as potent antituberculosis agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **100**, 257–269.
- Khattari, Z., Sayyed, M.I., Qashou, S.I., Fafous, I., Al-Abdullah, T. and Maghrabi, M., 2017. Interfacial behavior of myristic acid in mixtures with DMPC and cholesterol. *Chemical Physics*, **490**, 106–114.
- Kothekar, V., 1996. Molecular dynamics study of interaction of dimyristoyl phosphatidylcholine with water. *Journal of Biosciences*, **21**, 577–597.
- Koukoulitsa, C., Durdagi, S., Siapi, E., Villalonga-Barber, C., Alexi, X., Steele, B.R., Micha-Screttas, M., Alexis, M.N., Tsantili-Kakoulidou, A. and Mavromoustakos, T., 2011. Comparison of thermal effects of stilbenoid analogs in lipid bilayers using differential scanning calorimetry and molecular dynamics: correlation of thermal effects and topographical position with antioxidant activity. *European Biophysics Journal*, **40**, 865–875.
- Lee, D.C. and Chapman, D., 1986. Infrared spectroscopic studies of biomembranes and model membranes. *Bioscience Reports*, **6**, 235–256.
- Li, M., Chen, M., Sheepwash, E., Brosseau, C.L., Li, H., Pettinger, B., Gruler, H. and Lipkowski, J., 2008. AFM studies of solid-supported lipid bilayers formed at a Au(111) electrode surface using vesicle fusion and a combination of Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer techniques. *Langmuir*, **24**, 10313–10323.
- Lin, H.-C., Tsai, S.-H., Chen, C.-S., Chang, Y.-C., Lee, C.-M., Lai, Z.-Y. and Lin, C.-M., 2008. Structure–activity relationship of coumarin derivatives on xanthine oxidase-inhibiting and free radical-scavenging activities. *Biochemical Pharmacology*, **75**, 1416–1425.
- Liu, Y.-P., Yan, G., Xie, Y.-T., Lin, T.-C., Zhang, W., Li, J., Wu, Y.-J., Zhou, J.-Y. and Fu, Y.-H., 2020. Bioactive prenylated coumarins as potential anti-inflammatory and anti-HIV agents from *Clausena lenis*. *Bioorganic Chemistry*, **97**, 103699.
- Lončar, M., Jakovljević, M., Šubarić, D., Pavlić, M., Služek, V.B., Cindrić, I. and Molnar, M., 2020. Coumarins in food and methods of their determination. *Foods*, **9**, 645.
- Longo, E., Ciuchi, F., Guzzi, R., Rizzuti, B. and Bartucci, R., 2016. Resveratrol induces chain interdigitation in DPPC cell membrane model systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **148**, 615–621.
- López-García, F., Micol, V., Villalaín, J. and Gómez-Fernández, J.C., 1993. Infrared spectroscopic study of the interaction of diacylglycerol with phosphatidylserine in the presence of calcium. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1169**, 264–272.
- Mahajan, S. and Mahajan, R.K., 2013. Interactions of phenothiazine drugs with surfactants: a detailed physicochemical overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, **199–200**, 1–14.
- Mantsch, H.H., 1984. Biological applications of Fourier transform infrared spectroscopy. A study of phase transitions in biomembranes. *Journal of Molecular Structure*, **113**, 201–212.
- Marsan, M.P., Muller, I., Ramos, C., Rodriguez, F., Dufourc, E.J., Czaplicki, J. and Milon, A., 1999. Cholesterol orientation and dynamics in dimyristoylphosphatidylcholine bilayers: a solid state deuterium NMR analysis. *Biophysical Journal*, **76**, 351–359.
- Matos, M.J., Pérez-Cruz, F., Vazquez-Rodriguez, S., Uriarte, E., Santana, L., Borges, F. and Olea-Azar, C., 2013. Remarkable antioxidant properties of a series of hydroxy-3-aryl coumarins. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **21**, 3900–3906.

- Robledo-O’Ryan, N., Matos, M.J., Vazquez-Rodriguez, S., Santana, L., Uriarte, E., Moncada-Basualto, M., Mura, F., Lapier, M., Maya, J.D. and Olea-Azar, C., 2017. Synthesis, antioxidant and antichagasic properties of a selected series of hydroxy-3-aryl coumarins. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **25**, 621–632.
- Mavromoustakos, T., Yang, D.P., Charalambous, A., Herbertte, L.G. and Makriyannis, A., 1990. Study of the topography of cannabinoids in model membranes using X-ray diffraction. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1024**, 336–344.
- Mirunalini, S. and Krishnaveni, M., 2011. Coumarin: a plant derived polyphenol with wide biomedical applications. *International Journal of PharmTech Research*, **3**, 1693–1696.
- Mishra, S., Pandey, A. and Manvati, S., 2020. Coumarin: An emerging antiviral agent. *Heliyon*, **6**, e03217.
- Miskowiec, A., Buck, Z.N., Hansen, F.Y., Kaiser, H., Taub, H., Tyagi, M., Diallo, S.O., Mamontov, E. and Herwig, K.W., 2017. On the structure and dynamics of water associated with single-supported zwitterionic and anionic membranes. *Journal of Chemical Physics*, **146**, 125102.
- Niaz, T., Shabbir, S., Noor, T., Rahman, A. Bokhari, H. and Imran, M., 2018. Potential of polymer stabilized nanoliposomes to enhance antimicrobial activity of nisin Z against foodborne pathogens. *LWT - Food Science and Technology*, **96**, 98–110.
- Oteiza, P.I., Erlejman, A.G., Verstraeten, S.V., Keen, C.L. and Fraga, C.G., 2005. Flavonoid membrane interactions: a protective role of flavonoids at the membrane surface?. *Clinical and Developmental Immunology*, **12**, 19–25.
- Pasenkiewicz-Gierula, M., Takaoka, Y., Miyagawa, H., Kitamura, K. and Kusumi, A., 1999. Charge pairing of headgroups in phosphatidylcholine membranes: A molecular dynamics simulation study. *Biophysical Journal*, **76**, 1228–1240.
- Pereira-Leite, C., Nunes, C. and Reis, S., 2013. Interaction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs with membranes: In vitro assessment and relevance for their biological actions. *Progress in Lipid Research*, **52**, 571–584.
- Pérez-Cruz, K., Moncada-Basualto, M., Morales-Valenzuela, J., Barriga-González, G., Navarrete-Encina, P., Núñez-Vergara, L., Squella, J.A. and Olea-Azar, C., 2018. Synthesis and antioxidant study of new polyphenolic hybrid-coumarins. *Arabian Journal of Chemistry*, **11**, 525–537.
- Petrache, H.I., Tristram-Nagle, S. and Nagle, J.F., 1998. Fluid phase structure of EPC and DMPC bilayers. *Chemistry and Physics of Lipids*, **95**, 83–94.
- Prenner, E.J., Lewis, R.N., Kondejewski, L.H., Hodges, R.S. and McElhaney, R.N., 1999. Differential scanning calorimetric study of the effect of the antimicrobial peptide gramicidin S on the thermotropic phase behavior of phosphatidylcholine, phosphatidylethanolamine and phosphatidylglycerol lipid bilayer membranes. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1417**, 211–223.
- Robson, A.L., Dastoor, P.C., Flynn, J., Palmer, W., Martin, A., Smith, D.W., Woldu, A. and Hua, S., 2018. Advantages and limitations of current imaging techniques for characterizing liposome morphology. *Frontiers in Pharmacology*, **9**, 80.
- Sadžak, A., Mravljak, J., Maltar-Strmečki, N., Arsov, Z., Baranović, G., Erceg, I., Kriechbaum, M., Strasser, V., Příbyl, J. and Šegota, S., 2020. The structural integrity of the model lipid membrane during induced lipid peroxidation: the role of flavonols in the inhibition of lipid peroxidation. *Antioxidants*, **9**, 430.
- Saija, A., Bonina, F., Trombetta, D., Tomaino, A., Montenegro, L., Smeriglio, P. and Castelli, F., 1995. Flavonoid-biomembrane interactions: A calorimetric study on dipalmitoylphosphatidylcholine vesicles. *International Journal of Pharmaceutics*, **124**, 1–8.
- Sarpietro, M.G., Giuffrida, M.C., Ottimo, S., Miceli, D. and Castelli, F., 2011. Evaluation of the interaction of coumarins with biomembrane models studied by differential scanning calorimetry and Langmuir-Blodgett techniques. *Journal of Natural Products*, **74**, 790–795.
- Scheibe, C. and Hauser, K., 2018. Orientation of lipids in solid supported lipid bilayers studied by polarized ATR-FTIR spectroscopy. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, **7**, 17–24.
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., and Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, **9**, 671–675.
- Solans, R., Motta, C., Solá, R., La Ville, A.E., Lima, J., Simeón, P., Montellà, N., Armadans-Gil, L., Fonollosa, V. and Vilardell, M., 2000. Abnormalities of erythrocyte membrane fluidity, lipid composition, and lipid peroxidation in systemic sclerosis: evidence of free radical-mediated injury. *Arthritis & Rheumatology*, **43**, 894–900.

- Sorkin, R., Kampf, N., Dror, Y., Shimoni, E. and Klein, J., 2013. Origins of extreme boundary lubrication by phosphatidylcholine liposomes. *Biomaterials*, **34**, 5465–5475.
- Sreekanth, V. and Bajaj, A., 2013. Fluorescence (fluidity/hydration) and calorimetric studies of interactions of bile acid–drug conjugates with model membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, **117**, 2123–2133.
- Trucillo, P., Campardelli, R. and Reverchon, E., 2018. Production of liposomes loaded with antioxidants using a supercritical CO₂ assisted process. *Powder Technology*, **323**, 155–162.
- Ueda, I., Chiou, J.S., Krishna, P.R. and Kamaya, H., 1994. Local anesthetics destabilize lipid membranes by breaking hydration shell: infrared and calorimetry studies. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1190**, 421–429.
- Weisz, K., Gröbner, G., Mayer, C., Stohrer, J. and Kothe, G., 1992. Deuteron nuclear magnetic resonance study of the dynamic organization of phospholipid/cholesterol bilayer membranes: molecular properties and viscoelastic behavior. *Biochemistry*, **31**, 1100–1112.
- Witaicenis, A., Seito, L.N., da Silveira Chagas, A., de Almeida Jr, L.D., Luchini, A.C., Rodrigues-Orsi, P., Cestari, S.H. and Di Stasi, L.C., 2014. Antioxidant and intestinal anti-inflammatory effects of plant-derived coumarin derivatives. *Phytomedicine*, **21**, 240–246.
- Wood, M.H., Milan, D.C., Nichols, R.J., Casford, M.T.L. and Horswell, S.L., 2021. A quantitative determination of lipid bilayer deposition efficiency using AFM. *RSC Advances*, **11**, 19768.
- Wong, P.T.T. and Mantsch, H.H., 1988. High pressure infrared spectroscopic evidence of water binding sites in 1,2-diacyl phospholipids. *Chemistry and Physics of Lipids*, **46**, 213–224.
- Zawisza, I., Bin, X. and Lipkowski, J., 2004. Spectroelectrochemical studies of bilayers of phospholipids in gel and liquid state on Au(111) electrode surface. *Bioelectrochemistry*, **63**, 137–147.
- Zhang, H.-Y. and Wang, L.-F., 2004. Theoretical elucidation of structure–activity relationship for coumarins to scavenge peroxy radical. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **673**, 199–202.
- Zhang, Y., Pu, C., Tang, W., Wang, S. and Sun, Q., 2020. Effects of four polyphenols loading on the attributes of lipid bilayers. *Journal of Food Engineering*, **282**, 110008.
- Zhao, L. and Feng, S.S., 2006. Effects of cholesterol component on molecular interactions between paclitaxel and phospholipid within the lipid monolayer at the air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **300**, 314–326.
- Zubrzycki, I.Z., Xu, Y., Madrid, M. and Tang, P., 2000. Molecular dynamics simulations of a fully hydrated dimyristoylphosphatidylcholine membrane in liquid–crystalline phase. *Journal of Chemical Physics*, **112**, 3437–3441.

Araştırma Makalesi / Research Article

Molecular Modelling of Ionic Liquid Ligands based Zirconium Complexes for Ethylene Copolymerization with Octene-1**Zeynab GANBARLI¹, Hamida AZIZBEYLI^{*1}, Matlab KHAMİYEV¹, Khayala SEIDOVA¹, Yetar BABASHOVA¹**¹The Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences, Polymerization catalysis laboratory, Baku

e-posta: qenberlizeynab@gmail.com

*Sorumlu yazar e-posta: ezizbeylihemide@yahoo.com

e-posta: mxamiyev@yahoo.com

e-posta: seidovakh@gmail.com

e-posta: yetar.babashova@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4227-0992>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5341-6750>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2761-3419>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7242-4262>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6487-1532>

Geliş Tarihi: 03.06.2022

Kabul Tarihi: 13.02.2023

Abstract

This paper presents the results of obtaining new easily preparing zirconium-containing complex catalytic systems for ethylene copolymerization and their theoretical studies. The synthesized arylimine metal complexes with "grafted" ionic-liquid ligands have been tested in the liquid-phase copolymerization process of ethylene in the aromatic solvents medium. It has been shown that the prepared catalytic systems can be used together with ionic liquids such as [bmim]BF₄ and [bmim]HSO₄. Using of organoaluminum compounds such as methylaluminiumoxane and (C₂H₅)₂AlCl, these catalytic systems provide the formation of mixtures of the linear PE with high density, different thermodynamic characteristics, molecular mass distribution and crystallinity. It was found that these catalytic systems allow to control the structure and composition of the products obtained. It is known that in organometallic catalysis, ligands within a metal complexes play an important role in the formation of catalytic active centers. The nature of the catalytic centers also has a great influence on preparation of (co)polymers with various structures. Therefore, the choice of ligands is a very important factor for obtaining products with desired properties. The structural parameters of the synthesized catalytic systems were investigated using HyperChem software (version 8, Hypercube Inc.). Activation energy, dipole moment, bond angle, the bond length, the HOMO and LUMO orbitals have been calculated.

KeywordsEthylene;
Polymerization; ionic
liquids; Metal complex;
Polyethylene**Etilenin Okten-1 ile Kopolimerizasyonu için İyonik Sıvı Ligandlar İçeren Zirkonyum Komplekslerin Moleküler Modellemesi****Öz**

Bu makale, etilen kopolimerizasyonu için yeni kolayca hazırlanabilen zirkonyum içeren kompleks katalitik sistemlerin elde edilmesinin sonuçlarını ve teorik çalışmalarını sunmaktadır. "Aşılmalı" iyonik sıvı ligandları ile sentezlenen arilimin metal kompleksleri, aromatik çözücüler ortamında etilenin sıvı fazlı kopolimerizasyon işleminde test edilmiştir. Hazırlanan katalitik sistemlerin [bmim]BF₄ ve [bmim]HSO₄ gibi iyonik sıvılarla birlikte kullanılabileceği gösterilmiştir. Metilalüminyumoksan ve (C₂H₅)₂AlCl gibi organoalüminyum bileşikleri kullanıldığında bu katalitik sistemler farklı termodinamik özellik, moleküler kütle dağılımı ve kristal yapıya sahip, lineer yüksek yoğunluklu PE karışımlarının oluşmasını sağlar. Bu katalitik sistemlerin, elde edilen ürünlerin yapısını ve bileşimini kontrol etmeye izin verdiği bulunmuştur. Organometalik katalizde, metal kompleksler içindeki ligandların, katalitik aktif merkezlerin oluşumunda önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Katalitik merkezlerin doğası da çeşitli yapılara sahip kopolimerlerin

Anahtar kelimelerEtilen; Polimerizasyon;
İyonik sıvılar; Metal
kompleks; Polietilen

hazırlanmasında büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle istenilen özelliklere sahip ürünlerin elde edilmesinde ligand seçimi çok önemli bir faktördür. Sentezlenen katalitik sistemlerin yapısal parametreleri HyperChem yazılımı (versiyon 8, Hypercube Inc.) kullanılarak araştırıldı. Aktivasyon enerjisi, dipol momenti, bağ açısı, bağ uzunluğu, HOMO ve LUMO orbitalleri hesaplanmıştır.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

The scientific direction called "Green Chemistry" appeared in the 90s of the 20th century and has found quickly supporters in the chemistry community. New approach to the chemical reactions and processes that have being developed in many laboratories around the world have been designed to drastically reduce the environmental impact of large-scale chemical production (IntRef.1) Chemical risks can be inevitably arise when aggressive environments are used in the chemical industry. Taking precautions against these risks is traditionally done by industrial workers by limiting their contact with these substances. "Green chemistry" suggests a different strategy such as thoughtfully and eco-friendly selection of initial materials and process schemes generally excluding the use of harmful substances (Azizov 2010, Greer 2020, Akhundova 2019).

In the last 20–25 years, low-melting salts (ionic liquids-IL) have attracted great attention of researchers due to the uniqueness of their properties - non-volatility, incombustibility, a wide temperature range of being in a liquid state, high thermal and electrical conductivity, low toxicity, and high thermal stability. According to these properties, IL is the main focus of Green Chemistry. A remarkable feature of ionic liquids is the ability of "fine tuning" their properties which can be tailored by judicious selection of cation, anion, and substituents. This make it possible to obtain hydrophilic and hydrophobic, acidic and basic ionic liquids. For example, tetrafluoroborate ILs miscible with water at any molar ratio whereas ionic liquids with the same cations based on the hexafluorophosphate anion show hydrophobic properties and also insoluble in saturated hydrocarbons (Meindersma 2012).

Increasing interest to studying and using of ILs in chemistry and chemical technology is not only simulated by their unusual and in many unique properties, but also the possibility of solving some of the environmental problems caused and apply their in chemical production. This is primarily related to the vapor pressure of ionic liquids, which favorably distinguishes them from traditional volatile organic solvents. Due to their ability to dissolve metal complexes and even metal salts, which are immiscible with non-polar solvents, ionic liquids make it possible to organize two-phase catalytic systems. This property of the IL makes catalyst recycle and product separation easily. Because of these qualities IL can be safely used in the processes of the two-phase catalysis by metal (Mao 2013).

Although there are many experimental data in this field, complex theoretical researches have a special value and are very important nowadays. Preliminary theoretical calculations allow to save time on while conducting experiments, predict results and set the correct tasks (Reis 2022).

This scientific work is devoted to the results on the preparation of new and easily obtaining zirconium-containing arylimine complex catalytic systems and molecular modelling of obtaining ligands and arylimine catalytic systems. Zirconium complexes with ionic liquid type ligands were synthesized and tested in the ethylene polymerization process. The ionic liquids such as 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate were used as modifiers in these reactions.

2. Materials and methods

Schlenk techniques (operating in an inert atmosphere) were mainly used in experimental works. The common features of all working methods in an inert atmosphere were the

removal of air from the reaction medium by vacuum, as well as the use of inert gases such as argon or nitrogen.

Ethylene used as a monomer (with a purity of 99.9%) was obtained from the pyrolysis process EP-300 in Sumgayit, Republic of Azerbaijan and dried over aluminum oxide.

Toluene, heptane and hexane stored in Schlenk-type glass containers were used as solvents for polymerization processes (99% purity, German production "Alfa Aesar"), precleaned, dried on sodium, and then stored in Schlenk glass bottles.

Ethyl and isopropyl alcohols have been used as deactivators of catalytic systems after the polymerization of ethylene.

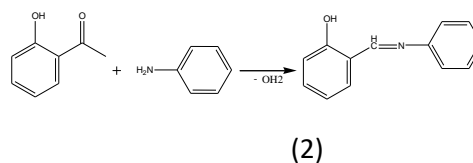
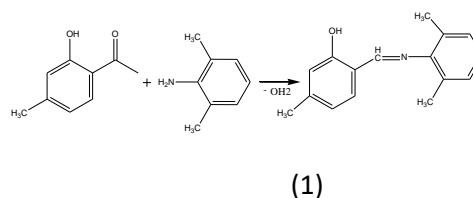
Ionic liquid - 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate - [bmim]BF₄ - (AlfaAesar, A Johnson Matthey Company), MM = 226.02 g/mol, d₄₂₀ = 1.21 g/cm³ nd₂₀ = 1.52.

Ionic liquid - 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate - [bmim]HSO₄ - (AlfaAesar, A Johnson Matthey Company), MM= 208.24 g/mol, d₄₂₀ = 1.367 g/cm³, nd₂₀ = 1.5316.

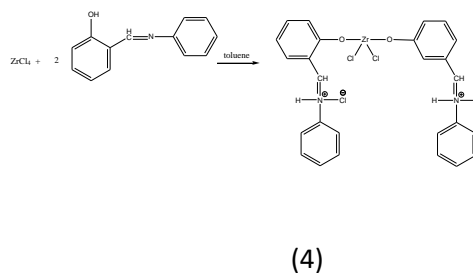
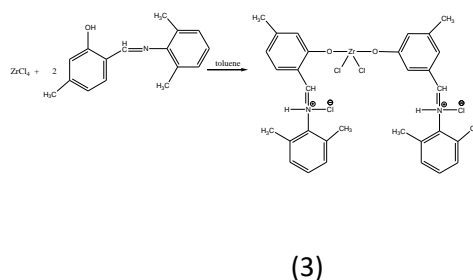
As a co-catalyst of the catalytic system was used 10% solution in toluene of methylaluminoxane (MAO) was purchased from Aldrich Chemical Company (d=0,875 g/sm³, Tb.p =111oC).

2.1. Synthesis of metal complexes with ionic-liquid type ligands

The above mentioned compounds used as ligands (L) were synthesized according to the relevant Schiff base formation reaction. 2,6-dimethylaniline and aniline were used as aromatic amine donors to form Schiff's base. L₁ ligand were obtained by the condensation of 4-methyl salicylic aldehyde with 2,6-dimethylaniline (1). L₂ ligand were obtained by the condensation of salicylic aldehyde with aniline (2). These ligands also are lewis bases because they donate electron pairs to the central atom.



Since the nitrogen atom in the imine bond, also known as azomethine nitrogen, contains unpaired electrons, they can form complexes. On the other hand, by means of its π -orbitals the azomethine system can be a coordination site for ions. So, MC1 (3) and MC2 (4) metal complexes were obtained by adding Schiff based L1 and L2 ligands to ZrCl₄ solution in toluene under stirring in a nitrogen, respectively.



In a short period of time the reaction solution turned to yellow. The released HCl binds to the ligand by forming an ionic bond with the π -orbital of azomethine group and form strong metal complex. The obtained complexes are conventionally called "ionic-liquid ligand based complexes" due to forming quaternary ammonium salt-type structures (Qanbarli 2020, Ganbarli 2022).

2.2. Polymerization of ethylene

Ethylene polymerization was carried out in an autoclave made of stainless steel and designed for high pressure. The temperature in the reaction zone was maintained by an ultrathermostat and measured by a thermocouple of the recording device. The autoclave was equipped with a mixer, a jacket for cooling or heating, and nozzles for the entry of components, solvent, and aluminum-organic compound. The pressure in the reactor and ethylene stored cylinder was monitored by a manometer. Prior to the process, the reactor was connected to a vacuum system, cleaned of oxygen and moisture under vacuum at a temperature of 65-70°C during 1-2 hours. Then the reactor was fed with dry argon or nitrogen. The polymerization of ethylene was mainly carried out in an aromatic solvent medium. Preparation the solutions of the catalyst components and delivery to the reactor were carried out under argon or nitrogen. The components of the reaction mixture were introduced into the reactor as follows: solution of metal complex, ionic liquid, aluminum organic compounds (MAO or $(C_2H_5)_2AlCl$) and the residual amount of solvent. After mixing the component of the catalytic systems during 15-20 minute at room temperature (20-22 °C) ethylene was introduced to the reactor. At the end of the reaction, the active catalyst was decontaminated with a 10% of alcohol solution of HCl acid. The polymer is filtered and washed well with acidified ethanol and then with distilled water. After washing and filtration, the polymer is heated to 60-70 °C and dried in vacuum for obtaining constant weight.

2.3. Physicochemical methods of analysis

The thermodynamic parameters of polymers were determined by the DSC method using a Q-20 differential-scanning calorimeter (manufactured by Thermoelectron Corporation (USA)) at 10 °C/min in an air or nitrogen atmosphere.

The structure and composition of the obtained products were determined by Spectrum One spectrophotometer (manufactured by Perkin

Elmer (USA)) and infrared spectroscopy in the spectral range of 400-4000 cm^{-1} .

The density of the polymer samples was measured by pycnometric method.

X-ray diffraction of the samples were carried out on a PANalytical Empyren diffractometer manufactured in the Netherlands.

2.4. Theoretical methods of analysis

The chemical structure of the desired ligands and their complexes was built using HyperChem software (version 8, Hypercube Inc.) (IntRef. 2). Conformational analysis of the compounds was performed through the semiempirical molecular orbital calculation method. Semiempirical methods introduce parameters based on molecular data. The most commonly used semiempirical methods included in Hyperchem software are AM1 and PM3 methods. They are suitable for predicting heats of formation, ground state geometries and ionization potentials. There is also ZINDO method which is suitable for predicting the visible-UV band of the molecules containing hydrogen atoms and first or second period elements.

Geometry optimization of ligands and their metal complexes was performed through the calculations for activation energy, dipol moment, bond angles and bond length.

Frontier orbitals and chemical reactivity of the ligands and their metal complexes was described through the HOMO and LUMO orbital calculations. The HOMO and LUMO orbitals are commonly known as Frontier Orbitals and were found extremely useful in explaining chemical reactivity.

Total energy gradient was calculated as a root mean square (RMS) value. The gradient (G) is the rate of change of total energy (E) with respect to displacement of each atom in the x, y, and z directions for atoms from 1 to n.

3. Theory/calculation/discussion

For comparison, we have carried out both experimental and theoretical studies.

3.1. Polymerization of ethylene in the presence of MC

The zirconium-containing aryylimine complexes were synthesized according to the previously reported simple method by us (Azizov2008). The HCl released during the reaction is bonded with the nitrogen atom and contained in the ionic liquid type ligand. The obtained complexes forming quaternary ammonium salts like structures were conditionally named as “ligand-charged” complexes. It is known that the step of using an additional organometallic compound, in particular butyl lithium is used for deprotonation of the ligand.

Our previous studies have shown that these catalytic systems are highly effective in the oligomerization (Azizov 2015, Khamiyev 2017, Khamiyev 2016) of ethylene and the polymerization of ethylene in tandem systems with metallocene catalytic systems (Qanbarli 2020).

The results obtained are shown in table 1. As can be seen from the table, the productivity of the catalytic system is 72-134 kg PE / g Zr h⁻¹. Comparative experiments were carried out under the same conditions using TiCl₄ as a precursor of the catalytic system. In this case, the catalyst activity is 110 kg PE / g Zr h⁻¹.

Table 1. Polymerization of ethylene (reaction conditions: P_{et}= 20-30 atm, T = 30-35°C, time = 30 minutes).

MC	IL	Aluminium organic compound	Zr /Al, molar ratio	Catalytic Activity, kg PE/g rZr h-1
MC1	-	MAO	1/5000	79
MC1	[bmim]BF ₄	MAO	1/5000	83
MC1	[bmim]HSO ₄	MAO	1/5000	89
MC1	-	MAO+(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	1/1000/300	115
MC1	[bmim]BF ₄	MAO+(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	1/1000/300	121
MC1	[bmim]HSO ₄	MAO+(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	1/1000/300	132
MC2	-	MAO	1/5000	85

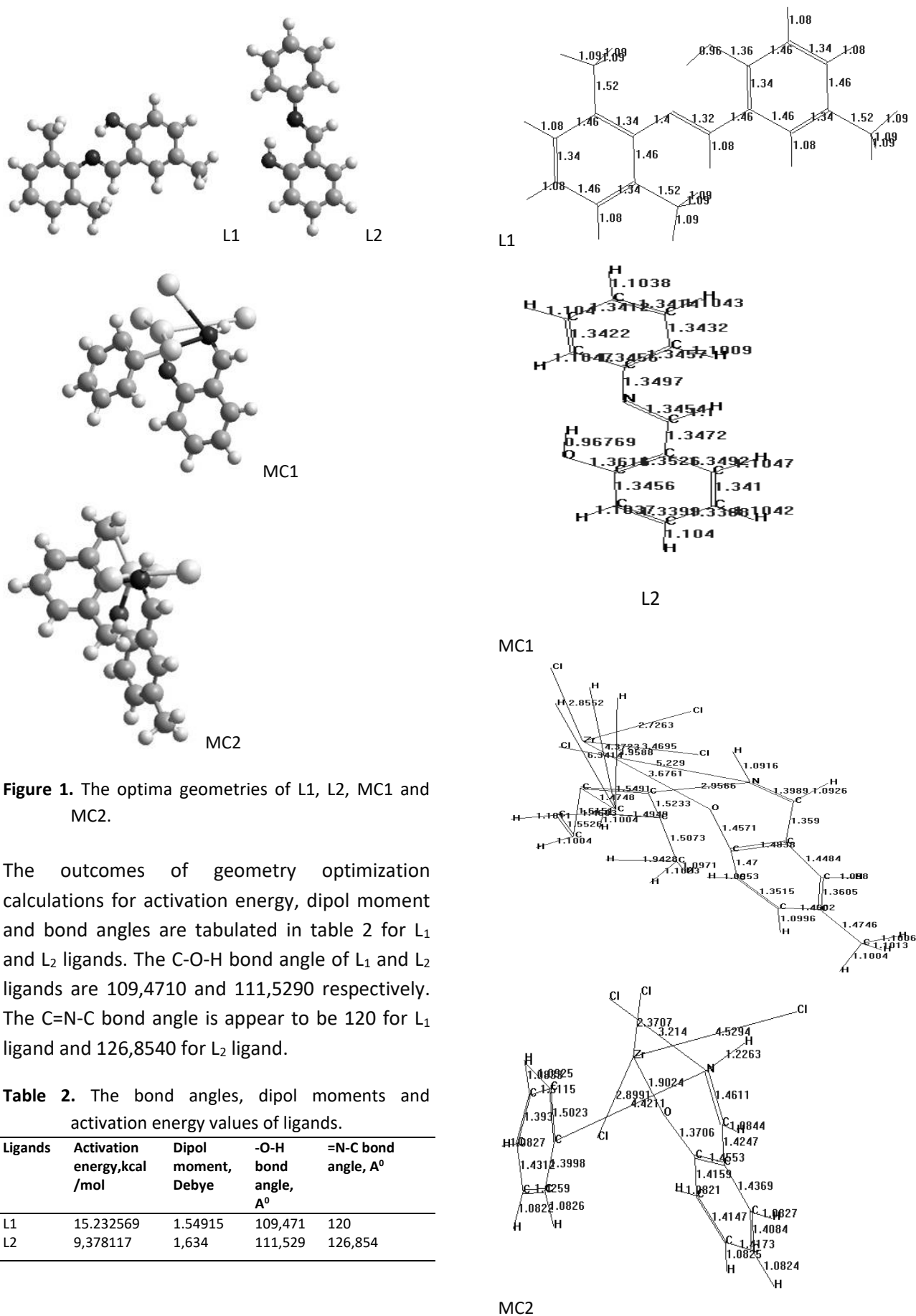
MC2	[bmim]BF ₄	MAO	1/5000	72
MC2	[bmim]HSO ₄	MAO	1/5000	82
MC2	-	MAO+(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	1/1000/300	120
MC2	[bmim]BF ₄	MAO+(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	1/1000/300	126
MC2	[bmim]HSO ₄	MAO+(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	1/1000/300	134

As can be seen from the table 1, MAO and (C₂H₅)₂AlCl were used as cocatalyst in the polymerization process of ethylene. Additional using of (C₂H₅)₂AlCl leads to an increase the activity of the catalytic systems. In this case, it is possible to reduce the amount of MAO. Also, IL are used as solvent of metal complexes. Application of IL as solvent lead to an increase the activity of the catalytic systems. Various analysis methods including infrared spectroscopy, DSC and X-ray diffraction were applied for identification the structure of the synthesized PE (Qanbarli 2020).

The prepared catalytic systems provide for the formation of mixtures of linear PEs having a high molecular weight (150000-350000), high density (0,96-0,97), mono/multimodality and narrow or wide MWD (3-76), various crystal parameters (56-78) and melting temperature (130-141°C) (Ganbarli 2022). The advantage of these catalytic systems is that they can be prepared directly in the polymerization reactor using a one-pot reaction with catalyst components and ionic liquids. This process can be carried out before the introduction of the aluminum organic compound or separately prepared precursor of the catalytic system into the polymerization reactor in a medium ethylene, inert gas or vacuum.

3.2. The structure of metal complexes. Theoretical calculations

Theoretically probable structures of metal complexes with ligand have been estimated to find the most possible model building stable structure. The shapes appearing in figure 1 indicate the calculation optima geometries for the above mentioned ligands L₁, L₂ and their complexes MC₁, MC₂. Bond length of these ligands and metal complexes can be clarify in figure 2.



The N-H bond length of MC1 and MC2 metal complexes are 1,22634 Å and 1,0916 Å respectively. The outcomes of PM3 and AM1 method of semi-empirical calculations are tabulated in table 3 for MC1 and in table 4 for MC2 complexes.

Table 3. Semi-empirical calculations results for MC1 metal complex.

Parametres	AM1 method	PM3 method
Total energy, kkal/mol	-81299,06872	-81311,40107
Binding energy, kcal/mol	-3292, 376657	-3304,709006
Heat of formation, kcal/mol	-63,66565687	-75,99800622
Electronic energy, kcal/mol	-522667,4945	-522679,8268
Nuclear energy, kcal/mol	441368,4258	441368,4258
Free energy, kcal/mol	-	-81190,3
Dipole moment, debye	14,33	14,6
Zero-ptVib energy, kcal/mol	122,3758953	122,3758953
Heat capacity (25 OK), kcal/mol/deg	-	0,0108622
Entropy (25 OK), kcal/mol/deg	-	0,06002

The calculated rotational partition function of MC₁ complex is 127171 and vibrational partition function is 1,26479 at 25 °C temperature.

Table 4. Semi-empirical calculations results for MC2 metal complex.

Parametres	ZINDO1 method	PM3 method
Total energy, kcal/mol	-129576,6742	-91471,09877
Binding energy, kcal/mol	-11905,44606	-3960,322898
Heat of formation, kcal/mol	-7851,453063	93,67010207
Electronic energy, kcal/mol	-821316,1352	-677013,8689
Nuclear energy, kcal/mol	691739,461	585542,7701
Free energy, kcal/mol	-129577	-91471,1
Dipole moment, debye	18,91	10,71
RMS gradient, kcal/(Å mol)	0,09846	0,1003
Zero-ptVib energy, kcal/mol	177,4285333	177,4285333

The value of dipole moment helps in distinguishing between polar and non-polar molecules. Greater the dipole moment, greater is the polarity in a molecule. The dipole moment of MC1 and MC2 metal complexes, using semi-empirical PM3 calculations, are 14,6 and 10,71

Debye respectively. It is found that the dipole moment increases with the size and the MC1 metal complex is more polar than MC2 complex.

The highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of MC1 and MC2 complexes are presented in figure 3 and figure 4 respectively. The HOMO and LUMO orbitals were found to be extremely useful in explaining chemical reactivity. Electrophilic attacks were shown to correlate very well with atomic sites having high density of the HOMO orbital, whereas nucleophilic attacks correlated very well with atomic sites having high density of the LUMO orbital (Kunichi Fukui was developed this concept and awarded the Nobel prize in chemistry in 1981).

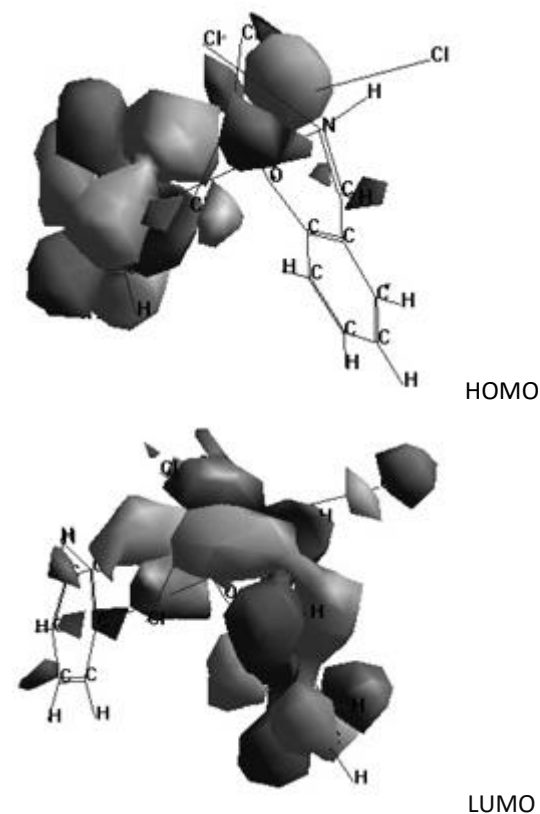


Figure 3. The HOMO and LUMO orbitals of MC1 metal complex.

The HOMO orbitals energy of MC1 complex is calculated -1,519887 eV and symmetry is 54 A. The LUMO orbitals energy is calculated 0,7507896 eV and symmetry is 55 A. The energy difference (ΔE) in HOMO-LUMO is 0,769.

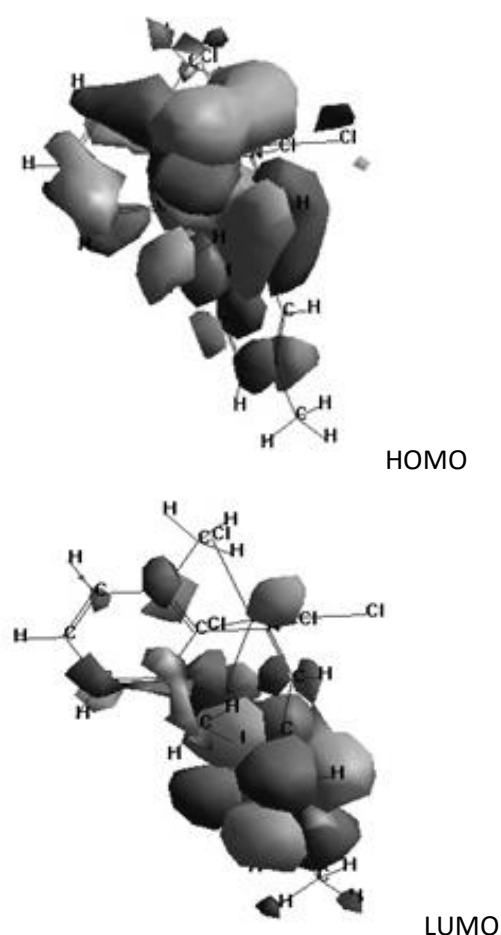


Figure 4. The HOMO and LUMO orbitals of MC2 metal complex.

The HOMO orbitals energy for MC2 metal complex is calculated $-7,427243$ eV and symmetry is 62 A. The LUMO orbitals energy is calculated $-0,4746813$ eV and symmetry is 66 A. The energy difference (ΔE) in HOMO-LUMO is 6.95.

The HOMO-LUMO energy differences (ΔE) of MC1 (0,769) and MC2 (6,95) reflects that MC2 metal complex is more stable than MC1.

4. Results

Thus, it can be concluded that based on the conducted research effective catalytic systems via simple methods have been developed and high-density polyethylene has been obtained in their presence. The structural parameters of the synthesized catalytic systems were investigated using HyperChem software (version 8, Hypercube Inc.). It was found that the metal complex (MC1) was prepared based on L1 ligand having more

steric hindrance which synthesized by the interaction of 4-methyl salicylic aldehyde with 2,6-dimethylaniline has a higher polarity and is less stable. Metal complex (MC2) based on salicylic aldehyde with aniline has a relatively simple steric hindrance is less polar and stable. The solubility of these complexes in ionic liquids during the polymerization of ethylene leads to obtain similar activity under the same conditions and production of high-density polyethylene in the presence of both catalytic systems. However, the molecular mass distribution in the presence of these catalytic systems are different. The molecular mass distribution is narrower in the presence of MC1 whereas broader molecule weight values are obtained in the presence of MC2.

5. Conclusions

It is known that the synthesis of polymeric materials with the required structure is one of the important conditions. It is important to regulate the parameters, especially the molecular characteristics of the polymers obtained both in the gas and liquid phase polymerization processes. There are many scientific directions for this purpose. One of the main conditions is easily synthesis of the ligands and metal complexes based on their and design of these compounds. In this regard, the catalytic systems we have synthesized for the polymerization of ethylene in the liquid phase in the field of metal complex catalysis and calculated various thermodynamic parameters are unique. These calculations and easily synthesis of the metal complexes will be useful in the future for the synthesis of various polymeric materials and planning of experiments in advance.

6. References

- Azizov A.H., Asadov Z.H., Ahmadova G.A., 2010 Ionic liquids and their application. Edited by Tagiev D.B. Published by Baku- "Elm", 555-578.
- Azizov A.H., Khamiyev M.J., Khanmetov A.A., Alieva R.V., Aliyev B.M., Ahmedbekova S.F., 2015. Oligomerization of the ethylene in the presence of

new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems. *European Chemical Bulletin*, **4**, 503-511

Asian Journal of Physical and Chemical Sciences, **8**, 31-40.

Azizov A.H., Aliyeva R.V., Bagirova Sh.R., Mamedova R.Z., Kalbaliyeva E.S., Azizbeyli G.R., Khanmetov A.A., Guliyev B.V., 2008. *Azerbaijan Patent*, 2008 0048

Reis H., Żuchowski P., Grubisic S., 2022. Editorial: Computational Methods for the Description of Intermolecular Interactions and Molecular Motion in Confining Environments. *Frontiers in Chemistry*, **10**, 2296-2646.

Akhundova Z.A., Khanmetov A.A., Azizbeyli H.R., Bagirova Sh.R., 2019. Perspective fields of ionic liquid application. *Science-technical journal*, **2**, 127-134

Internet references

1- <https://www.intechopen.com>, (13.06.2022)

2- <http://www.hypercubeusa.com>, (29.11.2011)

Ganbarli Z.A., 2022. New tandem catalytic systems for ethylene copolymerization with octene-1. *PPOR*, **23(3)**, 463-471.

Greer, A. J., Jacquemin, J., Hardacre C., 2020. Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules*, **25(21)**, 5207.

Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Alieva R.V., 2017. Oligomerization of ethylene in the presence of heterogenized complex catalytic systems based on ionic liquid-type substituted zirconium phenolates. *Applied organometallic chemistry*, **31**, 1-9.

Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Alieva R.V., Mammadov A.M., 2016. Synthesis and investigation of zirconium complexes with "grafted" ionic - liquid type containing amino- and iminohydrochloride ligands. *Azerbaijan Chemical Journal*, **1**, 54-59.

Mao H., Yu H., Chen J., Liao ., 2013. Biphasic catalysis using amphiphilic polyphenols-chelated noble metals as highly active and selective catalysts. *Scientific Reports*, **3**, 2226.

Meindersma G.W., Quijada-Maldonado E., Aelmans T.A.M., Gutierrez-Hernandez J.P., de Haan A.B., 2012. Ionic Liquids in Extractive Distillation of Ethanol/Water: From Laboratory to Pilot Plant, in: *Ionic liquids: Science and Applications*, Edited by Visser A.E., Bridges N.J., Rogers R.D. *ACS Symposium Series*, 239-257.

Qanbarli Z., Khanmetov A., Azizbeyli H., Khamiyev M., 2020. Polymerization of ethylene in the presence of various ligand organometallic catalytic systems.

Tris-(2,2'-bipiridil)bakır(II)perklorat, {[Cu(bpy)₃](ClO₄)₂} Sentezi ve Kristal Yapısının Yeniden Belirlenmesiİsmail YILMAZ¹¹Karabük Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Karabük.

e-posta: ismailyilmaz@karabuk.edu.tr ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-0139-0122

Geliş Tarihi: 24.06.2022

Kabul Tarihi: 24.02.2023

Öz**Anahtar kelimeler**

Bipiridin; Bakır Kompleksi; Tris ligand; Perklorat; Kristal Yapı

2,2'-bipiridin ligandı ve bakır(II)asetat tuzu ile elde edilen kompleks, sulu sodyum perklorat çözeltisi ile çöktürülerek, perklorat tuzu haline getirildi. İzole edilen mavi renkli {Cu(bipy)₃(ClO₄)₂} kompleksi, dimetilformamit (DMF)'de yeniden kristallendirildi. Kompleksin molekül yapısı, tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi ile yeniden belirlendi. Çarpık-oktahedral geometride olan kompleks; triklinik kristal yapıda, *P*-1 uzay grubunda, *a* = 7.920(4) Å, *b* = 10.970(6) Å, *c* = 18.374(11) Å, α=100.43(3)°, β=90.05(2)°, γ=97.84(2)° ve *Z*=2 birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir. Ekvatoryel pozisyondaki Cu-N bağları hemen hemen aynı uzunlukta olup (Ort. 2,025 Å), eksenel pozisyonundaki Cu-N(2) ve Cu-N(4) bağ uzunlukları ise sırasıyla 2.224(3) ve 2.440(3) Å' dur. Kompleksin kristal istiflenmesi; C-H...O ve π...O etkileşimleri ile kararlı bir 3D ağ oluşturmuştur.

Synthesis of tris-(2,2'-bipyridyl)copper(II)perchlorate, {[Cu(bpy)₃](ClO₄)₂} and Redetermination of the Crystal Structure**Abstract****Keywords**

Bipyridine; Copper Complex; Tris ligand; Perchlorate; Crystal Structure

The complex obtained with 2,2'-bipyridine ligand and copper(II) acetate was precipitated with aqueous sodium perchlorate solution to become the perchlorate salt. The isolated blue colored {Cu(bipy)₃(ClO₄)₂} complex was recrystallized in dimethylformamide (DMF). The molecular structure of the complex was redetermined by single crystal x-ray diffraction method. Crystals in distorted-octahedral geometry are triclinic, space group *P*-1, with *Z*=2 in a unit cell of dimensions: *a* = 7.920(4) Å, *b* = 10.970(6) Å, *c* = 18.374(11) Å, α=100.43(3)°, β=90.05(2)°, γ=97.84(2)°. Cu-N bonds in the equatorial position are almost the same length (average 2.025 Å), while the Cu-N(2) and Cu-N(4) bond lengths in the axial position are 2.224(3) and 2.440(3) Å, respectively. Crystal packaging of the complex; It formed a stable 3D network with C-H...O and π...O interactions.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

2019 yılında 131. yaş gününü kutlayan 2,2'-bipiridin (bpy) ligandı, koordinasyon kimyasında en yaygın kullanılan ve en kolay tanımlanan ligandlardan biridir. 2,2'-bipiridin içeren koordinasyon bileşikleri, metal iyonlarının kompleksleşme termodinamiği ve kinetiği, metal komplekslerinin bağlanması, fotokimyası, fotofiziği ve elektrokimyası hakkındaki anlayışımızı geliştirmede çok önemli roller oynamıştır. İki dişli bir ligand olan bpy, supramoleküler ve metalosupramoleküler kimyada çok yaygın uygulamalara sahiptir. Bu yüzden de, 2000'li yılların başında, "en yaygın kullanılan ligand"

ünvanını almış ve hala bu unvan pek değişmemiştir (Constable and Housecroft 2019). {[M(bpy)₃](ClO₄)₂} yapısında olan, Yao *et al.* (2005) Co(II) kompleksinin; (Ranjbar *et al.* 2007) Cd(II) kompleksinin, (Cheung *et al.* 2011) ise Ru(II) kompleksinin tek-kristal özelliklerini daha önce yayınladılar.

{[Cu(bpy)₃](ClO₄)₂} kompleksinin kristal yapısı, ilk defa, (Anderson 1972) tarafından yayınlandıktan sonra, Liu *et al.* (1991) tekrar aynı kompleksin kristal yapısını rapor ettiler. Her iki yayında da triklinik kristal yapı, *P*-1 uzay grubu ve *Z*=2 parametresi ortaktır fakat rapor ettikleri kompleksin, geometrisi ve birim hücre parametreleri benzer değildir.

(Anderson 1972), diğer beş Cu-N bağlarına göre daha uzun olan Cu-N (2,450 Å) bağı, koordinasyon bağı olarak almış ve geometriyi, eksenel Cu-N bağlarındaki eşit olmayan bozulmalar ile oluşmuş “çarpık-oktahedral” olarak belirlemiştir. Oysa Liu *et al.* (1991) uzun mesafeden (2,469 Å) dolayı, bu bağı oluşmadığını ve bu yüzden geometrinin “çarpık-kare piramit” olduğunu söylemişlerdir. Yine Anderson (1972)'a göre birim hücre boyutları; $a = 12.673(17)$, $b = 18.440(21)$, $c = 7.937(7)$ Å, $\alpha = 90.37(14)$, $\beta = 120.56(13)$, $\gamma = 98.80(11)^\circ$ iken, Liu *et al.* (1991)'a göre ise $a = 7.904(1)$, $b = 11.029(2)$, $c = 18.471(4)$ Å, $\alpha = 79.69(2)$, $\beta = 89.88(1)$, $\gamma = 82.15(2)^\circ$ dir. Bu farklılıklar nedeniyle, kompleksin yeniden sentezlenip, kristal yapısının tekrar belirlenmesine ihtiyaç duyulmuştur.

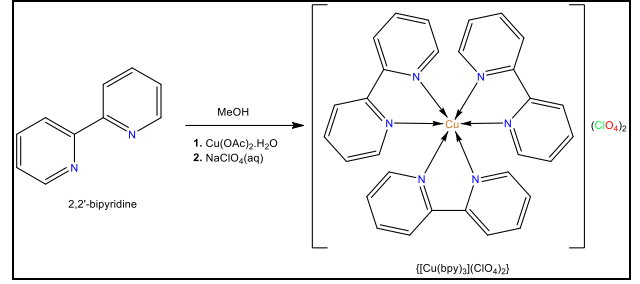
Bu çalışmada, önce 2,2'-bipiridin ligandı, bakır(II)asetat tuzu ile kompleksleştirilmiş, daha sonra sulu sodyum perklorat çözeltisi ile çöktürülüp perklorat tuzu haline getirilmiştir. İzole edilip kristallendirilen kompleksin kristal yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile, daha güncel programlar kullanılarak ve daha iyi rafine değerleri ($R_1 = 0.052$) ile yeniden belirlenmiştir. Ayrıca karakterizasyon, FT-IR spektroskopisi tekniği ile desteklenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Tüm kimyasallar ticari kaynaklardan satın alınarak, ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Kimyasallar; Merck Millipore (Darmstadt-Almanya) ve Sigma Aldrich (Inc. St. Louis, MO. ABD) firmalarından satın alındı. Kompleksin FT-IR (ATR) analizi, Thermo Scientific (Nicolet iS5, iD7) ile yapıldı. Tek-kristal X-ışını analizi ise, Bruker APEX-II CCD difraktometre cihazı ile gerçekleştirildi. X-ışını kırınımı için uygun kristaller, DMF çözücüsünde, oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma ile elde edildi. Kristal, data toplama sırasında 296 °K'de tutuldu. Yapı, Olex2 yapı çözüm programları ile rafine edildi (Dolomanov *et al.* 2009, Bourhis *et al.* 2015).

Dikkat!!! Perklorat bileşikleriyle çalışırken çok dikkatli olunmalıdır; birçoğu ısıtıldığında, diğer reaktiflerle temas ettiğinde veya mekanik şoka maruz kaldığında şiddetle patlayabilir.

2.1 Sentez



Şema 1. Sentez Şeması.

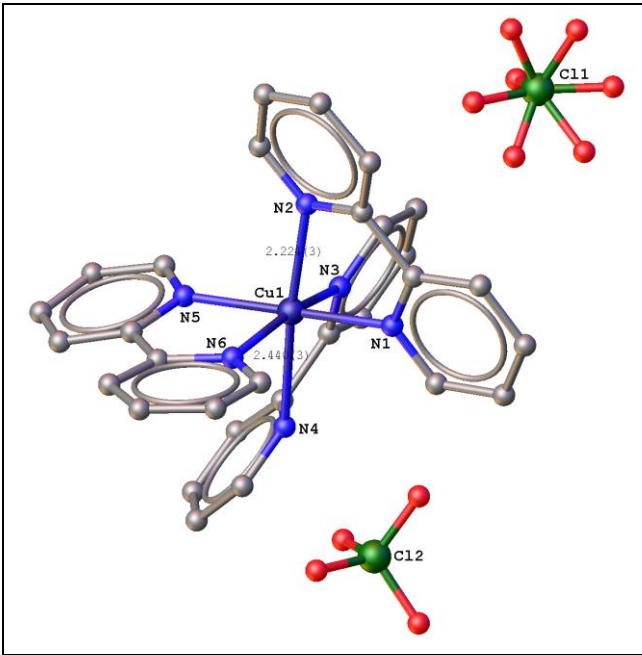
Cu(OAc)₂·H₂O (0,32 g, 1,6 mmol) tuzunun 20 mL metanoldeki çözeltisine, 2,2'-bipiridin (0,25 g, 1,6 mmol) ligandının 10 mL metanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edilip, oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Oluşan koyu mavi renkli çözeltiye, 1M'lık NaClO₄ sulu çözeltisi damla damla ilave edilerek, perklorat tuzu halinde çökmesi sağlandı. Çökelek süzüldü ve az bir soğuk su ile yıkandı. Tamamen kurutulmuş kompleks (Şema 1) DMF(dimetilformamid)'de yeniden kristallendirildi. FT-IR (ATR/cm⁻¹): 3073, 1735, 1602, 1574, 1492, 1472, 1440, 1314, 1248, 1159, 1069, 1020, 996, 904, 811, 760, 734, 651, 619, 481, 439,421, 408.

3. Bulgular ve Tartışma

Kompleksin FT-IR spektrumunda, karakteristik aromatik C–H gerilme piki; 3073 cm⁻¹'de, piridin halkasına ait C=C, C=N pikleri ise; 1602, 1574, 1492, 1472 ve 1440 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Yılmaz 2022). Perklorat pikleri; 1069 ve 651 cm⁻¹'de, Cu–N gerilme titreşimi ise, 421 cm⁻¹'de belirlendi (Campos-Vallette *et al.* 1996).

Tris-(2,2'-bipiridil)bakır(II)perklorat kompleksinin kristal yapısı ve seçili atomların etiketlenmesi Şekil 1'de, moleküler istiflenme ve fiziksel etkileşimler Şekil 2'de, tek-kristal parametreleri Çizelge 1'de, seçilen bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 2'de gösterilmiştir. Üç adet 2,2'-bipiridin ligandının dört N atomu, ekvatorial koordinasyon pozisyonlarını işgal ederken, iki N atomu ise eksenel koordinasyon pozisyonlarını işgal etmektedir. Kompleksin ana iskeletinin koordinasyon geometrisi, (Liu *et al.* 1991) dediği gibi “çarpık-karepiramit” değil, Anderson (1972) dediği gibi “çarpık-oktahedral” dir. Her iki yayında belirtildiği gibi, kristal; triklinik yapıda, *P*-1 uzay grubuna sahip ve *Z*=2'dir. Birim hücre uzunlukları ; $a = 7.920(4)$ Å, $b = 10.970(6)$ Å ve $c = 18.374(11)$ Å olarak, Liu *et al.* (1991) benzer şekilde bulunmuştur. Birim hücre açıları ise; $\alpha=100.43(3)^\circ$, $\beta=90.05(2)^\circ$, $\gamma=97.84(2)^\circ$ olarak, her iki yayından farklı bulunmuş ve benzer

başka kompleksin değerleri ile çok daha uyumludur (Chamayou *et al.* 2007). Çizelge 2’de görüleceği üzere, ekvatoryel pozisyondaki Cu–N(1), Cu–N(3), Cu–N(5) ve Cu–N(6) bağ uzunlukları (Ort. 2,025 Å) önceden rapor edildiği gibi, hemen hemen aynıdır (Anderson 1972, Chamayou *et al.* 2007, Liu *et al.* 1991). Eksenel pozisyondaki Cu–N(2) ve Cu–N(4) bağ uzunlukları, Jahn-Teller etkisinden dolayı, sırasıyla; 2.224(3) ve 2.440(3) Å değerlerindedir ve literatür değerleri ile uyumludur (Anderson 1972, Chamayou *et al.* 2007, Liu *et al.* 1991). Çizelge 3’ten de görüleceği gibi, cis konumlarındaki N–Cu(1)–N bağ açıları, 90°’den sapmış olarak, 74,06 ile 99,85° arasındadır. Trans konumlarındaki N(4)–Cu(1)–N(2), N(5)–Cu(1)–N(1), N(6)–Cu(1)–N(3), bağ açıları ise 180° yerine sırasıyla, 174.90(10), 173.73(11) ve 165.85(11)° dir. Cu(bpy)₃²⁺ kompleks iyonunun koordinasyon geometrisinde, moleküldeki çarpıklık ve bozulmalardan dolayı, D₃ simetrisinden önemli ölçüde sapma vardır.

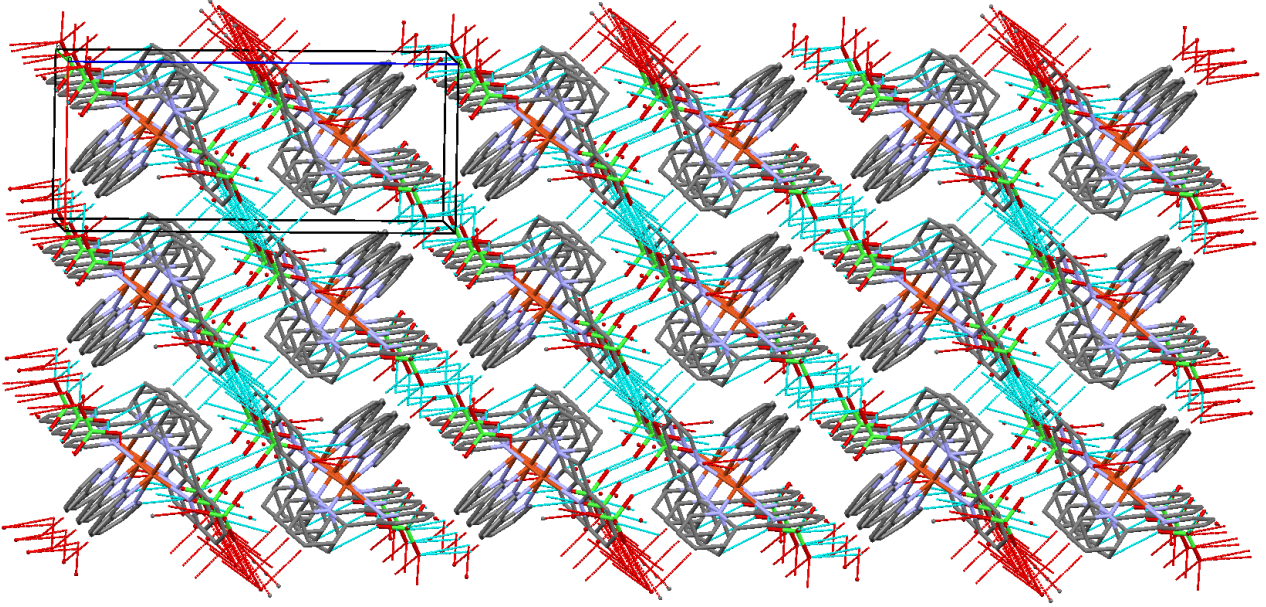


Şekil 1. Tris-(2,2'-bipiridil)bakır(II)perklorat kompleksinin kristal yapısı ve seçili atomların etiketlenilmesi (Daha iyi görünüm için H atomları gösterilmemiştir)

Ayrıca kristal yapı, C–H···O (Ort. 2,587 Å) ve π ···O (Ort. 3,150 Å) etkileşimleri ile kararlı bir 3D ağ oluşturmuştur (Şekil 1). İki “ClO₄” anyonundan biri, benzer moleküldeki “BF₄” anyonunda olduğu gibi “Cl–O” bağlarından birinin etrafında rotasyonel bozukluk sergilemektedir (Chamayou *et al.* 2007). (Şekil 2)

Çizelge 1. Tek-kristal parametreleri

Empirical formula	C ₃₀ H ₂₄ Cl ₂ CuN ₆ O ₈
Formula weight	731.011
Temperature/K	296
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	7.920(4)
b/Å	10.970(6)
c/Å	18.374(11)
α /°	100.43(3)
β /°	90.05(2)
γ /°	97.84(2)
Volume/Å ³	1554.7(15)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.562
μ/mm^{-1}	0.936
F(000)	747.8
Crystal size/mm ³	0.1 × 0.06 × 0.05
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	5.2 to 54.98
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	27945
Independent reflections	6934 [R _{int} = 0.0632, R _{sigma} = 0.0883]
Data/restraints/parameters	6934/6/452
Goodness-of-fit on F ²	1.066
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0523, wR ₂ = 0.1043
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1245, wR ₂ = 0.1319
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.80/-0.64



Şekil 2. Moleküler istiflenme ve fiziksel etkileşimler

Çizelge 2. Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cu(1)	N(1)	2.016(3)	N(2)	Cu(1)	N(1)	77.19(12)	N(5)	Cu(1)	N(3)	94.67(11)
Cu(1)	N(2)	2.224(3)	N(3)	Cu(1)	N(1)	91.36(11)	N(5)	Cu(1)	N(4)	83.61(10)
Cu(1)	N(3)	2.022(3)	N(3)	Cu(1)	N(2)	101.80(11)	N(6)	Cu(1)	N(1)	94.61(11)
Cu(1)	N(4)	2.440(3)	N(4)	Cu(1)	N(1)	99.73(11)	N(6)	Cu(1)	N(2)	92.04(11)
Cu(1)	N(5)	2.036(3)	N(4)	Cu(1)	N(2)	174.90(10)	N(6)	Cu(1)	N(3)	165.85(11)
Cu(1)	N(6)	2.027(3)	N(4)	Cu(1)	N(3)	74.06(11)	N(6)	Cu(1)	N(4)	92.26(11)
			N(5)	Cu(1)	N(1)	173.73(11)	N(6)	Cu(1)	N(5)	79.91(11)
			N(5)	Cu(1)	N(2)	99.85(11)				

4. Sonuç

Bu çalışmada, çok yaygın bir ligand olan 2,2'-bipiridin ligandı ile bakır(II) metali arasında oluşan, "çarpık-oktahedral" geometri ve tris-yapıdaki {[Cu(bpy)₃](ClO₄)₂} kompleksi sentezlenmiş; molekül yapısı FT-IR spektroskopisi ve tek-kristal X-ışını spektroskopisi yardımıyla karakterize edilmiştir. Cu(II) merkez atomu, üç adet çift dişli "bpy" ligandının altı N atomu ile koordinasyon oluşturarak, tris yapıda üç adet beş-üyeli şelat halkası oluşturur. Daha önce iki kez yayınlanan kompleksin geometri ve birim hücre parametreleri arasındaki bariz farklardan dolayı, kompleksin kristal yapısı yeniden belirlenmiştir. Özellikle geometri ve birim hücre uzunlukları arasındaki ikilik giderilmiş ve birim hücre açılarının yeni değerleri rapor edilmiştir. Kompleksin kristal istiflenmesi; C-H...O ve π...O etkileşimleri ile, kararlı bir 3D ağ oluşturmuştur.

Teşekkür

Yazar, "KBÜBAP-18-DS-047" nolu proje desteği için Karabük Üniversitesi'ne; ayrıca "Bruker D8 QUEST difraktometre" kullanımından dolayı da Sinop Üniversitesi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür eder.

Yardımcı Veriler

Bu makalede rapor edilen yapının kristalografik verileri **2181188** CCDC numarasıyla Cambridge Kristalografik Veri Merkezinde depolanmıştır. Bu bilgilere aşağıdaki adresten ücretsiz olarak erişilebilir. CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk <http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit>).

5. Kaynaklar

- Anderson, O. P., 1972. Crystal and Molecular Structure of Tris-(2,2'-Bipyridyl) Copper (II) Perchlorate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **23**, 2597–2601.
- Bourhis, L. J., Dolomanov, O. V., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H., 2015. The Anatomy of a Comprehensive Constrained, Restrained Refinement Program for the Modern Computing Environment--Olex2 Dissected. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **71(1)**, 59–75.
- Campos-Vallette, M. M., Clavijo, R. E., Mendizabal, F., Zamudio, W., Baraona, R., & Diaz, G., 1996. Infrared Spectrum of the Bis-(1,10-Phenanthroline) Cu(I) and Cu(II) Perchlorate Complexes. *Vibrational Spectroscopy*, **12(1)**, 37–44.
- Chamayou, A. C., Biswas, C., Janiak, C., & Ghosh, A., 2007. Tris(2,2'-Bipyridine-K2 N,N')Copper(II) Bis-(Tetra-Fluorido-Borate). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **63(7)**, 2597–2601.
- Cheung, E. Y., Fujii, K., Guo, F., Harris, K. D., Hasebe, S., & Kuroda, R., 2011. Structural Chemistry of a New Chiral Anhydrous Phase of Ru(Bipy) 3(ClO4)2 Established from Powder X-Ray Diffraction Analysis. *Crystal Growth and Design*, **11(8)**, 3313–3317.
- Constable, E. C. and Housecroft, C. E., 2019. The Early Years of 2, 2'-Bipyridine—A Ligand in Its Own Lifetime. *Molecules*, **24(21)**, 3951.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H., 2009. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, **42(2)**, 339–341.
- Liu, Z. M., Jiang, Z. H., Liao, D. Z., Wang, G. L., Yao, X. K., & Wang, H. G., 1991. X-Ray Crystal Structure of Cu(Bipy)3(ClO4)2. *Polyhedron*, **10(1)**, 101–102.
- Ranjbar, Z. R., Morsali, A., Zhu, L. G., 2007. Two Different 2,2'-Bipyridine Cadmium(II) Perchlorate Complexes, [Cd(2,2'-Bipy)2(H2O)(ClO4)]ClO4 and [Cd(2,2'Bipy)3](ClO4)2·0.5 2,2'-Bipy, Syntheses, Characterization, Thermal and Structural Studies. *Journal of Coordination Chemistry*, **60(6)**, 667–676.
- Yao, J. C., Ma, L. F., Yao, F. J., 2005. Crystal Structure of Tris(2,2'-Bipyridine)Cobalt(II) Diperchlorate. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, **220**, 483–484.
- Yılmaz, İ., 2022. Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties of Octahedral Diperchlorato

Complexes of Copper(II) with the Chelating 2-Aminomethylpiperidine and 2-Aminomethylpyridine Ligands. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, early access, 1–7.

Adlandırılmış Varlık Tanıma Modelleri ile Türkçe Sosyal Medya Metinlerinde Küfürlü Sözlerin Sansürlenmesi

Resmiye NASİBOĞLU^{1*}, Mustafa GENCER²

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Bilgisayar Bilimleri Bölümü, İzmir, Türkiye

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye

Sorumlu Yazar e-posta*: resmiye.nasiboglu@deu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1739-1469>
mustafagencrr@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8610-8041>

Geliş Tarihi: 20.05.2022

Kabul Tarihi: 25.01.2023

Öz

Adlandırılmış varlık tanıma problemi, veri çıkarımı, doğal dil işleme ve metin madenciliği gibi alanların alt dalı olarak ele alınmaktadır. Adlandırılmış varlık tanıma, yapılandırılmamış metinlerdeki varlık isimlerinin uygunluklarına göre önceden belirlenen kişi ismi, organizasyon ismi veya yer ismi gibi sınıflara atama yapmak için kullanılan bir araçtır. Gelişen teknoloji ile birlikte sosyal ağlar çok insan tarafından kullanılmaktadır. Sosyal medya kullanan kişiler her türlü resim, metin veya video içeriklerini paylaşabilmektedir. Paylaşılan bu içerikler ise bazen uygunsuz yani aile yapısını etkiler nitelikte olabilmektedir. Bu çalışmada, Twitter'daki Türkçe tweetler kullanılarak küfür, hakaret ve uygunsuz kelimeler adlandırılmış varlık tanıma problemi olarak ele alınmış ve bu kelimeler farklı yöntemler ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada, önce metinlerde geçen kelime ve kelime öbekleri etiketlenmiş daha sonra ise etiketlenen kelimeler vektörleştirilmiştir. Vektörler, Bi-LSTM ve öneğitimli BERT modelleri kullanılarak eğitim yapılmıştır. Bi-LSTM modeli hem eğitimde hem de test aşamasında %99'a yakın doğruluk oranı sergilemiştir. BERT modeli ise eğitim aşamasında %99 civarında doğruluk oranı gösterirken, test başarısının %95 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma hızı açısından, Bi-LSTM modelinin BERT modelinden yaklaşık olarak 3 kat daha hızlı olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler

Küfür Tespiti;
Adlandırılmış Varlık
Tanıma;
Doğal dil İşleme;
Bi-LSTM;
BERT

Censorship of Profanity Words in Turkish Social Media Texts with Named Entity Recognition Models

Abstract

Named Entity Recognition problem is considered as a sub-branch of fields such as data extraction, natural language processing and text mining. Named entity recognition is a tool used to assign classes such as predetermined person name, organization name or place name according to the suitability of entity names in unstructured texts. With the developing technology, social networks are used by many people. People using social media can share any image, text or video content. These shared contents may be inappropriate, that is, affect the family structure. In this study, using Turkish tweets on Twitter, swearing, insults and inappropriate words were studied as a named entity definition problem and these words were tried to be determined by different methods. In the study, first the words and phrases in the texts were labeled, and then the labeled words were vectorized. Training was done using vectors, Bi-LSTM and pretrained BERT models. The Bi-LSTM model showed close to 99% accuracy both in training and testing. On the other hand, the BERT model showed a training accuracy of around 99% during the training phase, while the test success was observed around 95%. In terms of operating speed, it has been observed that the Bi-LSTM model is approximately 3 times faster than the BERT model.

Keywords

Profanity Detection;
Named Entity
Recognition (NER);
Natural Language
Processing (NLP);
Bi-LSTM;
BERT

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Web ve mobil uygulamaların kullanımı arttıkça, kullanıcı katkılarında kaynaklanan uygunsuz içeriğin varlığı daha sorunlu hale gelir. Sosyal haber

siteleri, forumlar ve herhangi bir çevrimiçi topluluk, bir topluluğun sosyal normlarına ve beklentilerine uygun olmayanları sansürleyerek, kullanıcı tarafından oluşturulan içeriği yönetmelidir. Bu tür

içeriğin sansürlenmemesi, yalnızca potansiyel kullanıcıları veya ziyaretçileri caydırmakla kalmaz, aynı zamanda bu tür içeriğin kabul edilebilir olduğuna da kanaat getirebilir.

Her şeyin dijital olarak yönetildiği günümüzde, insanların kullandığı birçok çevrimiçi platform ve forum var. Instagram gibi herhangi bir sosyal medya platformundan bir örnek alırsak, onların gizlilik politikası, kullanıcıların herhangi bir müstehcen/kaba dili herkese açık bir platformda paylaşamayacaklarını veya yazamayacaklarını göstermektedir. Birçok kurum ve kuruluş, kamusal alanlardaki yasa dışı faaliyetlerin tespit edilmesi için çeşitli görüntü işleme, sosyal medya metinlerindeki küfürleri tespit etmek için çeşitli metin işleme teknolojileri kullanmaktadır. Bununla birlikte, mevcut küfür algılama sistemleri, çeşitli faktörler nedeniyle hala kusurlu olmaya devam etmektedir. (Su *et al.* 2017, Sood *et al.* 2012, Laboreiro and Oliveira 2014).

Küfür tespitinin genellikle kolay bir iş olduğu düşünülür. Bununla birlikte, geçmiş çalışmalar, mevcut liste tabanlı sistemlerin kötü performans gösterdiğini göstermiştir. Değişen küfürlü argoya uyum sağlamada, gizlenmiş veya yalnızca kısmen sansürlenmiş (örneğin, "@ss, f\$#%") veya kasıtlı veya kasıtsız olarak yanlış yazılmış (örneğin, "aptaalll" gibi) küfürlü terimleri tanımlamada başarısız olurlar. Bu nedenlerden dolayı, sistemi atlatmaları kolaydır ve hatırlanmaları çok zayıftır (Sood *et al.* 2012, Sood *et al.* 2012, Lee *et al.* 2018). İkinci olarak, liste tabanlı yaklaşım, her türlü çözüme uydurulan tek boyutlu bir çözümdür. Saygısız veya uygunsuz tanımının, kullanımının ve algılarının tüm bağlamlarda geçerli olduğuna dair varsayımlarda bulunurlar (Laboreiro and Oliveira 2014).

Kişiler tarafından saygısız metinlerin kullanılması, dijital alanın özgürlüğünü ve bütünlüğünü tehdit etmektedir. Bu tür saygısız metinleri kontrol etmek için geleneksel olarak manuel denetleme ve raporlama mekanizmaları kullanılmıştır. İnsan yorumuna bağımlılık ve sonuçların gecikmesi bu sistemin önündeki en büyük engeller olmuştur. Süreci otomatikleştirmek için önceki derin öğrenme

tabanlı yaklaşımlar, geleneksel evrişim ve yineleme tabanlı sıralı modellerin kullanımını içermektedir. Bununla birlikte, bu modeller hesaplama açısından pahalı olma eğilimindedir ve daha yüksek bellek gereksinimine sahiptir. Ayrıca, çok etiketli görevlerde nispeten zayıf performans gösterirler. Günümüz dünyasında, metni ikili bir şekilde sınıflandırmak artık yeterli değildir ve bu nedenle, çok etiketli metinler üzerinde iyi genelleme yapabilen esnek bir çözüm gereklidir (Ratadiya and Mishra 2019).

Küfür içeren kelimeler her zaman tespit edilen bariz söz öbekleri içermemektedir. Kelimenin anlamı veya içeriği bağlamsal olarak küfür olabilmektedir. Bu durumlarda liste bazlı ve kural tabanlı sistemler kelimeyi tespit etmekte zorlanabilmektedir. O yüzden bu tarz sistemler liste veya kural dışı bir küfür ile karşılaştığında başarısız olabilmektedir. Yi *et al.* (2021) makalesinde kelime gömme ve LSTM modelini kullanarak bir küfür tespit yöntemi önerilmiştir. Önerilen yöntem, eğitim yapmak için metni "onset", "nucleus" ve "coda" olarak 3 ayrı parçaya bölmüştür.

Yukarıdaki durumlara ek olarak, küfür içeren cümleler her zaman nefret söylemi olmadığından, nefret söyleminin otomatik tespiti için anahtar kelime olarak küfür kullanmak tam olarak mümkün olmayabilir. Örneğin, "What the hell is wrong with this air conditioner?", cümlesinde aslında söylenmek istenen "Bu klimanın nesi var?" şeklinde çevrilebilir ancak küfürlü "cehennem" kelimesini içermesine rağmen kasıtlı olarak dilin kötüye kullanılmasından çok duygusal bir ifadedir. Benzeri durumlar pek çok dilde görülebilmektedir (Teh and Cheng 2020). Tersine bu durum, nefret, küfür içermeyen muğlak şakalar yoluyla da ortaya çıkabilir. Bu gibi durumları tespit etmekte cümle içerisindeki küfür tespitinin zorluklarından bir tanesidir.

Türkçe küfür tespit çalışmalarından biri Çelik ve Yıldırım (2020) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, önce metin ön işlemlerden geçirilmiştir. Daha sonra eğer kelime sayısı 2 veya daha az ise metin sezgisel modele, 3 kelime ya da daha fazla ise

yapay zekâ modeline yönlendirilmiştir. 3 faklı yapay zekâ modelinin döndürdüğü olasılıklara bakarak hakem modelin karar vermesi sağlanmıştır.

Çizelge 1. Adlandırılmış Varlık Tanıma için Varlık Örnekleri ve Tanımları

TÜR	TANIMI
Kişi	İnsan, hayali karakter
Gruplar	Ulus, din, politik grup
Organizasyon	Şirket, ajans, enstitü
Yer	Ülke, şehir, eyalet adları
Konum	Dağ, su kaynağı,
Ürün	Otomobil, araç, yiyecek
Olay	Adlandırılmış kasırga,
Sanatsal aktivite	Kitap, şarkı vb. Adları
Kanuni belge	Kanunla adlandırılmış
Dil	Adlandırılmış herhangi
Tarih	Mutlak veya görelî
Zaman	Günden daha kısa zaman
Yüzde	% işareti içeren yüzdeler
Para	Birim dahil parasal
Nitelik	Ağırlık veya mesafe
Sıralama ifadeleri	Birinci, ikinci vb.

Bir metni değerlendirirken veya anlarken, insanlar, değerler, konumlar vb. gibi adlandırılmış varlıkları doğal olarak tanırız. Örneğin, "Jack Dorsey, Amerika Birleşik Devletleri'nden bir şirket olan Twitter'ın kurucularından biridir." cümlesinde üç tür varlık tanımlayabiliriz:

Kişi Adı: Jack Dorsey,

Şirket Adı: Twitter,

Konum Adı: Amerika Birleşik Devletleri.

Ancak bilgisayarlar için, onları kategorize edebilmeleri için önce varlıkları tanımalarına yardımcı olmamız gerekir. Bu, makine öğrenimi ve Doğal Dil İşleme (NLP) aracılığıyla yapılır. Doğal dil işleme, dilin yapısını ve kurallarını inceler ve metin ve konuşmadan anlam çıkarabilen akıllı sistemler yaratırken, makine öğrenimi, makinelerin öğrenmesine ve zaman içinde gelişmesine yardımcı olur.

Bir varlığın ne olduğunu öğrenmek için, bir adlandırılmış varlık tanıma modelinin bir kelimeyi veya bir varlığı oluşturan kelime dizisini (örneğin, "İzmir şehri") tespit edebilmesi ve hangi varlık kategorisine ait olduğunu bilmesi gerekir.

Adlandırılmış varlık tanıma (Named Entity Recognition - NER), bir metindeki kişi adları, yerler, markalar, parasal değerler ve daha fazlası gibi temel öğeleri kolayca tanımlamamıza yardımcı olur. Çalışmalarda kullanılan bazı adlandırılmış varlık türleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Bir metindeki ana varlıkları ayıklamak, yapılandırılmamış verileri sıralamaya ve büyük veri kümeleriyle uğraşmanız gerektiğinde çok önemli olan bilgileri algılamaya yardımcı olur (Sienčnik 2015). Adlandırılmış varlık tanımının bazı ilginç kullanım örnekleri şunlardır:

- *Müşteri çağrılarını sınıflandırmak* (Subramaniam et al. 2009).

Müşteri çağrı hatlarında, müşteri isteklerini daha hızlı değerlendirmek ve yanıtlamak için adlandırılmış varlık tanıma teknikleri kullanılabilir. Müşterilerin sorunlarını ve sorgularını kategorilere ayırmak gibi tekrarlayan müşteri hizmetleri görevleri otomatikleştirilebilir ve sorun çözüm oranlarını iyileştirmeye ve müşteri memnuniyetini artırmaya yardımcı olacak değerli zamandan tasarruf edilebilir. Ürün adları veya seri numaraları gibi ilgili veri parçalarını çekmek için varlık ayıklama da kullanılabilir ve bu sorunu ele almak için sorunlu durumları en uygun temsilciye veya ekibe yönlendirmeyi kolaylaştırılabilir (Luo et al. 2011).

- *Müşteri geri bildirimlerini değerlendirmek* (Meng et al. 2012).

Çevrimiçi değerlendirmeler ve incelemeler, müşteri geri bildiri için kaynak oluşturabilir. Müşterilerin ürünler hakkında neleri beğendiği, beğenmediği ve işletmenin iyileştirilmesi gereken yönleri hakkında bilgiler sağlayabilir. Adlandırılmış varlık tanıma sistemleri, tüm bu müşteri geri bildirimlerini düzenlemek ve tekrar eden sorunları saptamak için kullanılabilir. Örneğin, olumsuz müşteri geri bildirimlerinde en sık bahsedilen konuları ve illeri saptamak için adlandırılmış varlık tanıma kullanılabilir, bu sayede müşteri belirli bir ofis veya şubeye yönlendirebilir (Han et al. 2017).

- *İçerik önerisi oluşturmak.*

Netflix ve YouTube gibi birçok modern uygulama, optimum müşteri deneyimleri oluşturmak için öneri sistemlerine güvenir. Bu sistemlerin çoğu, kullanıcı arama geçmişine dayalı önerilerde bulunabilen

adlandırılmış varlık tanımaya dayanır. Örneğin, Netflix'te çok sayıda komedi izliyorsanız, Komedi varlığı olarak sınıflandırılmış daha fazla öneri alırsınız, ya da Youtube'da izlenen video türüne göre benzer video türleri önerilmektedir. Yine burada video türleri adlandırılmış varlık tanıma olarak ele alınmaktadır (Guo *et al.* 2009, Bowden *et al.* 2018).

- **Özgeçmişleri işlemek.**

İşverenler, günlerinin pek çok saatini özgeçmişleri gözden geçirerek doğru adayı aramakla geçirirler. Her özgeçmiş aynı türde bilgi içerir, ancak bunlar genellikle farklı şekilde düzenlenir ve biçimlendirilir. Varlık adı tanıma yöntemleri kullanılarak, kişisel bilgiler, ad, adres, telefon numarası, doğum tarihi, e-posta, şirket adları, beceriler, sertifikalar, eğitim ve deneyimleriyle ilgili verilere ulaşılabilir (Deepak *et al.* 2020, Pawar *et al.* 2012). Bu sayede adaylarla ilgili en alakalı bilgiler anında çıkarılır ve adaylar iş için hızlı bir elemeye tabi tutulabilir.

Bizim bu çalışmamızda, cümle içerisinde geçen küfür ve hakaret içeren kelimeler ve kelime grupları adlandırılmış varlık olarak ele alınmıştır. Etiketleme için IOB2 etiketleme yöntemi kullanılmıştır. Daha sonrasında etiketlenen kelime grupları Bi-LSTM (Bidirectional Long Short-Term Memory) ve BERT (Bidirectional Encoder Representations from Transformers) modelleri ile eğitilerek küfür ve hakaret olarak tanımlanan kelimeler tahmin edilmiştir.

Makalenin devamında, 2. bölümde, NER ile ilgili literatürdeki ön çalışmalar analiz edilmiştir. Bir sonraki 3. Bölümde, NER çalışmaları için ihtiyaç duyulan metotlar ve teknikler verilmektedir. 4. bölümde hesaplama deneylerinde kullanılan veri seti anlatılmaktadır. Son olarak hesaplama sonuçları ve tartışmalar 5. bölümde yer almaktadır.

2. Literatürdeki Ön Çalışmalar

Adlandırılmış varlık tanıma (NER) uygulamaları arasında, siber zorbalık tespiti ve uygunsuz içeriklerin tespiti gibi alanlarda olan uygulamalar son zamanlarda artan öneme sahiptir. Kişiler tarafından saygısız metinlerin kullanılması, dijital alanın özgürlüğünü ve bütünlüğünü tehdit

etmektedir. İnsan yorumuna bağımlılık ve sonuçların gecikmesi bu sistemin otomasyonunun önündeki en büyük zorluklardır. Süreci otomatikleştirmek için derin öğrenme tabanlı yaklaşımlar gittikçe yaygınlaşmaktadır.

Adlandırılmış varlık tanıma problemi ile ilgili ilk çalışmalardan biri 1991 yılında Rau (Rau 1991) tarafından yapılmıştır. Yazar, adlandırılmış varlık tanımayı metin içerisindeki şirket isimlerini bulmak için kullanmıştır. Daha sonra adlandırma yapmak için farklı sınıf isimleri kullanılsa da son ve güncel çalışmalarda CoNLL 2003 (Conference on Computational Natural Language Learning) (Sang and Meulder 2003) ve MUC-6 (Message Understanding Conference) (Grishman 1995) konferanslarında kullanılan veya ortaya atılan varlık adı tanımları kabul görmüştür ve kullanılmıştır. CoNLL'de adlandırılmış varlık tanıma problemi, genel olarak metinde geçen ve ENAMEX olarak adlandırılan kişi adı (Person), yer adı (Location) ve organizasyon adı (Organization) için sınıflandırma işlemi olarak kabul edilmektedir (Sang and Meulder 2003). MUC-6' da ise ENAMEX sınıfı dışında NUMEX (parasal değerler, sayısal değerler ve yüzde ifadeleri) ve TIMEX (saat, tarih) değerleri adlandırılmış varlık tanıma problemine yeni sınıflar olarak dahil edilmiştir (Krupka 1995). Bu üç adlandırılmış varlık tanıma sınıfı, yani ENAMEX, NUMEX ve TIMEX sınıfları dışında çalışmanın kapsamına bağlı olarak veri çıkarımı için alana özgü varlık tanımlamaları da yapılabilmektedir.

Mr. <ENAMEX TYPE="PERSON">Dooner</ENAMEX> met with <ENAMEX TYPE="PERSON">Martin Puris</ENAMEX>, president and chief executive officer of <ENAMEX TYPE="ORGANIZATION">Ammirati & Puris</ENAMEX>, about <ENAMEX TYPE="ORGANIZATION">McCann</ENAMEX>'s acquiring the agency with billings of <NUMEX TYPE="MONEY">\$400 million</NUMEX>, but nothing has materialized.

Şekil 1. Örnek Adlandırılmış Varlık Tanıma gösterimi (Grishman 1995).

Şekil 1'de MUC-6 Konferansından alınan yazıdan bazı adlandırılmış varlık tanıma örnekleri verilmiştir. Burada "Mr." önekenden sonra gelen "Dooner" ismi ENAMEX olarak adlandırılmış ve kelime tipi kişi (Person) olarak belirlenmiştir. "Ammirati & Puris" ise yine ENAMEX olarak atanmış, ama kelime tipi olarak organizasyon (Organization) seçilmiştir. Son

olarak “\$400 million” NUMEX sınıfına atanmış ve kelime tipi olarak para (Money) olarak belirlenmiştir. Adlandırılmış varlık tanımada bu gibi yapılandırılmamış metinlerdeki varlıkları bulup daha önceden belirlenmiş sınıflara atama işlemi gerçekleştirilmektedir.

NER modellerinde, sözcük vektörlerini oluşturmak için gözetimsiz öğrenme kullanılabilir. Sözcük vektörlerini oluştururken (Mikolov *et al.* 2013) makalesinde skip-gram modeli ile sürekli vektör uzayı temsili kullanılmıştır. Güneş ve Tantuğ (2018) tarafından yapılan çalışmada Milliyet gazetesinin web sitesinden alınan ve daha önceden etiketlenmiş olan Türkçe veriler kullanılmıştır. Kullanılan veri setini yapay sinir ağına eklemek için sözcükler vektörlerden oluşan bir dizi haline getirilmiştir. Sözcük vektörlerini öğretebilmek amacıyla 184 milyon sözcükten oluşan haber yazıları derlemesi kullanılmıştır. Genel olarak bakıldığında, yapay zekâ eğitimi için kelimelerin 3 ana temsil özelliğinden faydalanılmıştır. Bunlar sözcük vektörleri, yazım özellikleri ve biçim bilimsel özelliklerdir. Kelimeleri vektörleştirmek amacıyla açık kaynak kod olan Word2Vec kodları kullanılmıştır. Kelimelerin yazımsal özelliklerini ifade etmek için “hepsi büyük”, “hepsi küçük”, “ilk harfi büyük”, “ayraç var-yok”, “nokta var-yok”, “sayısal değer değil” gibi kelime özelliklerine bakılmıştır. Biçim bilimsel özelliklerde ise türemiş sözcüklerde son türemedeki sözcük türü etiketi (POS) ve biçim bilimsel etiketler ayrı birer özellik olarak ele alınmıştır. Güneş ve Tantuğ (2018) çalışmasında adlandırılmış sınıf tanıma etiketi olarak ENAMEX ve kelime türü olarak organizasyon (ORG), kişi (PER), yer (LOC) adları kullanılmıştır. Bunların dışında kalan kelimeler, diğer (O) olarak sınıflandırılmıştır. Çalışmada, adlandırılmış varlık tanıma işlemi için LSTM modelinin bir türü olan Bi-LSTM kullanılmıştır (Hochreiter and Schmidhuber 1997).

Güneş ve Tantuğ (2018) makalesinde kullanılan LSTM yapısı Derin Çift yönlü (deep bidirectional) olarak hazırlanmış yani hem ileri (forward) hem de geri (backward) beslemeli, 50 katmanlı olarak uygulanmıştır. Daha sonra ileri ve geri besleme ile oluşturulan LSTM yapıları birleştirilmiş ve sonuna

100 ve 4 adet iki katmandan oluşan klasik sinir ağı yapısı eklenmiştir. Öğrenme sırasında aşırı öğrenmeden kaçınmak için farklı katmanlarda DBLSTM ve unutmaya katsayısı kullanılmıştır. En iyi sonuç, 5 katmanlı ve 0.4 unutmaya katsayılı DBLSTM yapısında elde edilmiştir. Ayrıca, DBLSTM’deki katman sayısı arttıkça başarının arttığı gözlemlenmiştir. Sonuçları değerlendirirken F1-skor değeri kullanılmıştır. Özellikle tek katmanlı yapıdan iki katmanlı yapıya geçildiğinde, başarıda %12,31 puanlık bir artış gözlemlenmiştir. Kütüphane olarak da Tensorflow kütüphanesinin içindeki Keras modülü kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçlarını, ENAMEX veri etiketleri ile ölçüm uygulanabilmesi amacıyla, IOB2 (Sang and Veenstra 1999) yapısına dönüştürülmüştür. Ölçme sırasında CoNLL-2003 ölçme stratejisi uygulanmıştır. Eğitim sırasında 3 farklı girdi yapısı oluşturulmuştur. İlk başta sadece sözcük vektörleri tek başına kullanılmış, daha sonra buna yazım özellikleri eklenmiş ve en son olarak da bu ikisine biçim bilimsel özellikler eklenmiştir. En iyi sonuç, 3 girdinin birlikte kullanıldığı zaman, F1 skoru %93,69 olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte özellikle yazım özelliklerinin modele eklenmesinden sonra önemli bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Ulaşılan başarı sonucu, Türkçe için oluşturulan adlandırılmış varlık tanıma modellerinde ulaşılmış en iyi sonuç olarak nitelendirilmiştir.

Nasiboglu and Gencer (2021) çalışmasında İngilizce haber yazılarından alınan yaklaşık 47 bin cümlede kişi, yer, kuruluş, tarih ve olay adları tespit edilmiştir. Veri kümesindeki adlandırılmış varlıkları bulmak için önceden eğitilmiş iki farklı model, Stanford ve Spacy kütüphanelerinde NER için oluşturulmuş Derin Öğrenme modelleri kullanılmıştır. Kişi isimlerini tanımadaki Spacy kütüphanesinin daha iyi olduğu, organizasyon ve yer isimlerini tanımadaki Stanford kütüphanesinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Spacy kütüphanesinin eğitim süresi açısından Stanford kütüphanesinden daha verimli olduğu tespit edilmiştir.

Shen *et al.* (2017) makalesinde derin öğrenme (Deep Learning) yöntemi ile aktif öğrenme yöntemi birleştirilerek, bir adlandırılmış varlık tanıma uygulaması yapılmıştır. Genellikle derin öğrenme

yapabilmek için çok sayıda veri gerekmektedir. Söz konusu makalede bu soruna çözüm olarak oluşturulan bir yapı gösterilmiştir. Yapı, ana hatlarıyla CNN-CNN-LSTM olarak tasarlanmıştır. Makalede geçen CNN (Convolutional Neural Network) modeli, temel olarak incelenmiş ve açıklanmıştır. İlk olarak LeCun tarafından önerilen CNN uygulaması resim tanıma işlemlerinde ve görüntü işlemede çok tercih edilen bir yöntemdir (LeCun *et al.* 1990, 1998).

Shen *et al.* (2017) makalesinde, ilk CNN yapısı karakter kodlayıcı (character encoder), ikinci CNN yapısı kelime kodlayıcı (word encoder) olarak ve son olarak LSTM ise etiket çözücü (tag decoder) olarak tasarlanmıştır. Karakter kodlayıcı, karakterlerine göre kelimelerin özelliklerini çıkarmak için kullanılır. Kelime kodlayıcı bir kelimenin etrafındaki kelime dizilerine bakarak özellik vektörü oluşturur. Etiket kodlayıcı ise kelimeler dizisinin oluşma veya olma olasılıklarını oluşturur.

Çizelge 2. Formatlanmış cümle örneği

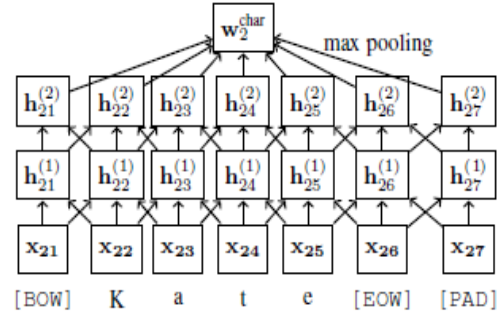
BOS	Murat	yıllardır	İzmir'de	yaşar.	EOS	PAD
O	B-PER	O	B-LOC	O	O	O

Çizelge 2'de cümle içerisindeki kelimelerin nasıl temsil edildiği gösterilmektedir. Cümle başına BOS (Beginning of the sentence) tokeni, cümle sonuna ise EOS (Ending of the sentence) tokeni getirilmiştir. Bunlara ek olarak BOW (Beginning of the word) tokeni ve EOW (Ending of the word) tokenleri kullanılmıştır. Birden çok cümle hesaplanması için, benzer uzunluktaki cümleler gruplara ayrılmış ve uzunlukları bir demet içinde üniform hale getirmek için cümle sonuna PAD tokenleri eklenmiştir. Biçimlendirilmiş cümle $f(X_{ij})$ olarak belirtilmektedir; burada, $\{X_{ij}\}$, i 'inci sözcükteki j 'inci karakter bazında bir "one-hot encoding" kodlamasıdır.

Çalışmada, her i kelimesinin karakter özelliklerini çıkarmak için CNN uygulanmıştır. Şekil 2'de, karakter seviyesinde kodlama (character-level encoding) için iki katmanlı örnek CNN mimarisi gösterilmektedir. Ayrıca her kelimenin karakter

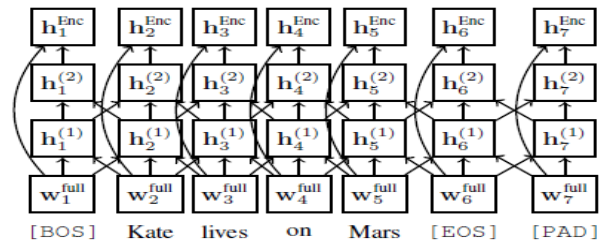
seviyesinde kodlama vektörü w_i^{char} ile ifade edilmektedir. Bu işlemlerden sonra karakter seviyesinde özellikler, o kelimeye karşılık gelen gömülü gizli bir kelime ile birleştirilmiştir. Bu vektör w_i^{emb} olarak adlandırılmıştır. Ayrıca söz seviyesinde girdiler de w_i^{full} ile ifade edilmiştir.

$$w_i^{full} := (w_i^{char}, w_i^{emb}) \quad (1)$$



Şekil 2. Karakter seviyesinde kodlamaya örnek CNN yapısı (Shen *et al.* 2017)

Gizli kelime yapılarıyla word2vec eğitimi başlatılmış ve ardından eğitim süresince bu yapılar güncellenmiştir (Mikolov *ve ark.*, 2013). Eğitim verilerinde gizli kelimelere genelleme yapmak için, her kelimeyi, kelime bırakma yöntemine (word-drop method) benzeyen bir yaklaşım olan, eğitim sırasında %50 olasılıkla özel bir [UNK] (bilinmeyen) tokenle değiştirilmiştir. Kelime düzeyde temsiller, her kelimenin pozisyonu kullanılarak CNN ile çıkarılmıştır. Şekil 3'te kelime seviyesinde kodlamaya örnek CNN yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3. Kelime seviyesinde kodlamaya örnek CNN yapısı (Shen *et al.* 2017)

Yapının son kısmını da LSTM ile yapılan etiket çözücü (tag decoder) oluşturmaktadır. Etiket çözücü, kelime seviyesi kodlayıcı özelliklerine bağlı olarak etiket dizileri üzerinde bir olasılık dağılımını hesaplar. Bu

da $P[y_2, y_3 \dots y_{n-1} | \{h_i^{Enc}\}]$ ile ifade edilmiş olur. Burada popüler olan Koşullu Rastgele Alanlar (Conditional Random Fields-CRF) (Lafferty *et al.* 2001) algoritması etiket çözücü olarak kullanılmıştır. Denklem 2, bu algoritmanın açıklayan denklem gösterilmiştir. Bu denklemdeki W, A, b ; öğrenebilen parametreler, t_i ise vektörün koordinatlarıdır:

$$P[y_2, y_3 \dots y_{n-1} | \{h_i^{Enc}\}] \propto \exp(\sum_{i=2}^{n-1} \{Wh_i^{Enc} + b\}_{t_i} + A_{t_{i-1}t_i}) \quad (2)$$

Sözü geçen çalışmada öğrenme süreci birden fazla turdan oluşturulmuştur. Her turun başında, aktif öğrenme algoritması cümleleri önceden tanımlanmış limite kadar açıklanacak şekilde seçmiştir. Ek açıklamaları aldıktan sonra, artırılmış veri kümesi üzerinde eğitim olarak model parametreleri güncellenmiş ve bir sonraki tura geçilmiştir. Bir cümleyi açıklama maliyetinin cümledeki kelime sayısı ile orantılı olduğu ve seçilen cümledeki her kelimenin bir kerede açıklanması gerektiği varsayılmıştır. Kısmen açıklamalı cümlelere izin verilmemiş veya açıklanmamıştır. Ayrıca, bu çalışmada veri seti olarak CoNLL-2003 English (Sang and Meulder 2003) ve OntoNotes-5.0 English (Pradhan *et al.* 2013) kullanılmıştır.

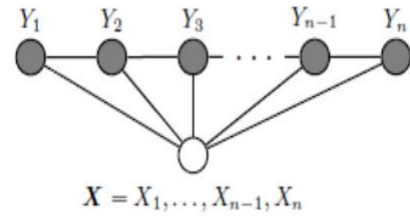
Mikolov *et al.* (2013) makalesinde kurulan algoritmadaki ana önemli etken hız etkenidir. Sonuç bölümünde verilen çizelgelere göre makale test setindeki verilerde epoch başına 11 saniye gibi aynı alandaki çalışmalara göre çok önemli bir hıza ulaşmıştır. Ayrıca eğitim setinde de epoch başına 22 saniyelik hız ile aynı alandaki çalışmalara göre en iyi hıza ulaşmıştır. Hız anlamında eşit olduğu çalışmalarda da F1-skoru başarısı (%90,69) daha yüksek olarak gözlenmiştir.

<p>Ahmet'in babası beyaz koyunu araba ile köye getirdi.</p> <p>a) Normal metin</p> <p><İsim>Ahmet<İsim><TamlayanEki>in<TamlayanEki><İsim>baba<İsim><TamlananEki>ısı<TamlananEki><Sıfat>beyaz<Sıfat><İsim>koyun<İsim><NesneEki>u<NesneEki><İsim>araba<İsim><DiğerZarflar>ile<DiğerZarflar><İsim>köy<İsim><DolaylıTümleçEki>e<DolaylıTümleçEki><Yüklem>getir<Yüklem><ZamanEki>di<ZamanEki></p> <p>b) Uygun Söz dizimsel metin</p>

Şekil 4. Söz dizimsel analiz kullanarak etiketlenme örneği.

Özkaya and Dirı (2011) makalesinde Şartlı Rastgele Alan (Conditional Random Field - CRF) (Wallach 2004) yöntemi kullanılarak, kural tabanlı adlandırılmış varlık tanıma işlemi gerçekleştirilmiş ve e-posta metinlerindeki cümlelerde adlandırılmış varlık tanıma üzerine çalışılmıştır. Sıralı veri, söz dizimsel analiz kullanılarak etiketlenmiştir (Şekil 4).

Şartlı Rastgele Alan algoritmasında dizili kelimeleri işaretlemek veya bölümlendirmek amacıyla kullanılan, Maksimum Gizli Markov Modeli ve Entropi Markov Modelinin genel durumunu gösteren bir olasılık ortaya çıkar. Şartlı Rastgele Alanda Şekil 5'de gösterildiği gibi, y gibi belirli bir işaret dizisinin x değeriyle şartlı olasılığını hesaplamak için, yönsüz çizge modeli kullanılmaktadır.



Şekil 5. y işaret dizisinin x değeriyle şartlı olasılığını hesaplamak için yönsüz çizge modeli.

Özkaya and Dirı (2011) çalışmasında veri seti, akademik, kurumsal ve kişisel olmakla, toplam 150 mail metni ile çalışılmıştır. Önemli özelliklerin ortaya konmasına yardımcı olan unvanların, bazı özel kelimelerin ve kısaltmaların olduğu sözlüklere de ihtiyaç duyulmuştur. O yüzden, bu çalışmada 175 adet kısaltma listesi (İng., Fr., Tşk, Sok., Mah., TD, Sn, A.Ş., Ltd., ...), 35 adet unvan listesi (Prof., Dr., Av., Gen., ...), ve 32 adet özel kelimeler listesi (Sayın, Hanım, Bey, Hocam, Üniversite, Bakanlık, Hastane, Dağ, Tepe, ...) kullanılmıştır. Çalışmada e-posta metinlerindeki kelime özelliklerini elde ederken 3 ana yapıdan yararlanılmıştır. Bunlar başlık bilgisi, etiketlenebilen özellikler ve kural tabanlı özelliklerdir. Başlık bilgisi "From, To, Cc, Bcc, Send, Sender, In-Reply-to, Reply-to, Forwarded by" gibi başlık kalıplarından sonra varlık adı geleceği düşünülerek, o kısımlardaki varlık isimleri araştırılmıştır. Etiketlenen özellikler kısmında kelimenin büyük harf ile başlayıp başlamaması,

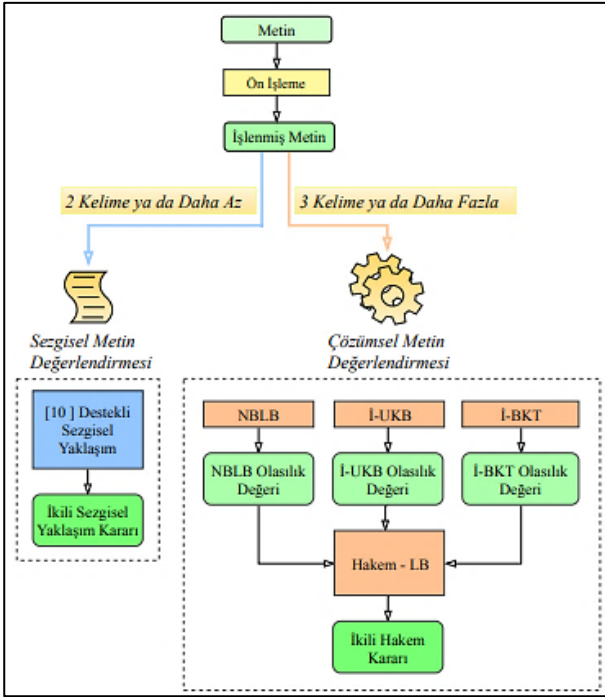
içinde nokta, virgül gibi noktalama işareti içerip içermemesi, cümlenin ilk kelimesi olup olmaması, kelimenin başlık bilgisinde olup olmaması, kelime unvan listesinde veya özel kelimeler listesinde yer alıyor mu almıyor mu gibi filtreler ile özellikler oluşturulmuştur. Kural tabanlı özelliklerde her kelimededen önce ve sonra gelen kelimeler belirlenerek isimler, soy isimler yakalanmaya çalışılmıştır. Daha sonra 1'li, 2li ve 3'lü n-gramlara bakılarak bazı son ekler belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca kelime uzunluğuna bakılarak da o kelimenin kısaltma veya unvan adı olup olmayacağı tahmininde işe yarayacağı düşünülmüştür. Son olarak da art arda gelen kelimelerde isim olarak nitelendirilebilecek kelimenin hangisinin isim, hangisinin soy isim olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada üç farklı sınıf (yer, kişi, kurum ismi) için 50 farklı eposta taranmıştır. Adlandırılmış varlık tanınmasında en başarılı sonuçlar %87 ile kurumsal epostalar olmuştur. En düşük doğru tanıma oranı ise %72 ile kişilerde olmuştur. Bu çalışmada doğru tanımadaki en büyük etkenlerden, genellikle noktalama işaretlerinin doğru yerde kullanılması ve yazım yanlışı yapılmaması olduğu vurgulanmıştır.

Schiersch *et al.* (2020) çalışmasında, sokak adları, durak adları ve güzergâh adları gibi coğrafi varlıklarla ve standart adlandırılmış varlık türleriyle açıklamalı Almanca veri seti oluşturulmuştur. Ayrıca, kazalar, trafik sıkışıklıkları, satın almalar ve grevler gibi trafik ve endüstri ile ilgili n-li (birbiri ile ilişkili n adet varlık adının bulunması) ilişkileri ve olayları içeren bir dizi 15 açıklama eklenmiştir. Veri seti genel olarak online gazete, radyo istasyonları, polis ve demiryolu şirketlerinden gelen haber metinleri, Twitter mesajları ve trafik raporlarından oluşturulmuştur. Bu çalışma, coğrafi varlıkların açıklanmasını amaçlayan hem adlandırılmış varlık tanıma algoritmalarının hem de n-li ilişki çıkarma sistemlerinin eğitime ve değerlendirilmesine olanak tanıyan bir çalışma olmuştur. Veri setini oluşturmak için Twitter Search API, uberMetrics Search API, RSS Feeds gibi metin sağlayıcı servisler kullanılmıştır. Sadece Almanca metinleri çekebilmek için Python ile yazılmış "langid" kütüphanesi kullanılmıştır. Adlandırılmış varlık tanıma çalışması

için Stanford Core NLP (Manning *et al.* 2014) araçlarından yararlanılmıştır. Ayrıca varlıklar arasında ilişki çıkarımı yapmak için DARE algoritması kullanılmıştır. DARE, serbest metinler üzerinde ilişki çıkarımı için minimal denetimli bir makine öğrenme sistemidir. DARE algoritması, tüm ilişki argümanlarını birbirine bağlayan minimum bağımlılık alt graflarını öğrenir (Krause *et al.* 2012). Sarı ve Aktaş (2018) makalesinde ders içeriği olarak hazırlanmış coğrafya ve tarih metinlerinin içerisinde adlandırılmış varlık adı bulunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada amaç, girdi metinlerde varlık adlarını belirleyerek terimler sözlüğü oluşturabilmekten ibarettir. Oluşturulan sistem, cümleler üzerine çalışan ve kural tabanlı bir sistemdir. Cümleleri belirlemek için öncelikle gereksiz boşluk, karakter ve semboller çıkarılmış, sonra cümle sonlarını belirlemek için regex (regular expression) kullanılmıştır. Regex işlemi sırasında oluşabilecek hatalar için Türkçe kısaltmaların olduğu bir sözlükten yararlanılmıştır. Cümle sonları belirlendikten sonra birleştirme (tokenize) işlemi yapılmıştır. Sözcükleri birleştirmek için her sözcüğün; büyük harf içerip içermediği, tamamının büyük harften oluşup oluşmadığı, son karakterinin nokta olup olmaması, sayı içerip içermemesi (içerdiği sayıların gün ay yıl sayısı olması da işaretlenmiş), kesme işareti, virgül, noktalı virgül, parantez içermesi, yüzde içermesi dikkate alınmıştır.

Yi *et al.* (2021) çalışmasında FastText modelini kullanarak sadece kelimelerin anlamlarını değil aynı zamanda morfoloji bilgilerini de dikkate almaktadırlar. Bunun yanında, LSTM modeli kullanılarak bağlam akışı konusunda eğitim yapılmış, önceki çalışmalarda önerilen metodolojilerle tespit edilemeyen küfürler tespit edilmiştir. Önerilen yöntemle 40005 küfürlü ve 40254 küfürsüz cümleden 40126 cümle küfür, 40133 cümle küfür değil olarak tahmin edilmiştir. Sınıflandırma performans testi göstergelerine göre doğruluk oranı %96,15, geri çağırma oranı %96,29 ve kesinlik %96 olarak tespit edilmiştir. Önceki bir çalışmada önerilen düzenleme mesafesi (edit distance) algoritması ile bu çalışmada önerilen yöntem arasındaki karşılaştırmalı analizin sonucu, önerilen

yöntemin daha doğru küfür tespiti yapabildiğini doğrulamıştır.



Şekil 6. Türkçe küfür tespit için örnek model yapısı (Çelik ve Yıldırım 2020).

Ratadiya and Mishra (2019) küfür tespiti çalışmasında, gösterilen katkılar üç kısımda sıralanmıştır. Çoğu yaklaşımda kullanılan tekrarlar mekanizması tamamen atlanmasına rağmen iyi sonuçlar elde edilmiştir. Tekrarlar olmadığında diziyle ilgili bilgileri sağlamak için konumsal kodlama etkin bir şekilde kullanılmıştır. Son olarak, birleştirme kullanarak padding'e rağmen bir dizide bulunan maksimum bilginin etkili bir şekilde tutulduğu gösterilmiştir. Önerilen yöntemde, her modelin tahminine ve modelin doğruluğuna göre bir ağırlık atanmıştır. Bireysel ağırlık değeri 0 ile 1 arasındadır ve tüm modellere atanan ağırlıkların toplamı 1'e eşit olmalıdır. Tahminlerin ağırlıklarla çarpımlarının toplamı nihai tahmin olarak kabul edilmektedir. Ağırlıklı ortalama tahminleri denklem 3'te gösterilmiştir. P_i , i 'inci modelin tahminini ve W_i ise i 'inci modele atanan katsayıyı göstermektedir.

$$\text{Ağırlıklı Ortalama Tahmini} = \sum_{i=1}^n P_i W_i \quad (3)$$

Çelik ve Yıldırım (2020) küfür tespiti çalışmasında, 3 farklı yapay zekâ modelinin döndürdüğü olasılıklara bakarak, hakem modelin karar vermesi sağlanmıştır. Şekil 6'da çalışmanın ana yapısı gösterilmektedir.

Çelik ve Yıldırım (2020) çalışmasında, metin ön işleme aşamasında kelimeler küçük harf yapılmış, http benzeri bağlantılar kaldırılmış, hatalı kelimeler düzenlenmiş, dolgu kelimeleri yok edilmiş, metnin içerisinde geçen rakamlar silinmiş, kelimelerdeki yinelenen harfler yeniden düzeltilmiş, kısaltma olarak yazılmış kelimeler yeniden düzeltilmiş, noktalama işaretleri silinmiş, tek harfli heceler ve tüm fazla olan boşluklar kaldırılmıştır. Yazarlar çalışmalarının sezgisel model kısmında Ratcliff-Obershelp algoritması yardımıyla metin içerisindeki kelimeler ile küfür listesi içerisindeki kelimelerin dizi benzerliğini (string similarity) bulmuştur. Elde edilen dizi benzerliği belirlenen eşik aşarsa sözcük küfür olarak tanımlanmıştır. Ayrıca Java tabanlı Türkçe metin işleme kütüphanesi olan Zemberek kullanılarak kelimelerin sonuna farklı Türkçe ekler getirilmiş ve dizi benzerlikler o şekilde elde edilmiştir. Yapay zekâ tabanlı model kısmında ise 3 farklı model kullanılmıştır. Bunlar: Naif Bayes tabanlı Lojistik Bağlanım (NBLB), İki Yönlü Uzun Kısa Süreli Bellek (İUKB) ve İki Yönlü Kapılı Tekrarlayan Hücre (İBKT) modelleridir. Son kısımda ise lojistik tabanlı hakem bir model ile karar verilmektedir.

Yılmaz vd. (2022) çalışmasında Twitter platformundan elde edilen bir veri seti oluşturulmuştur. Türkçe tweet metinlerden oluşan bu veri seti, etiketleyiciler tarafından el ile etiketlenmiş ve LSTM ve GRU modellerinin sınıflandırma performansları karşılaştırılmıştır. Türkçe için saldırgan dil konusunda çoklu sınıflandırmanın yapıldığı ilk çalışmadır. Burada Word2vec yöntemi ile kelime temsilleri elde edilmiştir. Böylece genişletilmiş korpus kullanımının sınıflandırma performanslarına katkısı karşılaştırılmıştır. Ayrıca toplanan veri setinde genişletilmiş derlem ve etiketli veri olmak üzere iki farklı veri kullanılmıştır. Bu verilerin farkı, ilkinin görece olarak daha fazla veriden oluşması ve diğerinin ise etiketli olmasıdır. Amaç, algoritmaların çalışma başarılarını ve performanslarını karşılaştırmaktır. Sınıflandırma işlemi ise üç aşamalıdır. Birinci aşamada "saldırgan" ve "saldırgan değil" olarak ikili sınıflandırma yapılmıştır. İkinci aşamada saldırgan olan tweet metni "hedefli" ve "hedefsiz" olarak ayrılmıştır.

Böylelikle iki aşamada sonucunda, “hedefli”, “hedefsiz” ve “saldırgan değil” olarak çoklu sınıflandırma yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise, hedefli olan tweet metni “birey”, “grup”, “diğer” olarak ayrılmıştır. Tüm aşamalar sonucunda ise “saldırgan değil”, “hedefsiz”, “birey”, “grup” ve “diğer” olarak çoklu sınıflandırma yapılmıştır (Yılmaz vd. 2022).

3. Materyal ve Metot

3.1 NER Etiketleme Yöntemleri

Adlandırılmış varlık tanıma çalışmalarında kullanan pek çok etiketleme yöntemi vardır. Bunlardan bazıları part of speech (POS) (Schmid 1999), IO, IOB (Ramshaw and Marcus 1995) ve IOB2 gibi pek çok etiketleme yöntemi bulunmaktadır. POS yöntemi daha çok kelimelerin cümledeki görevini anlamak için kullanılır. IO, IOB ve IOB2 gibi etiketleme yöntemleri ise kelimeleri gruplandırmak veya sınıflandırmak için kullanılmaktadır. Bu etiketleme yöntemi sayesinde hedef varlık adını ve diğer grupları birbirinden ayırabiliriz.

3.1.1 Part of Speech (POS) Tagging

Adlandırılmış varlık tanımlama uygulamalarında kelimeleri daha iyi tanımlamak ve anlamak için en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi de konuşma bölümlerini etiketlemedir (part of speech (POS) tagging). Konuşma bölümlerini etiketleme, bir cümledeki her bir kelimenin, o kelimenin konuşmanın hangi kısmı (örneğin, İsim, Fiil, Sıfat, vb.) olduğunu etiketlemek için kullanılır. Bunu yapan bir bilgisayar programı, bir metin alanı girdisi almakta, metni bir kelime listesine ayrıştırmakta ve ardından her bir kelime ile birlikte bu kelimenin konuşmanın hangi bölümü olduğunu içeren, aynı boyutta bir liste döndürmektedir. Konuşma bölümlerini etiketleme, hem insanların hem de bilgisayarların aynı kelimenin farklı kullanımını ayırt etmesine ve bir kelime hakkında daha fazla bağlam vermesine olanak tanımaktadır. Örneğin, “kaz” kelimesi “kaz gördüm” cümlesinde fiil iken “toprağı kazıyorum” cümlesinde isimdir. Konuşma bölümlerini etiketlemenin tüm uygulamaları, üzerinde eğitim almak için etiketlenmiş bir bütünlük gerektirir. Bu bütünlük, çoğu kelimenin net

olduğunu, yani kelimenin herhangi bir kullanımında aynı etikete sahip olduğunu gösterir. Bir örnek olarak “güzel” kelimesinin her zaman bir sıfat olması olabilir.

3.1.2 IOB Tagging

IOB formatı, (iç, dış, başlangıç kısaltması), hesaplamalı dilbilimde bir yığınlama görevinde belirteçleri etiketlemek için yaygın bir etiketleme biçimidir (Collobert *et al.* 2011). Bu yöntem ilk defa, Ramshaw and Marcus (1995) tarafından sunulmuştur. Bir etiketin önündeki “B”, etiketin bir yığının başlangıcında olduğunu gösterir. Bir “O” etiketi, bir belirtecin hiçbir parçaya ait olmadığını gösterir. Bir etiketten önceki “I” öneki, etiketin, aralarında “O” etiketleri olmayan diğer bir parçayı hemen takip eden bir yığının içinde olduğunu belirtir. “O” etiketinden sonra bir yığın geldiğinde, yığının ilk simgesi “B” öneki alır. Örnek olarak Şekil 7’de, IOB ve başka bir etiketleme yapısı olan IO (içinde-dışında) etiketleme yapıları gösterilmiştir. Yaygın olarak kullanılan diğer bir benzer biçim, her yığının başında B etiketinin kullanılması dışında IOB biçimiyle aynı olan IOB2 biçimidir (yani, tüm parçalar B etiketi ile başlar).

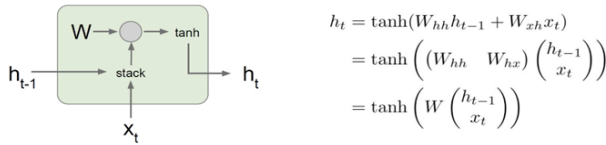
	IO Kodlama	IOB Kodlama
Mehmet	PER	B-PER
Edvard	PER	B-PER
Munch	PER	I-PER
'un	O	O
resmini	O	O
Ahmet	PER	B-PER
'e	O	O
gösterdi	O	O

Şekil 7. IOB etiketleme örneği.

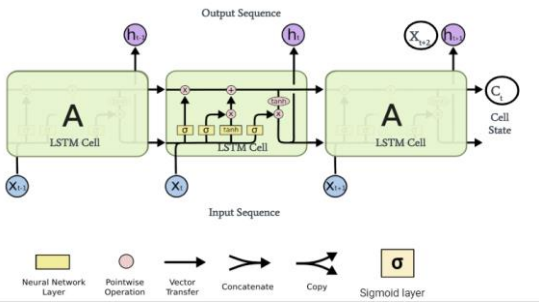
Çalışmamızda IOB etiketleme yöntemi kullanılmıştır. POS etiketleme yöntemi cümlelerin öğelerinin anlaşılması gereken durumlarda kullanılmaktadır. Küfürlerin cümlelerin hangi ögesi olacağı değişiklik göstereceği için bu yöntem tercih edilmemiştir. Tek başına küfür olan bir kelimenin B ile etiketlenmesi halinde kelimelerin başlangıçlarını yakalamaya faydası olacağı düşünüldüğünden, bu çalışmada IOB yöntemi kullanılmıştır.

3.2 LSTM (Long Short Term Memory)

LSTM, yinelenen sinir ağının (RNN) bir alt dalıdır. LSTM genellikle sıralı veya zamana bağlı olarak değişen dinamik yapıları tahmin etmek için kullanılır. Klasik sinir ağlarındaki tüm veri girişleri ve bu girdilere bağlı oluşan sonuçlar diğer giriş ve çıkışlardan ayrı veya kopuk olarak oluşmaktadır. Bununla birlikte genellikle, doğal dil işleme konusu gibi sıralı bilgi içeren yapılarda klasik sinir ağları pek iyi sonuçlar ortaya koyamamaktadır. Böyle bir durumda devreye yinelenen sinir ağları (RNN) girmekte ve eldeki dizinin her bir elemanı için aynı işi, önceki sonuçları dikkate alarak gerçekleştirilmektedir. Bu sayede dizili durumdaki girdilerin bütün sıralama yapısı veya başka bir deyişle şeması muhafaza edilmiş olur. Yinelenen sinir ağlarındaki tüm çıktılar kendinden önceki elemanların çıktılara bağlı olarak değişmekte veya meydana gelmektedir. Fakat kelimeler arası mesafe arttıkça RNN'in önceki verileri kullanması zorlaşır.



Şekil 8. Yinelenen Sinir Ağı (RNN) yapısı.



Şekil 9. Uzun Kısa Vadeli Hafıza Ağları (Long Short Term Memory-LSTM) yapısı.

Şekil 8'de, x_t girdi, $h(t-1)$ bir önceki adımda üretilen gizli durum (hidden state), W ağırlık matrisi ve \tanh ise ağırlık fonksiyonunu oluşturmaktadır. RNN yapısı, "kayıp gradyan" (vanishing gradient) ve "taşan gradyan" (exploding gradient) problemleri yüzünden, yani oluşan çıktı değerinin çok küçük veya çok büyük çıkması yüzünden, günümüzde çok tercih edilmemektedir. RNN'in bir alt yapısı olan LSTM (Long Short Term Memory) ise sağladığı

avantajlardan ötürü daha çok kullanılmaktadır (Şekil 9).

Şekil 9'da görüleceği üzere, birleşen oklar vektörlerin bir araya gelmesini, okların ayrılması ise kopyalanarak iki vektörün meydana gelmesini göstermektedir. Ayrıca, LSTM yapısında duruma göre birden farklı aktivasyon fonksiyonu da kullanılabilir. Bunlara ek olarak hücre durumu (cell state), LSTM için çok önemli bir elemandır. Hücre durumu, bir hücreden diğer hücreye veri geçişini düzgün bir biçimde gerçekleştirmektedir. Ayrıca, hücre durumu güncellenerek optimize edilmektedir. LSTM kendini güncel tutmak için bazı geçitlere sahiptir. Bunlar, unutma kapısı (forget gate), girdi kapısı (input gate) ve çıktı kapısı (output gate) kapılarıdır.

$$f_t = \sigma(W_f \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_f) \quad (4)$$

$$i_t = \sigma(W_i \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_i) \quad (5)$$

$$\hat{C}_t = \tanh(W_c \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_c) \quad (6)$$

$$C_t = f_t * C_{t-1} + i_t * \hat{C}_t \quad (7)$$

Unutma kapısı, kendisine gelen verilerin hangisini unutulacağına *sigmoid* fonksiyonu ile denkleme gösterildiği gibi karar verir. Çıkan değerler 0'a yakınsa, unutmaya yakın davranır. Değerler 1'e yakınsa, hiç değişiklik yapmaz ya da yakınlık oranına uygun olarak az değiştirir. Girdi kapısı, genellikle hangi bilgilerin sonradan kullanılacağına karar verir. Sigmoid fonksiyonu sayesinde Girdi kapısı hangi değerlerin kullanılması gerektiğine (5) numaralı fonksiyonu kullanarak karar verir. (6) numaralı *tanh* fonksiyonunda ise hücre durumu üzerine eklenmeye aday olan verilerden bir vektör oluşturulur. Sonrasında, bu oluşan iki vektör birleştirilerek Hücre durum vektörü üzerine eklenir. Daha sonra da Girdi ve Unutma kapılarından gelen bilgiler kullanılarak (7) numaralı denkleme gösterildiği gibi hücre durumu güncellenir. Hücre durumuna göre de her seferinde (8) ve (9) denklemleri ile çıktı vektörü güncellenir:

$$o_t = \sigma(W_o \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_o) \quad (8)$$

$$h_t = o_t * \tanh(C_t) \quad (9)$$

Ayrıca LSTM’de geri besleme (backpropagation) yapılırken de RNN’in aksine, her seferinde aynı W ağırlık matrisi ile çarpılmak yerine, her adımda farklı bir unutmakapısı ile çarpıldığı için gradyan kaybı veya taşması sorunundan da kurtulmuş olunur.

3.3 Bi-LSTM

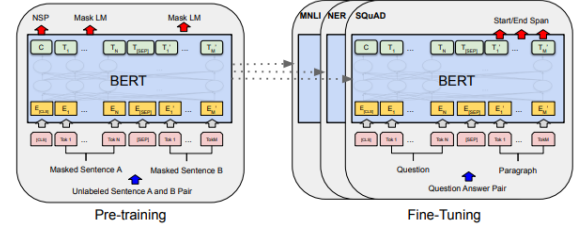
Bi-LSTM (Bidirectional Long Short Term Memory) modelinde, tek bir model eğitilmek yerine iki model eğitilmektedir. İlk model sağlanan girdinin sırasını öğrenir ve ikinci model bu sıranın tersini öğrenir. Eğitilmiş iki model olduğundan dolayı, ikisini birleştirmek için bir mekanizma oluşturulması gerekiyor. Bu adım genellikle birleştirme adımı olarak adlandırılır.

3.4 BERT

BERT (Bidirectional Encoder Representations from Transformers), transformatörlerden çift yönlü enkoder temsilleri anlamına gelir ve Google tarafından geliştirilmiş bir dil gösterimi modelidir (Devlin *et al.* 2018). BERT modeli, doğal dil çıkarımı ve yorumlama gibi cümle seviyesindeki görevleri, bunları bütünsel olarak analiz ederek, belirteçlerin tanımlanması ve soru cevaplama gibi belirteç düzeyinde görevleri, modellerin ince taneli (fine-grained) çıktı üretmesi için gerekli olduğu belirteç seviyesi görevleri gerçekleştirebilir.

BERT modeli, temelde maskelenmiş dil modeli mantığını kullanır. Maskelenmiş dil modelinde, rastgele bazı belirteçler girişten maskelidir ve amaç, sadece bağlamsal, yani içerik olarak, maskeli kelimenin orijinal kelime kimliğini tahmin etmektir. Örneğin, Türkçe’de ki “yaz” kelimesi hem fiil hem de isim anlamına gelebilmektedir. Model, buradaki ayrımı yaparak “yaz” kelimesinin anlamına göre bir vektör ortaya çıkarmaktadır. Yani kelime mevsim olan “yaz” ise ayrı, fiil olan “yaz” kelimesi ise ayrı bir vektör oluşturmaktadır. Ayrıca, sağdan sola dil modelinin aksine BERT modeli, hedef kelimenin hem sağından hem solundan örnekleri birleştirerek çift yönlü derin dönüştürücülerin (bidirectional deep transformers) eğitimine izin verir. Bunlara ek olarak, BERT modeli bir sonraki cümle tahmini için de kullanılabilir.

BERT, ön eğitilmiş modellerin göreve özgü mimariye olan ihtiyacı azalttığını göstermektedir. BERT, çok görevli mimarinin daha iyi performans gösteren, hem büyük bir cümle düzeyi ve hem de belirteç seviyesi görevleri üzerine son teknoloji performansı elde eden ilk ince ayar (fine-tuning) temelli gösterim modelidir.



Şekil 10. BERT için genel ön eğitim ve ince ayar prosedürleri (Devlin *et al.* 2018).

Şekil 10’da BERT için genel ön-eğitim ve ince ayar prosedürleri gösterilmektedir. Çıktı katmanlarının yanı sıra, aynı mimariler hem eğitim öncesi hem de ince ayarlarda kullanılmaktadır. Önceden eğitilmiş model parametreleri, farklı aşağı akış görevleri için modelleri başlatmak amacıyla da kullanılır. İnce ayarlama sırasında, tüm parametreler ince ayarlanmaktadır. Şekilde, [CLS], her giriş örneğinin önüne eklenen özel bir semboldür ve [SEP], özel bir ayırıcı belirteçtir (örneğin, soruları / cevapları ayırır).

4. Bulgular

4.1. Veri Seti ve Ön İşlemler

Bu çalışmada, derin öğrenme tabanlı Bi-LSTM ve BERT modelleri kullanarak Türkçe tweet metinleri üzerinde küfür, hakaret veya aşağılayıcı kelime tespitine çalışılmıştır. Çalışmada kullandığımız veri seti Github üzerinden duygu durumu analizi ile alakalı bir çalışmadan alınmıştır (1-internet kaynakları). Bu veri seti, Twitter’den alınmış Türkçe tweetlerden oluşmaktadır. Veri seti aslında cümlede duygu analizi gerçekleştirmek için oluşturulmuş bir veri setidir. Ancak içerisinde Türkçe hakaret ve küfür içeren tweetler bulunduğu için amaca uygun olarak etiketleme yapılmış ve küfür tespitine çalışılmıştır. Veri setinde toplamda 15110 cümle bulunmaktadır. Çizelge 3’te, veri setindeki birkaç örnek cümle verilmiştir. Cümle içerisinde geçen küfürlü kelimeleri tespit etmek amacıyla kelimeler IOB

tagging yöntemine göre etiketlenmiştir (Çizelge 4). Ayrıca, cümleler içerisindeki kelimeleri etiketlemek için kullanılan küfürlü kelimelere internet kaynakları bölümünden ulaşılabilir (2- internet kaynakları).

Çizelge 3. Veriden alınmış örnek tweetler.

Şerefsizlik, sözde sanatçıların vazgeçemediği bir değerdir

Kendisi de bilmiyordur çünkü beyinsiz

En uzun yolculuklar bile, tek bir adımla başlar. Geleceğin mimarları gençlerimiz için atılan ilk adımları var gücümüzle desteklemeye devam ediyoruz.

Merhaba, konuyla ilgili yardımcı olmak isteriz. İrtibat numaranızı direkt mesaj olarak bize iletir misiniz?

Çok güzel bir çalışma olduğuna inanıyoruz. Yazımızda iki bölümün de avantaj ve dezavantajlarını değerlendirmeye çalıştık. Unutmayınız, bu bir üstünlük konusu değil. İşimiz ve amacımız bilim.

Çizelge 4: Etiketlenmiş örnek cümle.

Kelime	Etiket
şerefsizlik	B-Profanity
sözde	O
sanatçıların	O
vazgeçemediği	O
bir	O
değerdir	O

Veri ön hazırlık aşamasında aşağıdaki işlemler yapılmıştır:

- Cümle içerisindeki tüm noktalama işaretleri kaldırılmıştır,
- Tüm harfler küçük hale getirilmiştir,
- “@” işareti ile başlayan ve twitterda kişi etiketleme için kullanılan bahsetmeler kaldırılmıştır.

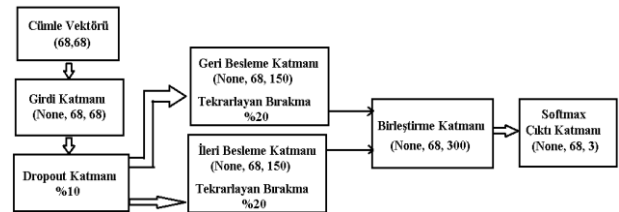
Veri etiketleme aşamasında aşağıdaki işlemler yapılmıştır:

- Ön hazırlıktan geçen kelimeler tokenleştirilerek ayrı tokenler haline getirilmiştir.
- Her token ve sonrasında gelen kelime bir küfür veya hakaret içeren söze eşit mi diye kontrol edilerek eldeki küfür sözlüğüyle tokenler eşlenmiştir. Etiketleme işlemi IOB etiketleme sistemine göre gerçekleştirilmiştir.
- Etiketlenmeyen veya sözlükte bulunmayan kelimeler manuel olarak kontrol edilmiş ve eşlenme sağlanmıştır.

4.2 Model Mimarisi

Çalışmamızda BİLSTM Model Mimarisi kullanılmıştır. Model mimarisi oluşturulurken tüm cümleler en uzun cümle ile aynı boyda vektörlere dönüştürülmüştür. Vektör boylarını eşitlemek için vektörler sıfır ile doldurulmuştur. Cümle içerisindeki kelimeler vektörleştirilirken kategorik vektörleştirme uygulanmıştır. Her benzersiz sözcük eşsiz bir tek sayı ile temsil edilmiştir. Oluşturulan cümle vektörleri modellerin giriş katmanına en uzun cümlenin boyu kadar, yani 68 sayı ile verilmiştir. Giriş katmanından sonra ezberlemeyi engellemek için yüzde 10’luk bir bırakma (dropout) katmanı ilave edilmiştir.

BİLSTM modeli hafıza yapısına sahip olduğu için ezberlemeyi önlemek amacıyla sinir ağı katmanına %20 tekrarlayan bırakma (recurrent dropout) eklenmiştir. Çift Yönlü beslemeli sinir ağı katmanından sonra da birleştirme katmanı eklenmiştir. İleri ve geri yöndeki sinir ağları 150 adet nörondan oluşturulmuştur. Bu sayede birleştirme katmanı tek yönlü katmanların iki katına, 300 adet nörona çıkarılmıştır. Daha sonra çıktı katmanına softmax aktivasyon fonksiyonu eklenmiştir. Bu katman ise 68 satır 3 sütundan oluşan tahmin vektörünü döndürmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. BİLSTM Model Mimarisi

BİLSTM modelinde aktivasyon fonksiyonu olarak softmax kullanılmıştır. Yinelemeli aktivasyon fonksiyonu olarak ise sigmoid fonksiyonu tercih edilmiştir. Sigmoid fonksiyonu dönüş değerleri 0 ile 1 aralığında olduğundan çıktı katmanı hızlı bir şekilde yakınsamayı sağlamıştır. 10 ve 11 numaralı fonksiyonlarda sırasıyla sigmoid ve softmax fonksiyonları verilmiştir.

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \quad (10)$$

$$\sigma(\mathbf{z})_i = \frac{e^{z_i}}{\sum_{j=1}^K e^{z_j}} \quad (11)$$

4.3. Değerlendirme metrikleri

Bu çalışmadaki farklılıklardan biri, cümleyi bir bütün olarak ele alıp tüm cümleyi hakaret içeriyor veya içermiyor diye değerlendirmek yerine, cümleyi tokenleştirerek her kelimenin hakaret olup olmama olasılığı belirlenmeye çalışılmıştır. Modelin sonunda elde edilen, hakaret içeren kelimeler sansürlenmiş, cümlenin geri kalanı ise olduğu gibi gösterilmiştir. Değerlendirme ölçüsü olarak doğru pozitif (True Positive-TP), doğru negatif (True Negative-TN), yanlış pozitif (False Positive-FP), yanlış negatif (False Negative-FN) değerleri baz alınmıştır (Çizelge 5).

Çizelge 5. Karışıklık Matrisi (Confusion Matrix).

	Actually Positive	Actually Negative
Predicted Positive	True Positives (TP)	False Positive (FP)
Predicted Negative	False Negatives (FN)	True Negatives (TN)

Modellerin keskinlik (precision), hassasiyet (recall) ve F1-skor ölçümleri, TP, TN, FP ve FN değerleri kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$Kesinlik = \frac{TP}{TP+FP} \quad (12)$$

$$Hassasiyet = \frac{TP}{TP+FN} \quad (13)$$

$$F_1 = 2 * \frac{Kesinlik * Hassasiyet}{Kesinlik + Hassasiyet} \quad (14)$$

5. Tartışma ve Sonuç

Kullanılan modellerin eğitimi, Google Colab üzerinde sağlanan GPU (Graphical Processor Unit) Tesla K80 isimli sanal makine ile gerçekleştirilmiştir. Sanal makine, 33 MB CPU (Central Processing Unit) ve 1.4 GB GPU'ya sahiptir. Eğitim ve test setleri %80'e %20 olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 12 ve 13'te, örnek model çıktıları gösterilmiştir. Eğitilmiş modele verilen cümleler önce tokenleştirilmiş, sonra da modelin tahminleme yapması sağlanmış ve yapılan tahminlere göre sansürlenmiş cümle şekline döndürülmüştür.

```

sentence = "gerizekalı bunlar ne biçim insan anlamadım ya"
censored = censor_sentence(sentence)
print(censored)

100% ██████████ 1/1 [00:00<00:00, 12.36it/s]
Running Prediction: 100% ██████████ 1/1 [00:00<00:00, 7.91it/s]
g** bunlar ne biçim insan anlamadım ya

```

Şekil 12. Hakaret içeren cümle ve sansürlenmiş model tahmin çıktısı.

```

sentence = "Bugün ne kadar güzel bir gün!"
censored = censor_sentence(sentence)
print(censored)

100% ██████████ 1/1 [00:00<00:00, 8.25it/s]
Running Prediction: 100% ██████████ 1/1 [00:00<00:00, 8.08it/s]
Bugün ne kadar güzel bir gün!

```

Şekil 13. Normal bir cümle ve model tahmin çıktısı.

Çizelge 6 ve 7'de, Bi-LSTM ve BERT modellerinin çalışma sonuçları gösterilmiştir. Bi-LSTM modeli hem eğitimde hem de test aşamasında %99'a yakın doğruluk oranı (accuracy) sergilemiştir. BERT modeli ise eğitim aşamasında %99 civarında doğruluk oranı gösterirken, test doğruluk oranı %95 civarında gözlemlenmektedir. BERT modeli özelinde test başarısının eğitim başarısına göre düşüş nedenlerinden birisi, eğitim yapılırken seçilen epoch sayısının azlığı olarak düşünülmektedir. Ayrıca iki modeli eğitim süreleri açısından karşılaştırmak gerekirse; Bi-LSTM modeli her adımı 840 milisaniye civarında gerçekleştirirken, BERT modeli her adımı 2,2 saniye civarında tamamlamıştır. Bi-LSTM modelinin yaklaşık olarak 3 kat daha hızlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 6. Bi-LSTM modelinin çalışma performansı.

Bi-LSTM	Loss	Accuracy	F1-Score	Precision	Recall
Train	0.0010	0.9997	0.9997	0.9997	0.9996
Test	0.0036	0.9992	0.9992	0.9992	0.9992

Çizelge 7. BERT modelinin çalışma performansı.

BERT	Loss	Accuracy	F1-Score	Precision	Recall
Train	0.0026	0.988	0.9884	0.9876	0.9893
Test	0.0316	0.952	0.9336	0.9223	0.9453

Sonuç olarak, bu çalışmada Türkçe tweetler kullanılarak hakaret veya küfür içeren kelime ve kelime öbeklerinin tespiti problemi ele alınmıştır. Bu probleme, NER problemi olarak yaklaşılmıştır ve çözümü için derin öğrenme tabanlı Bi-LSTM ve BERT modelleri kullanılmıştır. Modellerin karşılaştırmalı sonuçları analiz edilmiştir. Bi-LSTM modeli hem eğitimde hem de test aşamasında %99'a yakın doğruluk oranı sergilemiştir. BERT modeli ise eğitim aşamasında %99 civarında başarı gösterirken, test başarısının %95 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma hızı açısından, Bi-LSTM modelinin BERT

modelinden yaklaşık olarak 3 kat daha hızlı olduğu görülmüştür.

Çalışmada kullanılan veri seti, genel olarak sosyal medya mesajlarından oluşmaktadır. Yapılan çalışma, incelenen literatüre göre, Türkçe’de makine öğrenmesi temelli yöntemlerle yapılan ilk kelime bazlı küfür tespiti çalışmasıdır. Genel itibariyle çalışmalar siber zorbalık tespiti üzerine ve cümle bazlı çalışmalardır. Çelik and Yıldırım, (2020) çalışmasında olduğu gibi, literatürdeki çalışmalar cümle içerisinde küfürlü bir sözün geçip geçmediğini tespit etme üzerine kuruludur.

Yapılan bu çalışmada, Türkçe’de kelime bazlı bir küfür tespit yöntemi derin öğrenme yöntemleri ile birlikte uygulanmıştır ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu sayede sosyal medya ve benzeri platformlarda zaman geçiren kişilerin direkt olarak ofansif sözlere maruz kalmadan içeriklere ulaşabilmesi mümkündür. Ayrıca listeye dayalı yöntemlerde olduğunun aksine, liste dışı olan veya kısaltılmış söz öbekleri de başarılı şekilde yakalanmıştır.

Bu çalışma farklı uygulama alanları, yani dergi, kitap veya gazete gibi diğer basın kuruluşlarından veri olarak daha genel metinlerde istenmeyen kelimeleri sansürleme amaçlı geliştirilebilir. Ayrıca, ileri çalışmalar olarak, kullanılan metnin yanında diğer ek özelliklerinin de dikkate alınarak daha yüksek performanslı algoritmaların geliştirilmesi düşünülebilir.

6. Kaynaklar

- Bowden, K. K., Wu, J., Oraby, S., Misra, A., and Walker, M., 2018. SlugNERDS: A named entity recognition tool for open domain dialogue systems. *arXiv preprint arXiv:1805.03784*.
- Çelik, A. and Yıldırım, B., 2020. Turkish profanity detection enhanced by artificial intelligence. *28th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, 1-4. IEEE.
- Deepak, G., Teja, V., and Santhanavijayan, A., 2020. A novel firefly driven scheme for resume parsing and

matching based on entity linking paradigm. *Journal of Discrete Mathematical Sciences and Cryptography*, **23(1)**, 157-165.

- Devlin, J., Chang, M. W., Lee, K., and Toutanova, K., 2018. Bert: Pre-training of deep bidirectional transformers for language understanding. *arXiv preprint arXiv:1810.04805*.
- Grishman, R., 1995. *The NYU System for MUC-6 or Where's the Syntax?*, New York Univ, Ny, Dept. Of Computer Science.
- Guo, J., Xu, G., Cheng, X., and Li, H., 2009. Named entity recognition in query. In *Proceedings of the 32nd international ACM SIGIR conference on Research and development in information retrieval*, 267-274.
- Güneş, A., and Tantuğ, A. C., 2018. Turkish named entity recognition with deep learning. In *2018 26th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, 1-4. IEEE.
- Han, J., Sun, A., Cong, G., Zhao, W. X., Ji, Z., and Phan, M. C., 2017. Linking fine-grained locations in user comments. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, **30(1)**, 59-72.
- Hochreiter, S., and Schmidhuber, J., 1997. Long short-term memory. *Neural computation*, **9(8)**, 1735-1780.
- Krause, S., Li, H., Uszkoreit, H., and Xu, F., 2012. Large-scale learning of relation-extraction rules with distant supervision from the web. In *International Semantic Web Conference*, 263-278, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Krupka, G., 1995. SRA: Description of the SRA system as used for MUC-6. In *Sixth Message Understanding Conference (MUC-6): Proceedings of a Conference Held in Columbia, Maryland*, November 6-8, 1995.
- Laboreiro, G., and Oliveira, E., 2014. What we can learn from looking at profanity. In *International Conference on Computational Processing of the Portuguese Language*, 108-113, Springer, Cham.
- Lafferty J., McCallum A., Pereira F., et al., 2001. Conditional random fields: Probabilistic models for segmenting and labeling sequence data. In *Proceedings of the eighteenth international conference on machine learning*, ICML, **1**, 282–289.

- LeCun, Y., Boser, B. E., Denker, J. S., Henderson, D., Howard, R. E., Hubbard, W. E., and Jackel, L. D., 1990. Handwritten digit recognition with a back-propagation network. In *Advances in neural information processing systems*, 396-404.
- LeCun, Y., Bottou, L., Bengio, Y., and Haffner, P., 1998. Gradient-based learning applied to document recognition. *Proceedings of the IEEE*, **86(11)**, 2278-2324.
- Lee, H. S., Lee, H. R., Park, J. U., and Han, Y. S., 2018. An abusive text detection system based on enhanced abusive and non-abusive word lists. *Decision Support Systems*, **113**, 22-31.
- Luo, F., Xiao, H., and Chang, W., 2011. Product named entity recognition using conditional random fields. In *2011 Fourth international conference on business intelligence and financial engineering*, 86-89. IEEE.
- Manning, C. D., Surdeanu, M., Bauer, J., Finkel, J. R., Bethard, S., and McClosky, D., 2014. The Stanford CoreNLP natural language processing toolkit. In *Proceedings of 52nd annual meeting of the association for computational linguistics: system demonstrations*, 55-60.
- Meng, X., Wei, F., Liu, X., Zhou, M., Li, S., and Wang, H., 2012. Entity-centric topic-oriented opinion summarization in twitter. In *Proceedings of the 18th ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining*, 379-387.
- Mikolov T., Chen K., Corrado G., and Dean J., 2013. Efficient estimation of word representations in vector space, *arXiv preprint arXiv:1301.3781*.
- Mikolov T., Sutskever I., Chen K., Corrado G.S., and Dean J., 2013. Distributed representations of words and phrases and their compositionality. In *Advances in neural information processing systems*, 3111–3119.
- Nasiboğlu R. and Gencer M., 2021. Comparison of Spacy And Stanford Libraries' Pre-Trained Deep Learning Models for Named Entity Recognition, *Journal of Modern Technology and Engineering*, **6(2)**, 104-111.
- Özkaya, S., and Diri, B. 2011. Named entity recognition by conditional random fields from Turkish informal texts. In *2011 IEEE 19th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, 662-665). IEEE.
- Pawar, S., Srivastava, R., and Palshikar, G. K., 2012. Automatic gazette creation for named entity recognition and application to resume processing. In *Proceedings of the 5th ACM COMPUTE Conference: Intelligent & scalable system technologies*, 1-7.
- Pradhan S., Moschitti A., Xue N., Ng H.T., Björkelund A., Uryupina O., Zhang Y., and Zhong Z., 2013. Towards robust linguistic analysis using ontonotes. In *CoNLL*, 143–152.
- Ramshaw, L., and Marcus, M. P., 1995. Text Chunking Using Transformation-Based Learn. *ACL Third Workshop on Very Large Corpora*, June 1995, 82-94.
- Ratadiya, P., and Mishra, D., 2019. An attention ensemble based approach for multilabel profanity detection. In *2019 International Conference on Data Mining Workshops (ICDMW)*, 544-550. IEEE.
- Rau L.F., 1991. Extracting company names from text, In *Proceedings of Seventh IEEE Conference on Artificial Intelligence Applications*, **1**, 29-32: IEEE.
- Sang E. F. and Veenstra J., 1999. Representing text chunks, In *Proceedings of the ninth conference on European chapter of the Association for Computational Linguistics*, 173-179. Association for Computational Linguistics.
- Sarı, Ö. C., ve Aktaş, Ö., 2018. Türkçe Ders Metinleri İçin Özelleştirilmiş Bir Varlık İsmi Tanıma Yapısı. *Türkiye Bilişim Vakfı Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Dergisi*, **11(2)**, 52-68.
- Schiersch, M., Mironova, V., Schmitt, M., Thomas, P., Gabryszak, A., and Hennig, L., 2020. A german corpus for fine-grained named entity recognition and relation extraction of traffic and industry events. *arXiv preprint arXiv:2004.03283*.
- Schmid, H., 1999. Improvements in part-of-speech tagging with an application to German. In *Natural language processing using very large corpora*, 13-25. Springer, Dordrecht.
- Shen, Y., Yun, H., Lipton, Z. C., Kronrod, Y., and Anandkumar, A., 2017. Deep active learning for

named entity recognition. arXiv preprint arXiv:1707.05928.

İnternet kaynakları

1-<https://github.com/ezgisubasi/turkish-tweets-sentiment-analysis/tree/main/data>, (10.05.2022)

2-<https://github.com/d35k/Turkish-Swear-Words/blob/master/swears.txt>, (10.05.2022)

Sienčnik, S. K., 2015. Adapting word2vec to named entity recognition. In *Proceedings of the 20th Nordic Conference of Computational Linguistics (NODALIDA 2015)*, 239-243.

Sood, S. O., Antin, J., and Churchill, E., 2012. Using crowdsourcing to improve profanity detection. In *2012 AAAI Spring Symposium Series*, 69-74.

Sood, S., Antin, J., and Churchill, E., 2012. Profanity use in online communities. In *Proceedings of the SIGCHI conference on human factors in computing systems*, 1481-1490.

Subramaniam, L. V., Faruque, T. A., Ikbali, S., Godbole, S., and Mohania, M. K., 2009. Business intelligence from voice of customer. In *2009 IEEE 25th International Conference on Data Engineering*, 1391-1402). IEEE.

Su, H. P., Huang, Z. J., Chang, H. T., and Lin, C. J., 2017. Rephrasing profanity in chinese text. In *Proceedings of the First Workshop on Abusive Language Online*, 18-24.

Teh, P.L., and Cheng, C.B., 2020. Profanity and hate speech detection. *International Journal of Information and Management Sciences*, **31(3)**, 227-246.

Sang E.F. and Meulder F., 2003. Introduction to the conll-2003 shared task: Language independent named entity recognition. In *Proceedings of CoNLL-2003, Edmonton, Canada*, **4**, 142–145. Association for Computational Linguistics.

Wallach, H.M., 2004. Conditional Random Fields: An Introduction, *University of Pennsylvania CIS Technical Report*.

Yılmaz, Ş.Ş., Özer, İ., ve Gökçen, H., 2022. Twitter Platformundan Elde Edilen Türkçe Saldırgan Dil Derlemi. *Mühendislik Bilimleri ve Araştırmaları Dergisi*, **4(2)**, 304-316.

Yi, M., Lim, M., Ko, H., and Shin, J., 2021. Method of profanity detection using word embedding and LSTM. *Mobile Information Systems*, Article ID: 6654029, <https://doi.org/10.1155/2021/6654029>

Derin Öğrenme ile Göğüs Röntgeni Görüntülerinden COVID-19 ve Viral Pnömoni Tespiti

Pınar TÜFEKÇİ*¹, Burak GEZİCİ²

^{1,2} Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 59860, Tekirdağ, Türkiye.

Sorumlu yazar e-posta *¹:ptufekci@nku.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4842-2635>

e-posta ²:burakgezici333@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8976-0185>

Geliş Tarihi: 02.08.2022

Kabul Tarihi: 18.01.2023

Öz

Günümüz şartlarında her ne kadar pandemi etkilerini kaybetmiş ve bitme sürecinde olsa da, COVID-19 halen etkilerini insanlar üzerinde hafif olarak göstermektedir. Yapay Zeka ve görüntü işleme teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte, bu tür virüslerin erken aşamalarda doğru bir şekilde tespit edilmesi, hem doğru tedavinin uygulanarak hastalığın iyileşme sürecine hızlı bir şekilde yardımcı olacak hem de sağlık sistemlerinin üzerindeki yükü hafifletmiş olacaktır. Bu çalışmada, göğüs röntgeni görüntülerinden, COVID-19 ve viral pnömoni hastalıklarını ayırt etmeye çalışan, yüksek doğruluklu ve güvenilir bir model oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, derin öğrenme algoritmalarından olan Evrişimli Sinir Ağlarının AlexNet ve GoogleNet özel mimarilerinin, doğrudan orijinal halleri ve transfer öğrenmeyle geliştirilmiş halleri uygulanarak, geniş kapsamlı bir modelleme çalışması yapılmıştır. Modelleme sürecinde kullanılan veri seti (COVID-19 Radiography Database) popüler bir veri seti olup, 3 sınıflı ve her sınıfta farklı sayıda örnek bulunduran dengesiz bir veri setidir. Bu veri setine, veri azaltma ve arttırma yöntemleri uygulanarak, her sınıfta eşit sayıda örnek içeren dengeli 2 yeni veri seti oluşturulmuştur. Orijinal veri seti ve yeni oluşturulan veri setleri, 80-20 oranında eğitim ve test veri setine bölünerek ve aynı zamanda 3, 5 ve 10 kez çapraz doğrulamaya göre bölünerek, model performansları ölçülmüştür ve en iyi performansa sahip model bulunmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak, en iyi model, veri arttırma yöntemiyle dengeli hale getirilmiş veri setinin, 10 kez çapraz doğrulamaya göre bölünerek, transfer öğrenme ile geliştirilmiş AlexNet mimarisinin uygulandığı model olarak, % 99.90 doğruluk başarısı ile bulunmuştur.

Anahtar kelimeler

COVID-19;
Viral pnömoni;
Derin öğrenme;
AlexNet;
GoogleNet

Detection of COVID-19 and Viral Pneumonia from Chest X-Ray Images with Deep Learning

Abstract

In today's conditions, although the pandemic has lost its effects and is in the process of ending, COVID-19 still shows its effects on people as mild. With the developments in image processing and Artificial Intelligence technologies, the correct detection of such viruses in the early stages will both help the healing process of the disease quickly by applying the right treatment, and will alleviate the burden on health systems. In this study, it has been tried to create a high-accuracy and reliable model that tries to distinguish COVID-19 and viral pneumonia diseases from chest X-ray images. For this purpose, a comprehensive modeling study has been carried out by applying the AlexNet and GoogleNet special architectures of convolutional neural networks, which are deep learning algorithms, directly to their original versions and to their improved versions with transfer learning. The data set used in the modeling process (COVID-19 Radiography Database) is a popular data set and an unbalanced data set with 3 classes and a different number of samples in each class. By applying data reduction and increase methods to this data set, 2 new balanced data sets containing equal number of samples in each class were created. By dividing the original dataset and newly created datasets into training and test datasets at a rate of 80-20, and also by cross validating 3, 5, and 10 times, model performances were measured and the model with the best performance was tried to be found. As a result, the best model was found

Keywords

COVID-19;
Viral pneumonia;
Deep learning;
AlexNet;
GoogleNet

1. Giriş

COVID-19, bir koronavirüs türü olan şiddetli akut solunum sendromu koronavirüs 2'nin (SARS-CoV-2) neden olduğu bulaşıcı bir hastalıktır. Bu hastalık, 2019'da çıkmış ve 11 Mart 2020'de Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından resmi olarak bir pandemi olarak ilan edilmiştir. Tıbbi görüntülerin Yapay Zekada (AI) kullanılması, COVID-19 ile enfekte olmuş hastaların hızlı bir şekilde tespit edilip tedavisine başlanması açısından faydalı olmuştur. Bu nedenle, COVID-19'un, sınırlı verilerle kısa sürede, AI'nın görüntü sınıflandırma araçları ile teşhis edilmesi mevcut pandemi ile mücadele için acil bir ihtiyaç haline dönüşmüştür. Yakın geçmişte yapılan bir çalışmada, tüberküloz hastalığının teşhisi için göğüs röntgen görüntüleri kullanılarak derin öğrenme (DL) algoritmaları ile modeller geliştirilmiştir. Benzer çalışmaların, COVID-19'un erken teşhisinde de uygulanabileceği ve doktorlara tedavi sürecinde yardımcı olabileceği önerilmiştir (Yi *et al.* 2020).

COVID-19, görüntü sınıflandırma için oluşturulmuş modeller ile hastanelerde, röntgen görüntülerinden kolaylıkla teşhis edilebilir. Polimeraz Zincir Reaksiyonu (Polymerase Chain Reaction – PCR) testinin sonuçlarının alınmasına göre, çekilen bir göğüs röntgen görüntüsünün bir DL modeline girdi olarak verilip sonucunun alınması işlemi daha hızlı olabilecektir ve bu sayede klinik durum ve model çıktısı normal ise hasta PCR testinin sonuçları beklenirken eve gönderilebilecektir. Ancak, röntgen patolojik bulgular gösteriyorsa, hasta yakın takip için hastaneye yatırılacaktır. Genel olarak, göğüs röntgeninde patolojik bulguların yokluğu veya varlığı, hastayı eve gönderme veya hastayı daha fazla gözlem için hastanede tutma konusunda klinik bir karar vermenin temelini oluşturmaktadır.

Röntgen görüntülerinin yorumlanması ve görüntülerde bulunan ince görsel detayların tespit edilmesi, radyologların kapasitesiyle sınırlıdır. AI, göğüs röntgenlerinde normalde radyologlar tarafından tanınmayacak görüntüleri keşfedebildiğinden (Kim *et al.*2019), literatürde

COVID-19'u ayırt etmek için Evrişimli Sinir Ağları (ESA) kullanan Derin Öğrenme modellerindeki yeni gelişmeler hakkında birçok çalışma yer almaktadır. Loey *et al.*(2020), Çekişmeli Üretici Ağlar (Generative Adversarial Networks - GAN) ve Derin Transfer Öğrenmesine dayalı modelleme çalışmaları ile COVID-19'u teşhis etmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, 4 öznitelik ve toplam 306 örnekten oluşan 'COVID-19 Image Data Collection' veri seti kullanılmıştır. AlexNet, GoogleNet ve ResNet18 mimarileri ile geliştirilen modellerin sonuçları, sırasıyla, %52, %52.8, %50 olarak paylaşılmıştır. Pham (2020) ise derin öğrenme ile COVID-19'un teşhisi için, 3 farklı veri seti içeriğinden verileri ayrı ayrı toplayarak, 6 farklı veri setine dönüştürmüştür. Dönüştürülen bu veri setleri üzerinde yapılan çalışmalarda, AlexNet, GoogleNet ve SqueezeNet ile modeller geliştirilmiştir ve model sonuçları, sırasıyla, %99.14, %99.70, %99.85 olarak elde edilmiştir.

Minaee *et al.*(2020), Derin Transfer Öğrenmesini kullanarak COVID-19'u teşhis etmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, 2 özniteliği bulunan 'Covid-Xray-5k-Dataset' veri seti kullanılmış olup, bu veri seti toplam 5,000 örnek içermektedir. Modelleme çalışmaları sonucunda, ResNet18, ResNet50, SqueezeNet ve DenseNet-121 ile alınan sonuçlar, sırasıyla %98.30, %98.40, %98.30 ve %98.90 olarak elde edilmiştir. Farooq ve Hafeez'in (2020) birlikte geliştirdikleri COVID-ResNet ve COVID-Net modelleri ile COVID-19 hastaları ile Pnömoni hastalarına ait akciğer görüntülerinden, hastalık teşhisi yapılmaya çalışılmıştır. Kullandıkları veri seti, internet üzerinden farklı yerlerden toplanmış olup, toplam 2,862 örnek görüntü içermektedir. Geliştirilen COVID-ResNet ve COVID-Net modelleri ile, sırasıyla, %96.23 ve %83.5 doğruluk başarıları elde edilmiştir.

Adedigba *et al.*(2021), göğüs röntgeni görüntülerinden COVID-19 teşhisinde bulunmaya çalışmışlardır. Kullandıkları 'COVID-19 Image Data Collection Tuberculosis chest x-ray' adlı veri seti dengesiz olduğu için, öncelikle bu veri setini

uyguladıkları veri arttırma yöntemiyle dengeli hale getirmişlerdir. Daha sonra, dengesiz ve dengeli veri setlerini ResNet ve DenseNet mimarileri ile modelleme çalışmalarında kullanarak, dengesiz veri setiyle, %94.17 ve %94.17 doğruluk başarısını, dengeli veri seti ile de %95.43 ve %96.83 doğruluk başarısı sonuçlarını elde etmişlerdir. Umer *et al.*(2021), göğüs röntgeni görüntülerinden COVID-19'u teşhis etmeye çalışmışlardır. Kullandıkları 'COVID-19 Patients Lungs X-ray Images' adlı veri seti, dengesiz olduğu için öncelikle veri arttırma ile bu veri setini dengeli hale getirmişlerdir. Ardından VGG-16 ve AlexNet mimarilerini dengeli veri setine uygulayarak, modeller geliştirmişlerdir ve sonuç olarak da sırasıyla, %97.76 ve %67.76 doğruluk başarılarını elde etmişlerdir. Elshennawy ve Ibrahim (2020), yaptıkları çalışmada, derin öğrenme ile, önceden eğitilmiş modelleri (ResNet152V2 ve MobileNetV2) tranfer öğrenme ile kendi modelleme çalışmalarında kullanmışlardır. Bu çalışmada, 'Chest X-Ray Images' adlı veri setinin toplam veri sayısı, veri arttırma yolu ile 5,856 adet veriden 30,855'e çıkarılmıştır. Önceden eğitilmiş iki model (ResNet152V2 ve MobileNetV2) ile birlikte, ESA ve 'Long Short Term Memory' (LSTM) derin öğrenme algoritmaları da kullanılmıştır. ResNet152v2, MobileNetV2, ESA ve LSTM'den alınan sonuçlar, sırasıyla, %99.22, %96.48, %92.19 ve %91.80 olarak paylaşılmıştır.

Chouhan *et al.*(2020), transfer öğrenme ile pnömoni teşhisi için yeni bir derin öğrenme modeli geliştirmişlerdir. Kullanılan 'Guangzhou Women and Children's Medical Center' adlı veri seti, toplam 5,232 veri içermektedir. AlexNet, DenseNet121, InceptionV3, GoogleNet ve ResNet18 modelleri uygulanarak alınan sonuçlar sırasıyla, %92.86, %92.62, %92.01, %93.12 ve %94.23 olarak bulunmuştur. Uçar ve Korkmaz da (2020), hafif ağ tasarımı ile öne çıkan SqueezeNet modelini Bayesian optimizasyon katkısı ile COVID-19 teşhisi için uyarlamışlardır. Bu çalışmada kullanılan ve 5,949 adet veri içeren 'COVID-19 Cases from Chest Radiography Images' adlı veri setinin, veri arttırma yolu ile sayıca verileri arttırılmış ve SqueezeNet modeline uygulanmıştır. Model başarısı, %98.30 olarak paylaşılmıştır.

Khan *et al.*(2020), ise COVID-19 tespitini, CoroNet mimarisini kullanarak, 2 ve 3 sınıflı modellemeler ile gerçekleştirmişlerdir. 967 örnek görüntü içeren 'COVID-19 X-Ray Images' adlı veri seti ile %99.00 performans başarısı elde edilmiştir. Öztürk vd. (2020) de göğüs röntgen görüntülerini kullanarak, COVID-19 tespiti için yeni bir model sunmuşlardır. Kullandıkları 'Covid-Chestxray-Dataset' adlı veri setinde toplam 625 görüntü bulunurken, sundukları bu modelde, ESA'dan üretilmiş ve üzerinde bazı değişiklikler yapıldığı bildirilmiştir. DarkCovidNet adını verdikleri bu modelde, ikili ve çok sınıflı sınıflandırma için ortalama doğruluk %98.08 ve %87.02 olarak bulunmuştur.

Apostolopoulos ve Mpesiana (2020), COVID-19'un teşhisini, ESA mimarileri üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan 'COVID-19 X Rays' adlı veri seti, toplam 1,428 örnek veri içermekte olup, modellerin (VGG-19, MobileNetV2, Inception, Xception ve Inception ResNetV2) sonuçları, sırasıyla, %98.75, %97.40, %86.13, %85.57, %84.38 doğruluk başarısı olarak paylaşılmıştır. Rahman *et al.*(2020), ise COVID-19 tanısında toplam 5,247 örnek içeren, 'Chest X-Ray Images' adlı veri setini kullanarak, 2 ve 3 sınıflı, AlexNet, ResNet18, DenseNet201 ve SqueezeNet mimarileri ile modeller oluşturmuşlardır. Transfer öğrenme ile 3 sınıflı modellemelerden alınan sonuçlar sırasıyla, %88.40, %87.70, %93.30 ve %86.10 doğruluk başarısı olarak elde edilmiştir.

Al-Bawi *et al.*(2020), COVID-19 tanısı amacıyla CCBLOCK adlı bir model geliştirmişlerdir. Kullanılan 'COVID-19 Image Data' adlı veri setinde toplam 1,828 örnek görüntü yer almakta olup, CCBLOCK adlı modelden elde edilen sonuç %98.86 doğruluk başarısı olarak paylaşılmıştır. Majeed *et al.*(2020), COVID-19'u normal göğüs röntgenlerinden teşhis etmek için, daha iyi performans üretecek olan az sayıda parametreye sahip bir ESA mimarisi geliştirmeye çalışmışlardır. Kullanılan 'COVID19-X-Rays' adlı veri setinde toplam 5,840 örnek görüntü olmakla birlikte geliştirdikleri model olan CNN-X ile elde edilen sonuç %99.35 doğruluk başarısı olarak bulunmuştur. Rajpurkar *et al.*(2017), CheXNet modeli ile göğüs röntgenlerinden Pnömoni teşhisi yapmaya çalışmışlardır. Kullanılan 'Hospital-Scale Chest X-Ray Database' adlı veri seti toplam 105,408

örnek veri içermektedir ve CheXNet modelinden elde edilen sonuç %76.80 doğruluk başarısı olarak kaydedilmiştir. Alhudhaif *et al.*(2021), 1,218 görüntü içeren 'Covid-Chestxray-Dataset' adlı veri setini kullanarak COVID-19 ve Pnömoniyi, teşhis etmeye çalışmışlardır. DenseNet201, ResNet18 ve SqueezeNet modelleri ile ikili sınıflandırma performansları, sırasıyla, %94.96, %91.60 ve %89.92 doğruluk başarısı olarak elde edilmiştir.

Vaid *et al.*(2020), COVID-19'un ikili sınıflandırmasının doğruluğunu artırmak için VGG19 mimarisini kullanarak bir model önermişlerdir. Kullanılan veri seti toplam 364 X-ray taraması içermektedir. Modelleme çalışmaları sonucunda, %96.30 doğruluk başarı sonucu alınmıştır. Panwar *et al.*(2020), COVID-19 teşhisi için, nCOVNet'e dayalı bir model önermişlerdir. Bu çalışmada kullanılan veri seti, toplam 337 örnek göğüs röntgeni görüntüsü içermektedir. Modelin performansı, veri seti eğitim için %70 ve test için %30 bölünerek, rastgele örnekleme kullanılarak, ikili sınıflandırma için %88.10 doğruluk başarısı olarak bulunmuştur. Toraman *vd.*(2020), COVID-19 tespiti için Convolutional CapsNet'e dayalı yeni bir model önermişlerdir. Kullanılan veri seti, toplam 3,150 örnek görüntü içermektedir. Sonuçlar, ikili ve çok sınıflı sınıflandırma için %97.24 ve %84.22 doğruluk başarısı ile elde edilmiştir.

Nour *vd.*(2020) da klinik uygulamaları desteklemek için yeni bir COVID-19 tıbbi tanı için derin öğrenme ve Bayes optimizasyonuna dayanan bir model önermişlerdir. Kullanılan veri seti, COVID-19 pozitif 135, negatif 939 ve pnömoni pozitif 941 örnek olmak üzere toplam 2,033 örnek röntgen görüntüsü içerirken, COVID-19 sınıfına ilişkin örneklerin sayısını artırmak için veri arttırma yöntemi kullanılmıştır. Önerilen sistemin performansı, veri setinin eğitim ve test için, %70 ve %30 olarak bölünmesiyle, %97.40 doğruluk başarısı olarak bulunmuştur. Ahuja *et al.*(2020), durağan dalgacıklar yöntemini ile eğitim veri setinin boyutunu artırmak için büyütme kullanmış ve transfer öğrenme ile de farklı ESA mimarilerini karşılaştırmışlardır. Kullanılan veri seti, COVID-19 pozitif için 349 örnek ve negatif için de 397 örnek görüntü içermektedir. Aynı zamanda her iki sınıf için örnek sayısını artırmak için veri büyütme teknikleri uygulanmıştır. Bu çalışmada, örneklerin

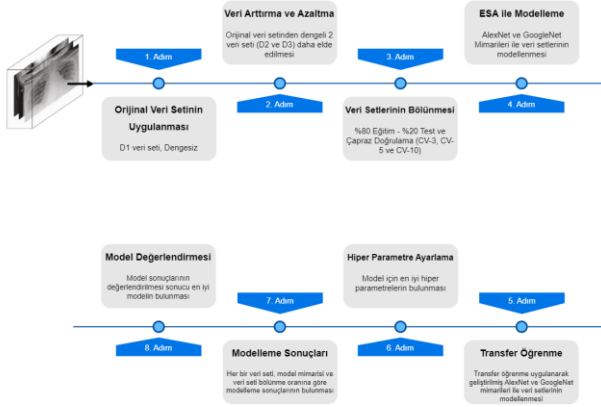
%70'i eğitim, %30'u da test performansını ölçmede kullanılmıştır. En iyi performans, %99.04'lük ikili sınıflandırma başarısı ile ResNet18 modelinden alınmıştır. Konar *et al.*(2021), COVID-19'un otomatik teşhisi için, %93.10 doğruluk başarısıyla yarı denetimli bir sığ sinir ağı modeli önermişlerdir.

Bu çalışmada, popüler bir veri seti olan 'COVID-19 Radiography Database' (CRD) (Int Kyn. 1), kullanılarak COVID-19'un ve Viral Pnömoninin saptanmasına yönelik bir modelleme çalışmasına yer verilmiştir. CRD veri setinde toplam 15,153 örnek akciğer görüntüsü bulunmakta olup, 3,616 görüntü COVID-19 hastalığına yakalanan bireylere, 10,200 görüntü hastalığı bulunmayan bireylere ve 1,345 görüntü ise Viral Pnömoni hastası kabul edilen bireylere ait görüntülerdir. Bu veri setinin, her bir sınıfın farklı sayıda görüntü içermesinden dolayı, dengesiz bir veri seti olduğu saptanmıştır. Bunu bertaraf etmek için, veri azaltma ve arttırma yöntemleri kullanılarak, her bir sınıfta eşit sayıda görüntü olacak şekilde, dengeli veri setleri oluşturulmuştur. Daha sonra dengesiz ve dengeli veri setleri, derin öğrenmenin Evrimsel Sinir Ağlarının en popüler olan özel mimarilerinden, AlexNet ve GoogleNet mimarilerine uygulanarak, geniş kapsamlı deneysel modelleme çalışmaları yapılmıştır. Modelleme çalışmaları, Python programlama dilinin 3. versiyonu kullanılarak geliştirilmiştir. Modelleme çalışmaları esnasında, AlexNet ve GoogleNet mimarilerinin, orijinal ve transfer öğrenmeyle geliştirilmiş hallerini kullanan modeller oluşturulmuştur. Ayrıca, veri setleri, 80-20 oranında eğitim ve test veri seti olarak ve çapraz doğrulamaya (3,5 ve 10 kez) göre bölünerek, model performansları ölçülmüştür ve en iyi performansa sahip model bulunmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak, en iyi model, veri arttırma yoluyla oluşturulan dengeli veri setine 10 kez çapraz doğrulama uygulanarak, transfer öğrenmeye dayanarak geliştirilmiş AlexNet mimarisinin kullanıldığı model olarak, % 99.90 doğruluk başarısı ile bulunmuştur.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada COVID-19 ve Viral Pnömoni tespiti için gerçekleştirilen modelleme sürecinin tüm adımları, Şekil 1'de gösterildiği gibidir ve her bir adım, bu bölümde açıklanmıştır.

Bu çalışma, Intel Core i7 9th Gen@4.50 GHz turbo işlemci, 16 GB RAM ve 4 GB NVIDIA GeForce GTX 1650Ti ekran kartı (GPU) içeren Windows 10 64 bit işletim sisteminde, Google CoLab uygulaması üzerinde, Python tensorflow, timeit, numpy, pandas, os, sklearn, keras, PIL, cv2 ve matplotlib kütüphaneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Python'da her işlem için kullanılan kütüphaneler Çizelge 1'de belirtilmiştir.



Şekil 1. Modelleme süreci.

2.1 Veri seti tanıtımı

Bu çalışmada, halka açık olarak paylaşılan 'COVID-19 Radiography Database' kullanılmıştır (Int Kyn. 1) ve D1 olarak adlandırılmıştır. Bu veri seti, COVID-19 (3,616 örnek), Viral Pnömoni (1,345 örnek) ve Normal (10,192 örnek) olmak üzere 3 sınıf ve toplamda 15.153 akciğer röntgen görüntüsü içermektedir. Bu veri setinin, her bir sınıfta farklı sayıda görüntü içermesinden dolayı, dengesiz bir veri seti olduğu görülmüştür.

D1 veri setinden, her bir sınıfta eşit sayıda örnek içeren 2 yeni, dengeli veri seti (D2 ve D3 olarak adlandırılan) türetilmiştir. D1 veri setinin, en düşük ve en yüksek örnek içeren sınıfları 'Viral Pnömoni' (1.345 örnek) ve 'Normal' (10.192 örnek) olduğu görülmüştür. D1 veri setindeki, 'COVID-19' ve 'Normal' sınıflarından rastgele 1.345 örnek ve 'Viral Pnömoni' sınıfının da tamamı seçilerek, D2 veri seti oluşturulmuştur. Ayrıca, D1 veri setinin 'COVID-19' (3.616 örnek) ve 'Viral Pnömoni' (1.345 örnek) sınıflarındaki örnek görüntü sayıları, bu sınıflardaki görüntülere rastgele döndürme veri arttırma yöntemi (Shorten and Khoshgoftaar 2019), 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 derece döndürme açıları ile uygulanarak, 'Normal' sınıfının örnek sayısına

(10.192 örnek) yükseltilecek D3 veri seti elde edilmiştir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan Python kütüphaneleri.

Kütüphane	Açıklama	Aşama
Drive	Google Colab Drive erişimi	
Time	Kod satır zaman sayacı	
OS	Klasör yönetimi işlemleri	Veri setinin okunması ve işlenmesi
Shuffle	Veri setinin karışık işlenmesi	
StratifiedKFold	Kfold çapraz geçerlilik işlemi	
Numpy	Matris işlemleri	
Pandas	Veri Yapısı	
PIL	Görüntüleme Kitaplığı	Görüntü işleme yeteneği
Tensorflow	Modelleme	Model oluşturma
Sklearn.model_selection	Eğitim ve Test Bölümlemesi	Eğitim ve Test verilerini bölümlenme
Tensorflow.keras		
Tensorflow.keras.models		
Tensorflow.keras.layers	CNN Mimarileri	Modelleme çalışmaları
Tensorflow.keras.optimizers		
Tensorflow.keras.losses		
Matplotlib.pyplot	Görselleştirme	Model sonuçları

Çizelge 2'de D1, D2 ve D3 veri setlerinin örnek sayıları belirtilmiştir.

Çizelge 2. Veri setleri.

Veri Seti	Sınıf Adı	Her Bir Sınıftaki Örnek Sayısı	Toplam Örnek Sayısı
D1	Viral Pnömoni	1.345	15.153
	COVID-19	3.616	
	Normal	10.192	
D2	Viral Pnömoni	1.345	4.035
	COVID-19	1.345	
	Normal	1.345	
D3	Viral Pnömoni	10.192	30.576
	COVID-19	10.192	
	Normal	10.192	

2.2 Veri setinin bölünmesi

Göğüs röntgeni görüntülerinden COVID-19 ve Viral Pnömoni tespiti için, orijinal veri seti (D1) ve yeni oluşturulan veri setleri (D2 ve D3), önce, 80-20 oranında eğitim ve test veri seti olarak ayrılmıştır. Daha sonra da, veri setlerine, 3, 5 ve 10 kez çapraz doğrulama uygulanarak modelleme çalışmalarına başlanmıştır. 3 kez çapraz doğrulama ile veri seti, rastgele olarak 3 eşit parçaya bölünmekte ve sonrasında 3 farklı aşamada sırasıyla bu parçalardan

biri test veri seti, diğer 2 parça da eğitim veri seti olarak kullanılmaktadır. Bu sayede her bir alt küme en az bir kez test amacıyla kullanılmış olmaktadır (Kalaycı 2018). Sınıflandırma işlemi, ayrılan her bir eğitim ve test verisi için 3 kez tekrarlanmış olmaktadır. Bu işlem aynı şekilde 5 ve 10 kez çapraz doğrulama için de gerçekleştirilmiştir.

2.3 Modellemede kullanılan CNN mimarileri

Veri setleri, evrişimli sinir ağlarının özel bir mimarisi olan AlexNet ve GoogleNet mimarilerine uygulanarak modeller geliştirilmiştir. AlexNet ve GoogleNet ile Covid-19 hastalığının teşhisinde birçok çalışmada başarılı sonuçlar elde edilmesinden dolayı bu çalışmada da tercih edilmiştir. Modellemenin ilk safhasında, orijinal AlexNet ve GoogleNet mimarileri eğitilip, performansları ölçülmüştür. Daha sonra ise, transfer öğrenme uygulanarak geliştirilmiş AlexNet ve GoogleNet mimarileri ile eğitilip, performansları tekrar ölçülmüştür.

Literatüre göre derin öğrenmeyle alakalı ilk makalenin Lecun *et al.*(1998) tarafından yayınlanmış olduğu söylenece de küresel çapta fark edilmesi 2012 yılında gerçekleştirilen ImageNet ILSRVC 17 yarışmasıyla olmuştur. Bu yarışmayı derin öğrenme mimarisi ile tasarlanan AlexNet modeli kazanmıştır. AlexNet, aktivasyon fonksiyonu olarak ReLu, ortaklama katmanlarında da maksimum ortaklama kullanılmaktadır. Yaklaşık 60 milyon parametrenin kullanıldığı AlexNet, paralel olarak çift grafik işlem birimi (GPU) üzerinde çalışan ilk model olma özelliğini de taşımaktadır. ImageNet ILSRVC 17 yarışmasında sınıflandırma doğruluk oranı %74,3'ten %83,6'ya çıkarılmıştır (Krizhevsky *et al.*2012).

GoogleNet de evrişimli bir sinir ağıdır ve yaklaşık 1.000 görüntüden oluşan desenleri sınıflandırma kapasitesine sahiptir. Alexnet'ten 12 kat daha az parametre kullanır. Bilgisayarla görü uygulamalarında kullanılan diğer sinir ağlarına benzer şekilde, bu model görüntüleri girdi olarak kabul eder ve çıktı olarak güven düzeyi ile birlikte öğrenilen sınıflardan birinin etiketlerini üretir. GoogleNet'in mimarisi, 9 başlangıç modülü dahil olmak üzere 22 katmandan oluşur. Başlangıç modülü, (1x1) ile (5x5) arasında değişen boyutlarda

öğrenilebilir filtreler kullanır ve bu da farklı ayrıntı düzeylerinin özelliklerini yakalamaya yardımcı olan paralel olarak evrişim gerçekleştirir (Szegedy *et al.*2015).

2.4 Performans ölçütü

Bu çalışmada, karmaşıklık matrisi sonuçlarından duyarlılık, özgüllük ve doğruluk metriklerini elde etmek için öncelikle doğru pozitif (DP), doğru negatif (DN), yanlış pozitif (YP), yanlış negatif (YN) değerleri elde edilmiştir. Sonrasında aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak metrik değerler Eşitlik 1, Eşitlik 2 ve Eşitlik 3'de verilmiştir.

$$\text{Duyarlılık} = \frac{DP}{DP+DN} \quad (1)$$

$$\text{Özgüllük} = \frac{DN}{DN+DP} \quad (2)$$

$$\text{Doğruluk} = \frac{DP+DN}{DP+DN+YP+YN} \quad (3)$$

2.4 Modelleme

Orijinal AlexNet mimarisi ile oluşturulan modelde, giriş değeri 227x227x3 olarak seçilmiştir. AlexNet mimarisi, toplamda 5 evrişim katmanından oluşmakta olup 'padding' olarak 'same' değeri verilerek, modelin görüntüler üzerindeki tarama boyutu standart tutulmuştur. Katmanlar arasında kullanılan aktivasyon fonksiyonları ReLu'dur. Bu modelde, 3 tane maksimum havuzlama katmanı, 5 evrişim katmanı ve son olarakta 3 tane tam bağlantılı katman ve 2 tane 0.4 değerli 'dropout' (seyreltme) katmanı kullanılmıştır. Çıkış katmanı olarak AlexNet'in orijinal nöron boyutu 1.000 olarak sabit tutulmuş ve sınıflandırıcı olarak 'Softmax' kullanılmıştır. Bu modelde 'optimizer' olarak 'adam'; 'batch_size' parametresi olarak 64; 'loss' fonksiyonu olarak 'categorical_crossentropy' seçilmiştir. Transfer öğrenme uygulanmasıyla geliştirilmiş AlexNet modelinde, orijinal AlexNet modelinin 'dropout' ve çıkış katmanlarındaki 2 değer değiştirilmiştir. Buna göre, orijinal AlexNet modelinin 2 'dropout' katmanındaki, 0.4 olan değerler, 0.2 yapılmıştır. Ayrıca, orijinal AlexNet modelinin çıkış katmanındaki 1.000 olan nöron sayısı, veri setlerindeki sınıf sayısı olan 3'e sabitlemiştir.

Orijinal ve tranfer öğrenmeyle geliştirilmiş AlexNet modellerinde, veri setleri (D1, D2 ve D3), önce 80-20

oranında eğitim ve test seti olarak bölünmüştür. Daha sonra da, veri setleri, 3, 5 ve 10 kez çapraz doğrulama uygulanarak bölünmüştür. Modellemede kullanılan en uygun döngü sayısı (DS) değerleri bulunurken, minimum döngü sayıları olan, 10, 20 ve katlarıyla birlikte modelin bu döngülere vereceği cevaplar analiz edilmiştir. Yapılan analizlerde, her modelin en yüksek başarıya ulaştığı bir nokta olmuş ve sonrasındaki döngülerde bu sonuçların daha iyisi saptanamamıştır. Dolayısı ile döngü sayısı belirlenirken, modelin sonuçlarının en yüksek başarıya ulaştığı noktadan sonra bir yükselim eğrisi yok ise en yüksek başarının alındığı nokta, döngü sayısı olarak kabul edilmiştir. Buna göre, DS değeri, D1 ve D2 veri setleri için 250, D3 veri seti için de 220 olarak bulunmuştur.

Orijinal GoogleNet mimarisi, 9 başlangıç modülü kullanır ve 7x7x1024'ten 1x1x1024'e gitmek için ortalama havuzlamayı kullanarak tamamen bağlı tüm katmanları ortadan kaldırırken çok önemli olan, görünmeyen çok sayıda parametreyi ortadan kaldırır. Ortalama havuzlama katmanı, son başlangıç modülü tarafından üretilen tüm özellik haritalarında bir ortalama alır ve giriş yüksekliği ile genişliğini 1x1'e düşürmektedir. 0.4 değerli 'dropout' katmanı kullanılmıştır. Çıkış katmanı olarak GoogleNet'in

orijinal nöron boyutu (1.000) sabit tutulmuş, sınıflandırıcı olarak 'Softmax' kullanılmıştır. Bu modelde 'optimizer' olarak 'adam'; 'batch_size' parametresi olarak 64; 'loss' fonksiyonu olarak 'sparse_categorical_crossentropy' seçilmiştir. Transfer öğrenme uygulanmasıyla geliştirilmiş GoogleNet modelinde, orijinal GoogleNet modelinin çıkış katmanındaki 1.000 olan nöron sayısı, veri setlerindeki sınıf sayısı olan 3'e sabitlemiştir. Orijinal ve transfer öğrenmeyle geliştirilmiş GoogleNet modellerinde, veri setleri, önce 80-20 oranında eğitim ve test seti olarak bölünmüştür. Daha sonra da, veri setleri, 3, 5 ve 10 kez çapraz doğrulama uygulanarak bölünmüştür. Modellemede kullanılan en uygun DS değerleri, D1 veri seti için 150, D2 veri seti için 200 ve D3 veri seti için de 190 olarak bulunmuştur. COVID-19 ve Viral Pnömoni tespiti için, D1, D2 ve D3 veri setleri için, orijinal (AlexNet_O ve GoogleNet_O) ve transfer öğrenme ile geliştirilmiş (AlexNet_TÖ ve GoogleNet_TÖ) modeller, 80-20, CV-3, CV-5 ve CV-10 için eğitilip performansları ölçülmüştür ve her bir veri seti için oluşturulan modellere ait doğruluk, duyarlılık, özgüllük değerleri ve model çalışma süreleri Çizelge 3, 4 ve 5'de verilmiştir.

Çizelge 3. D1 Veri seti için modelleme sonuçları.

Veri Setinin Bölünmesi	Model	DS	Doğruluk Başarısı (%)		Duyarlılık (%)		Özgüllük (%)		Çalışma Süresi (sa:dk)
			Eğitim	Test	Eğitim	Test	Eğitim	Test	
80-20	AlexNet_O	250	100.00	98.16	99.86	97.13	99.80	98.40	3:16
	AlexNet_TÖ	250	100.00	98.52	99.74	97.59	99.76	98.63	3:29
	GoogleNet_O	150	99.59	97.63	98.03	97.80	99.68	98.27	2:43
	GoogleNet_TÖ	150	99.60	97.49	98.47	97.94	99.32	97.24	3:05
CV-3	AlexNet_O	250	98.80	96.02	99.01	95.15	99.73	97.10	4:09
	AlexNet_TÖ	250	99.13	96.38	99.36	95.92	99.79	96.85	3:56
	GoogleNet_O	150	100.00	98.94	99.08	98.24	99.60	99.25	3:21
	GoogleNet_TÖ	150	100.00	98.62	98.22	95.67	99.37	99.38	3:40
CV-5	AlexNet_O	250	99.05	96.57	99.85	97.81	98.64	97.05	4:28
	AlexNet_TÖ	250	99.19	96.64	99.27	97.76	99.41	98.13	4:41
	GoogleNet_O	150	99.94	99.02	99.53	98.18	99.83	99.08	3:55
	GoogleNet_TÖ	150	99.83	98.57	99.73	98.49	99.28	99.62	3:40
CV-10	AlexNet_O	250	99.13	96.62	99.28	97.26	99.40	95.42	4:57
	AlexNet_TÖ	250	99.16	96.70	99.77	95.53	99.94	98.71	4:39
	GoogleNet_O	150	100.00	99.07	99.87	98.13	99.58	99.37	4:03
	GoogleNet_TÖ	150	99.97	98.71	100.00	99.48	100.00	97.58	3:46

Çizelge 4. D2 Veri seti için modelleme sonuçları.

Model	DS	Doğruluk Başarısı (%)	Duyarlılık (%)	Özgüllük (%)
-------	----	-----------------------	----------------	--------------

Veri Setinin Bölünmesi	Model	DS	Eğitim		Test		Eğitim		Test		Çalışma Süresi (sa:dk)
			Doğruluk (%)	Doğruluk (%)	Duyarlılık (%)	Duyarlılık (%)	Özgüllük (%)	Özgüllük (%)			
80-20	AlexNet_O	250	100.00	96.90	99.73	96.92	99.81	97.75	2:27		
	AlexNet_TÖ	250	100.00	96.28	99.91	97.04	99.60	98.24	2:19		
	GoogleNet_O	200	100.00	94.55	98.83	95.79	99.26	94.83	1:50		
	GoogleNet_TÖ	200	100.00	93.80	100.00	94.65	99.95	93.27	1:57		
CV-3	AlexNet_O	250	100.00	99.04	99.17	97.05	100.00	99.48	2:56		
	AlexNet_TÖ	250	100.00	99.27	99.73	96.70	98.54	97.16	3:01		
	GoogleNet_O	200	100.00	99.34	98.85	98.46	100.00	99.46	2:43		
	GoogleNet_TÖ	200	99.93	98.71	99.55	97.59	99.42	99.67	2:38		
CV-5	AlexNet_O	250	100.00	98.96	99.30	99.28	99.65	99.50	3:05		
	AlexNet_TÖ	250	100.00	99.30	99.59	99.25	98.77	99.16	3:19		
	GoogleNet_O	200	100.00	99.48	99.63	99.18	100.00	98.38	3:04		
	GoogleNet_TÖ	200	99.97	98.82	99.01	97.48	99.35	99.06	2:51		
CV-10	AlexNet_O	250	100.00	99.23	100.00	97.80	99.44	97.36	3:48		
	AlexNet_TÖ	250	100.00	99.38	99.72	97.99	99.10	99.83	3:35		
	GoogleNet_O	200	100.00	99.63	99.17	98.45	99.91	99.68	3:27		
	GoogleNet_TÖ	200	100.00	99.09	99.10	99.21	99.53	99.51	3:38		

Çizelge 5. D3 Veri seti için modelleme sonuçları.

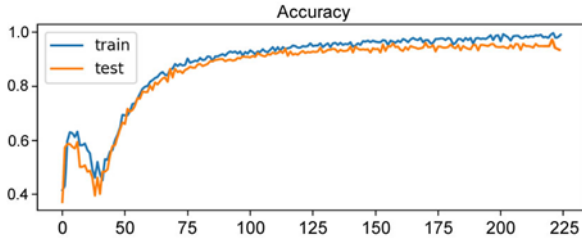
Veri Setinin Bölünmesi	Model	DS	Doğruluk Başarısı (%)		Duyarlılık (%)		Özgüllük (%)		Çalışma Süresi (sa:dk)
			Eğitim	Test	Eğitim	Test	Eğitim	Test	
80-20	AlexNet_O	220	100.00	98.45	99.34	97.65	99.40	98.61	5:29
	AlexNet_TÖ	220	100.00	98.76	99.61	98.09	99.57	98.84	5:04
	GoogleNet_O	190	100.00	98.14	98.92	98.43	99.13	97.72	4:31
	GoogleNet_TÖ	190	100.00	94.27	99.18	95.68	99.44	98.15	4:57
CV-3	AlexNet_O	220	100.00	99.76	99.84	98.46	100.00	99.47	5:45
	AlexNet_TÖ	220	100.00	99.79	99.91	98.35	99.96	99.93	5:33
	GoogleNet_O	190	100.00	99.46	100.00	97.74	99.82	99.66	4:47
	GoogleNet_TÖ	190	100.00	94.85	99.83	98.05	99.98	98.73	4:32
CV-5	AlexNet_O	220	100.00	99.79	98.49	97.52	100.00	98.94	5:19
	AlexNet_TÖ	220	100.00	99.84	100.00	98.26	99.65	99.20	4:52
	GoogleNet_O	190	100.00	99.53	99.06	97.91	99.89	99.68	4:26
	GoogleNet_TÖ	190	100.00	95.24	99.44	96.85	98.58	92.14	4:38
CV-10	AlexNet_O	220	100.00	99.87	99.95	98.73	100.00	99.91	5:51
	AlexNet_TÖ	220	100.00	99.90	99.88	98.96	100.00	99.86	5:43
	GoogleNet_O	190	100.00	99.74	98.77	98.4	99.99	99.36	5:14
	GoogleNet_TÖ	190	100.00	95.48	97.34	92.72	99.51	97.94	4:58

3. Bulgular

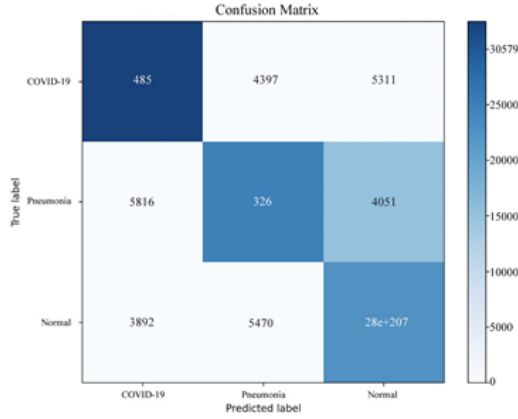
Çizelge 3, 4 ve 5'deki sonuçlar karşılaştırıldığında, tüm veri setleri için, transfer öğrenmeye dayanarak geliştirilmiş AlexNet modelleri ile, orijinal AlexNet modellerine göre daha başarılı sonuçlar alınmıştır. Benzer şekilde, genel olarak, orijinal GoogleNet modelleri ile de transfer öğrenmeye dayanan GoogleNet modellerine göre daha iyi sonuçlar alındığı görülmüştür.

COVID-19 ve Pnömoni tespiti yapabilen en iyi model, veri arttırma yapılarak örnek sayısı arttırılmış olan D3 veri seti kullanılarak elde edilmiştir. Bu modelde transfer öğrenme ile geliştirilmiş AlexNet mimarisi, 10 kez çapraz doğrulama (CV-10) uygulandığında, 220 DS için çalıştırılarak, en yüksek test performansı olan %99,90 doğruluk başarısına ulaşmıştır. D3 veri setinin kullanılması sonucu elde edilen bu en iyi modele ait, doğruluk grafiği ve eğitim sonrasında

sınıflara ait performans metriklerinin elde edildiği karmaşıklık matrisi Şekil 2 ve 3’de verilmiştir.



Şekil 2. En iyi modelin doğruluk grafiği.



Şekil 3. En iyi modelin karmaşıklık matrisi.

4. Tartışma

Günümüz şartlarında her ne kadar pandemi etkilerini kaybetmiş ve bitme sürecinde olsada, COVID-19 halen etkilerini insanlar üzerinde hafif olarak göstermektedir. Yapay Zeka’daki gelişmelerle, özellikle Derin Öğrenme mimarileri ile akciğer röntgen görüntüleri kullanılarak, bu tür virüslerin erken aşamalarda tespiti, hızlı iyileşmeye ve sağlık sistemlerinin üzerindeki yükü hafifletmeye yardımcı olacaktır. Bu nedenle, COVID-19’u yüksek performansla ve kısa sürede tespit edebilen modellere ihtiyaç vardır.

Ayrıca, COVID-19 ve Viral Pnömoni en çok yanlış teşhisin yapıldığı, iki hastalıktır ve teşhislerin doğru yapılmaması durumunda yanlış tedavi süreci, hastalığın daha da çok artmasına ve yayılmasına sebebiyet verebilmektedir. Hastalığın kaynağı, COVID-19 mu yoksa Viral Pnömoni mi, bunu doğru bir şekilde ayırt etmek bu açıdan önem arz etmektedir. Aynı zamanda, akciğer röntgen görüntülerinden COVID-19’un teşhisi, PCR testine göre daha kısa sürede yapılabileceği düşünülmektedir. Bu sayede, hem uygulanacak

doğru tedavi açısından, hem de sürecin daha erken kontrol altına alınması açısından da fayda sağlanmış olacaktır.

Çizelge 6. Bu çalışmada önerilen modelin, literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması.

Sınıflandırıcı	Doğruluk Başarı (%)	Yazarlar
AlexNet	52.00	Loey and et al., 2020
GoogLeNet	52.80	
ResNet18	50.00	
AlexNet	99.14	Tuan D. Pham
GoogLeNet	99.70	
SqueezeNet	99.85	
ResNet18	98.30	Minaee and et al., 2020
ResNet50	98.40	
SqueezeNet	98.30	
DenseNet-121	98.90	Farooq and Hafeez, 2020
COVID-ResNet	96.23	
COVID-Net	83.50	
ResNet	94.17	Adedigba and et al., 2021
DenseNet	94.17	
ResNet+DA	95.43	
DenseNet+DA	96.83	Umeer and et al., 2021
VGG-16	97.76	
AlexNet	67.76	
ResNet152V2	99.22	Elshennawy and Ibrahim, 2020
MobileNetV2	96.48	
CNN	92.19	
LSTM-CNN	91.80	Singh and et al., 2020
AlexNet	92.86	
DenseNet121	92.62	
InceptionV3	92.01	Ucar and Korkmaz, 2020
GoogLeNet	93.12	
ResNet18	94.23	
SqueezeNet	98.30	Khan and et al., 2020
CoroNet	99.00	
DarkCovidNet	98.08	
VGG-19	98.75	Apostolopoulos and Mpesiana, 2020
MobileNetV2	97.40	
Inception	86.13	
Xception	85.57	Rahman and et al., 2020
Inception	84.38	
ResNetV2	88.40	
AlexNet	88.40	Al-Bawi and et al., 2020
ResNet18	87.70	
DenseNet201	93.30	
SqueezeNet	86.10	Majeed and et al., 2020
CCBlock	98.86	
CNN-X	99.35	
CheXNet	76.80	Rajpurkar and et al., 2017
DenseNet_201	94.96	Alhudaif and et al., 2021
ResNet_18	91.60	
SqueezeNet	89.92	
AlexNet_TÖ	99.90	Önerilen Model

Çizelge 6’da literatürdeki benzer çalışmalarda alınan sonuçlar ve bu çalışmada önerilen model sonucu yer almaktadır. Çizelge 6’daki sonuçlar karşılaştırıldığında, bu çalışmada önerilen model sonucunun %99.90 doğruluk başarısı ile en iyi

performansa sahip model olduğu görülmüştür ve bu sonuç da modelin başarısını ve güvenilirliğini ortaya koymaktadır.

5. Sonuç

Bu çalışmada, göğüs röntgen görüntüleri kullanılarak, COVID-19 ve viral pnömoni teşhisi için derin öğrenme algoritmalarından olan evrişimli sinir ağlarının AlexNet ve GoogleNet özel mimarileri ile geniş kapsamlı bir modelleme çalışması yapılmıştır. Modelleme sürecinde, her bir mimarinin önce orijinal model parametreleri ile denemeler yapılmış ve daha sonra da transfer öğrenme ile bazı parametreler değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Çalışmanın temel amacı, evrişimli sinir ağlarını kullanan farklı modeller oluşturmak ve bu modellerin performanslarını karşılaştırıp, en iyi modeli belirlemektir. Modelleme de kullanılan orijinal veri seti, 'COVID-19 Radiography Database' veri seti olup, 3 sınıflı ve her sınıfta farklı sayıda örnek bulunduran dengesiz bir veri setidir. Bu veri setine, veri azaltma ve arttırma yöntemleri uygulanarak, 2 adet dengeli veri seti oluşturulmuştur. Orijinal veri seti ve yeni oluşturulan veri setleri, 80-20 oranında eğitim ve test veri setine bölünerek ve aynı zamanda 3, 5 ve 10 kez çapraz doğrulamaya göre bölünerek, model performansları ölçülmüştür.

Çizelge 3, 4 ve 5'deki model sonuçları değerlendirildiğinde, tüm veri setleri (D1, D2 ve D3) için, en iyi performansların 10 kez çapraz doğrulama uygulanan modellerden (sırasıyla, 99.07, 99.63 ve 99.90) alındığı görülmüştür. Genel olarak, dengeli veri setlerinden, dengesiz veri setine göre daha iyi sonuçlar alınmıştır. Bununla birlikte, veri arttırma yoluyla dengeli veri seti oluşturmanın, veri azaltma ile dengeli veri seti oluşturmaya göre daha iyi olduğu da, alınan sonuçlardan anlaşılmaktadır. Ayrıca, D1 ve D2 veri setleri için en iyi modellerin, GoogleNet orijinal mimarisini kullanan modeller olduğu, D3 veri seti içinse transfer öğrenmeye dayanan AlexNet mimarisi olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, veri arttırma yöntemiyle dengeli hale getirilmiş olan veri setinin (D3), 10 kez çapraz doğrulamaya göre bölünerek, transfer öğrenme ile geliştirilmiş AlexNet mimarisine uygulanması sonucu elde edilen modelin, en iyi ve güvenilir model olduğu, bulunan model performansı % 99,90 doğruluk başarısı ile de gösterilmiştir.

6. Kaynaklar

- Adedigba, A.P., Adeshina, S.A., Aina, O.E. ve A. M. Albinu, A.M., 2021. Optimal hyperparameter selection of deep learning models for COVID-19 chest X-ray classification. *Intelligence-Based Medicine*, vol. 5, pp. 2666-5212.
- Ahuja, S., Panigrahi, B.K., Dey, N., Rajinikanth, V. ve Gandhi, T.K., 2021. Deep transfer learning-based automated detection of COVID-19 from lung CT scan slices. *Applied Intelligence*, vol. 51, pp. 571-585.
- Al-Bawi, A., Al-Kaabi, K., Jeryo, M. ve Al-Fatlawi, A., 2022. CCBLOCK: An Effective Use of Deep Learning for Automatic Diagnosis of COVID-19 Using X-Ray Images. *Research on Biomedical Engineering*, vol. 38, pp. 49-58.
- Alhudhaif, A., Polat, K. ve Karaman, O., 2021. Determination of COVID-19 Pneumonia based on generalized convolutional neural network model from chest X-ray images. *Expert Systems with Applications*, vol. 180, pp. 0957-4174.
- Apostolopoulos, I.D. ve Mpesiana, T.A., 2020. Covid-19: automatic detection from X-ray images utilizing transfer learning with convolutional neural networks. *Physical and Engineering Sciences in Medicine*, vol. 43, pp. 2662-4737.
- Chouhan, V., Singh, S.K., Khamparia, A., Gupta, D., Tiwari, P., Moreira, C., Damaseviclus, R. ve Albuquerque, V.H.C.D., 2020. A Novel Transfer Learning Based Approach for Pneumonia Detection in Chest X-Ray Images. *Applied Sciences*, vol. 10, pp. 2076-3417.
- Elshennawy, N.M. ve Ibrahim, D.M., 2020. Deep-Pneumonia Framework Using Deep Learning Models Based on Chest X-Ray Images. *Diagnostics*, vol. 10, pp. 1-16.
- Farooq, M. ve Hafeez, A., 2020. COVID-ResNet: A Deep Learning Framework for Screening of COVID-19 from Radiographs. *arXiv eese arXiv:2003.14395*.
- Kalaycı, T.E., 2018. Comparison of Machine Learning Techniques for Classification of Phishing Web Sites. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, vol. 24(5), pp. 870-878.

- Khan, A.I., Shah, J.L. ve Bhat, M.M., 2020. CoroNet: A deep neural network for detection and diagnosis of COVID-19 from chest x-ray images. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, vol. 196, pp. 169-2607.
- Kim, T.K., Yi, P.H., Hager, G.D. ve Lin, C.T., 2019. Refining dataset curation methods for deep learning-based automated tuberculosis screening. *Journal of Thoracic Disease*, vol. 12, pp. 2077-6624.
- Konar, D., Panigrahi, B.K., Bhattacharyya, S. ve Dey, N., 2021. Auto-Diagnosis of COVID-19 using Lung CT Images With Semi-Supervised Shallow Learning Network. *IEEE Access*, vol. 9, pp. 28716-28728.
- Krizhevsky, A., Sutskever, I. ve Hinton, G., 2012. ImageNet Classification with Deep Convolutional Neural Networks. *NIPS'12 Proceedings of the 25th International Conference on Neural Information Processing Systems*, cilt 1, pp. 1097-1105.
- Lecun, Y., Bottou, L., Bengio, Y. ve Haffner, P., 1998. Gradient-based learning applied to document recognition. *Proceeding of the IEEE*, cilt 86, pp. 2278-2324.
- Loey, M., Smarandache, F. ve Khalifa, N.E.M, 2020. Within the Lack of Chest COVID-19 X-ray Dataset: A Novel detection Model Based on GAN and Deep Transfer Learning. *Journal of Symmetry*, vol. 12, pp. 2073-8994.
- Majeed, T., Rashid, R., Ali, D. ve Asaad, A., 2020. Covid-19 detection using CNN transfer learning from X-ray Images. *Physical and Engineering Sciences in Medicine*, vol. 43, pp. 1289–1303
- Minaee, S., Kafieh, R., Sonka, M., Yazdani, S. ve Soufi, G.J., 2020. Deep-COVID: Predicting COVID-19 from chest X-ray images using deep transfer learning. *Medical Image Analysis*, vol. 65, pp. 1361-8415.
- Nour, M., Cömert, Z. ve Polat, K., 2020. A Novel Medical Diagnosis model for COVID-19 infection detection based on Deep Features and Bayesian Optimization. *Applied Soft Computing*, vol. 97, pp. 1568-4946.
- Ozturk, T., Talo, M., Yildirim, E.A., Baloglu, U.B., Yildirim, O. ve Acharya, U.R., 2020. Automated detection of COVID-19 cases using deep neural networks with X-ray images. *Computers in Biology and Medicine*, vol. 121, pp. 0010-4825.
- Panwar, H., Gupta, P.K., Siddiqui, M.K., Menendez, R.M. ve Singh, V., 2020. Application of deep learning for fast detection of COVID-19 in X-Rays using nCOVnet. *Chaos, Solitions & Fractals*, vol. 138, pp. 0960-0779.
- Pham, T.D., 2020. Classification of COVID-19 chest X-rays with deep learning: new models or fine tuning. *Health Information Science and Systems*, vol. 9, pp. 2047-2501.
- Rahman, T., Chowdhury, M.E.H., Khandakar, A., Islam, K.R., Islam, K.F., Mahbub, Z.B., Kadir, M.A. ve Kashem, S., 2020. Transfer Learning with Deep Convolutional Neural Network (CNN) for Pneumonia Detection using Chest X-ray. *Applied Sciences*, vol. 10, pp. 2076-3417.
- Rajpurkar, P., Irvin, J., Zhu, K., Yang, B., Mehta, H., Duan, T., Ding, D., Bagul, A., Ball, R.L., Langlotz, C., Shpanskaya, K., Lungren, M.P. ve Ng, A.Y., 2017. CheXNet: Radiologist-Level Pneumonia Detection on Chest X-Rays with Deep Learning. *arXiv cs arXiv:1711.05225*.
- Ucar, F. ve Korkmaz, D., 2020. COVIDiagnosis-Net: Deep Bayes-SqueezeNet based diagnosis of the coronavirus disease 2019 (COVID-19) from X-ray images. *Med Hypotheses*, vol. 140, pp. 1532-2777.
- Umer, M., Ashraf, I., Ullah, S., Mahmood, A. ve G. S. Choi, G.S., 2022. COVINet: A Convolutional neural network approach for predicting COVID-19 from chest X-ray images. *Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing*, vol. 13, pp. 535–547.
- Shorten, C. ve Khoshgoftaar, T.M., 2019. A survey on Image Data Augmentation for Deep Learning. *Journal of Big Data*, vol. 6, pp. 2196-1115.
- Szegedy, C., et al., 2015. Going deeper with convolutions. *IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, pp. 1-9.
- Toraman, S., Alakus, T.B. ve I. Türkoğlu, I., 2020. Convolutional capsnet: A novel artificial neural network approach to detect COVID-19 disease from X-ray images using capsule networks. *Chaos, Solitions & Fractals*, vol. 140.

Vaid, S., Kalantar, R. ve Bhandari, M., 2020. Deep learning COVID-19 detection bias: accuracy through artificial intelligence. *International Orthopaedics*, vol. 44, pp. 1432-5195.

Yi, P.H., Kim, T.K. ve Lin, C.T., 2020. Generalizability of Deep Learning Tuberculosis Classifier to COVID-19

Chest Radiographs: New Tricks for an Old Algorithm? *Journal of Thoracic Imaging*, vol. 35, pp. 102-104.

İnternet kaynakları

1-<https://www.kaggle.com/tawsifurrahman/covid19-radiography-database> (15.03.2021)

Highly Secured Hybrid Image Steganography with an Improved Key Generation and Exchange for One-Time-Pad Encryption Method

Mustafa TAKAOĞLU^{1*}, Adem ÖZYAVAŞ², Naim AJLOUNI², Faruk TAKAOĞLU¹

¹ The Scientific and Technological Research Council of Türkiye (TÜBİTAK), BİLGEM, UEKAE, Kocaeli, Türkiye

² Department of Software Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Istanbul Atlas University, Istanbul, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta*: mustafa.takaoglu@tubitak.gov.tr

e-posta: adem.ozyavas@atlas.edu.tr

e-posta: naim.ajlouni@atlas.edu.tr

e-posta: faruk.takaoglu@tubitak.gov.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1634-2705>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5375-1826>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5116-8933>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0828-2017>

Geliş Tarihi: 09.06.2022

Kabul Tarihi: 17.01.2023

Abstract

Steganography is a subject of study that has been used to hide information throughout history. In cryptology science, the information to be hidden is encrypted. Both study subjects are widely used in information security and protection. In our study, digital image steganography, which is one of the application areas of steganography, was developed and applied to hide text in the selected images. While doing this, the low bands that will hide the data using the discrete Haar wavelet transform of the images obtained first. The text to be hidden is encrypted with the one-time-pad algorithm. The key used for the encryption is transmitted to the receiver using a transmission layer based on a Highly Secured Information Exchange Algorithm. The algorithms use a randomly generated key pool maintained by both the transmitter and the receiver. A key is selected from the pool randomly by generating a random key start point for every message. The pool size and the randomness are critical factors in guaranteeing no key repetition, which is a requirement for a one-time-pad. The ciphertext and the key starting point indicator are hidden in the low bands of the pictures by utilizing the least significant bit method. The optimal pixel adjustment process was applied to the pre-stego-images, this resulted in an improvement in the results. The results obtained in this study are compared against the pre-optimal pixel adjustment process results and the results obtained through peer studies. The test results show that the proposed method outperformed all the methods in terms of peak signal-to-noise ratio, structural similarity index metric, mean absolute error, mean consequential error and the encryption key security.

Keywords

Steganography;
Optimal Pixel
Adjustment Process;
Discrete Haar Wavelet
Transform;
One-Time-Pad

Tek Kullanımlık Şerit Şifreleme Yöntemi için Geliştirilmiş Anahtar Üretimi ve Değişimi ile Yüksek Güvenli Hibrit Görüntü Steganografisi

Öz

Steganografi, tarih boyunca bilgileri gizlemek için kullanılan bir çalışma konusudur. Kriptoloji bilminde gizlenecek bilgiler şifrelenir. Her iki çalışma konusu da bilgi güvenliği ve korunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda steganografinin uygulama alanlarından biri olan dijital görüntü steganografisi geliştirilmiş ve seçilen görüntülerde metin gizlemek için uygulanmıştır. Bunu yaparken öncelikle elde edilen görüntülerin ayrık haar dalgacık dönüşümü kullanılarak verileri gizleyecek düşük bantlar elde edilir. Gizlenecek metin tek kullanımlık şerit algoritması ile şifrelenir. Şifreleme için kullanılan anahtar, Yüksek Güvenlikli Bilgi Değişim Algoritmasına (HSIEA) dayalı bir iletim katmanı kullanılarak alıcıya iletilir. Şifreleme için kullanılan anahtar, Yüksek Güvenlikli Bilgi Değişim Algoritmasına dayalı bir iletim katmanı kullanılarak alıcıya iletilir. Algoritmalar hem verici hem de alıcı tarafından sağlanan rastgele oluşturulmuş bir anahtar havuzu kullanır. Her mesaj için rastgele bir anahtar başlangıç noktası oluşturularak havuzdan rastgele bir anahtar seçilir. Havuz boyutu ve rastgelelik, tek seferlik bir tuş takımı için bir gereklilik olan tuş tekrarı olmamasını garanti etmede kritik faktörlerdir. Şifreli metin ve anahtar başlangıç noktası göstergesi, en az anlamlı bit yöntemi kullanılarak resimlerin alt bantlarında gizlenmiştir. Ön-stego görüntülere optimal piksel ayarlama işlemi uygulanmış, bu da sonuçlarda iyileşme sağlamıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, optimum öncesi piksel

Anahtar kelimeler

Steganografi;
Optimum Piksel
Ayarlama Süreci;
Ayrık Haar Dalgacık
Dönüşümü;
Tek Kullanımlık Şerit

ayarlama işlemi sonuçları ve ekran çalışmaları yoluyla elde edilen sonuçlarla karşılaştırmıştır. Test sonuçları, önerilen yöntemin, tepe sinyal-gürültü oranı, yapısal benzerlik indeksi metriği, ortalama mutlak hata, ortalama sonuç hatası ve şifreleme anahtarı güvenliği açısından tüm yöntemlerden daha iyi performans gösterdiğini göstermektedir.

1. Introduction

Information security has been tried and achieved through various methods throughout human history (Takaoğlu and Takaoğlu 2020a). Watermarking, cryptography and steganography are the methods used to provide information security. Steganography is a set of methods developed to conceal confidential information. Regardless of the type, any information that is important and needs to be hidden is the subject of steganography (Takaoğlu and Takaoğlu 2020b). As it can be understood, steganography is a very old study subject as it focuses on concealing information. The word steganography is based on ancient Greece. The combination of the words *stegos*, meaning cover, and *grafia*, meaning writing, can be translated as hidden writing (Takaoğlu and Takaoğlu 2019). When the literature is examined, thousands of studies on steganography are seen. Naturally, due to the development of technology and the increasing possibilities of applying new algorithms with other methods such as cryptography algorithms, resulting in many innovative studies are carried out (Sakk and Wang 2021).

Steganography can be examined in sub-branches such as linguistic, physical and digital (technical) (Saad et al. 2021). Linguistic steganography is not one of our focus areas. Printer steganography: yellow dot analysis can be given as examples of physical steganography. Digital steganography is subdivided into image, audio, video and text steganography (Benedict, 2019). Image steganography is the concern of this study. Several steps must be carried out to achieve digital image steganography which includes, choice of both the cover image and the stenographic algorithm to be used. The secret message to be hidden must be specified and a digital key is required (Maji et al. 2019). The process of steganography is shown in Figure 1. In this study, a text file containing secret

information is hidden inside the images (selected as cover image).

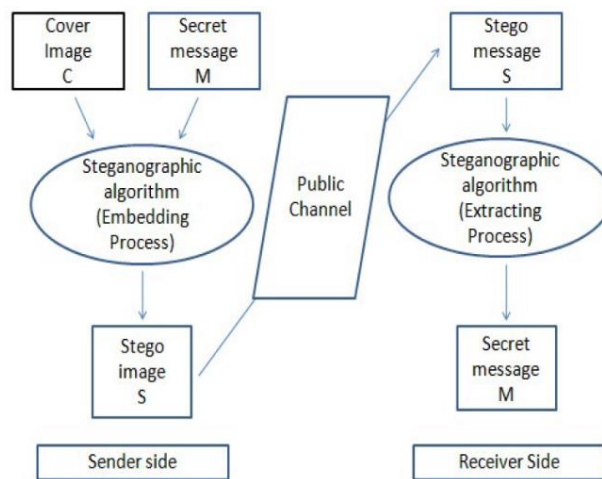


Figure 1. Process of steganography.

Many studies are covering different digital image steganography. In recent studies, techniques such as pixel value difference (PVD), discrete cosine transform (DCT), least significant bit (LSB), pixel indicator technique (PIT), discrete Haar wavelet transform (DHWT), optimal pixel adjustment process (OPAP) is utilized (Xie et al. 2021). These shared techniques are spatial domain and frequency domain methods used in digital image steganography (Deng et al. 2019).

Image steganography requirements can be explained under four headings. These are undetectability, payload capacity, security and robustness (Kapila and Thind 2021). Undetectability is one of the very important requirements in digital image steganography. The payload which is inserted in the cover-image is of great importance for the obtained stego-image not to be noticed by the eye. Because it must be ensured that the obtained stego-image has an indistinguishable resemblance to the original image (Pandey et al. 2019). Another important requirement of image steganography is security. Stego-image should not be detected by the attacker using various analysis methods, or in cases

where it is detected, the hidden information should not be obtained. For this reason, it is of great importance that the result obtained after the steganography procedures have high peak signal-to-noise ratio (PSNR) values. It is also important that the transmission network used is selected from a secure channel. The tampering of the transmitted information by unwanted third parties is a factor that reduces security. Payload capacity refers to the maximum amount of data that can be hidden in the cover image. The size of the data to be hidden should be selected according to the payload capacity and it is necessary not to cause the stego-image to be detected by capacity analysis techniques. In the case of hiding data above payload capacity, imperceptibility and security requirements are jeopardized (Darbani *et al.* 2019). For this reason, digital image steganography should be done by determining the payload capacities of cover-images to be used. Robustness means that the hidden data is removed from the stego-image in any case. Robustness is a sensitive requirement in digital image steganography because any external impact on the generated stego-image creates a problem in removing the hidden information without damage. For this reason, if successful digital image steganography is desired, the above-mentioned requirements should be met at the most optimal level (Sönmez *et al.* 2018).

The method of combining steganography and cryptology has been applied in many applications in recent years (Mshir and Varol 2019). This is due to the combination of cryptology and steganography, if any information hidden by steganography is detected, second protection is obtained via the encrypted data (Kumar 2019). Hybrid systems developed in this way provide more robust and safe results (Kim *et al.* 2019). Due to the combined use of cryptology and steganography, individual deficiencies are compensated for by their hybridization technique which results in a more robust and safe system (Setiadi *et al.* 2017).

According to Kerchoff, the encryption algorithms used in cryptology are known in detail by the attackers. For this reason, even if a new encryption algorithm is developed from scratch, measures

should be taken to increase security, considering that the operation of the encryption algorithm used is known to others. Again, according to Kerchoff, privacy should only be the key in encryption algorithms. For this reason, key confidentiality is of great importance in the proposed hybrid encryption and steganography studies (Wahab *et al.* 2021). Today, many encryption algorithms can be used with steganography and suitable for the sensitivities specified by Kerchoff (Varthakavi *et al.* 2020). When the literature is examined, Blowfish, Asymmetric Cryptography Algorithm (RSA), Advanced Encryption Standard (AES), and One-Time-Pad (OTP) algorithms appear in the mix as popular encryption algorithms used with steganography (Menon and Vaithyanathan 2018).

Today, it is very difficult to crack documents encrypted with AES (Manohar and Kumar 2020). It is expected that even with quantum technology it will still take some time to decrypt the AES algorithm by brute force (Zhang *et al.* 2021). The OTP algorithm is one of the encryption algorithms that are very strong and unbreakable, just like AES. In the OTP encryption algorithm, random key selection is made as much as the message length (Shukla *et al.* 2013). And by XOR the password with the text to be encrypted, an encrypted message that is very difficult to crack is obtained (Boakye-Boateng and Lashkari 2019). In addition, the OTP algorithm was used in this study, since there are other studies that we are carrying out on the OTP algorithm (Tobin *et al.* 2017).

There are studies in which more than one encryption algorithm is used in cases where the success of stenographic is not prioritized and protection is desired to be kept high with encryption. For example, in a study conducted by Menon and Vaithyanathan (2018), it was aimed to provide three-layer privacy and security by using Blowfish and AES algorithm together with steganography. There are also steganography studies proposed with a similar logic. In the study published by Benedict (2019), it was aimed to hide the data by performing multiple steganography. Accordingly, the text to be hidden is divided into parts and hidden by steganography on more than

one cover-image. In the study conducted by Al-Ashwal *et al.* (2015), text and image data to be hidden lossless were compressed using the compression algorithm. This compressed data is hidden using DHWT and OPAP algorithms. When the obtained results are compared with the peer studies they have chosen, successful results have been obtained. The use of the LZW algorithm in his studies provides lossless compression of the secret data and causes the data size to increase for example from 8 bits to 16 bits. However, it has been stated by researchers that the hidden data they compress with LZW will increase hidden capacity. Finally, the stage in which the OPAP process was applied in the relevant study may have prevented them from obtaining more successful results. Conversely, more successful results can be obtained if OPAP is applied on the stego-image obtained after DHWT is performed.

The method proposed in this study uses DHWT, LSB, and OPAP processes in order to successfully hide the secret text encrypted with the OTP encryption algorithm. It is not possible to obtain data encrypted with OTP by brute force, even if a stego-image is detected. To date the key sharing problem is still open for improvements. The random key produced to be used by the OTP encryption algorithm is based on the PhD thesis conducted by Mustafa Takaoğlu, namely "Highly secure information exchange algorithm based on encryption and steganography techniques", in 2022, in which a secure key exchange layer is used between the sender and receiver. In this way, the problem of secure key sharing, which is the weakest aspect of the methods suggested in the literature, is resolved.

The rest of this study continues as follows: Discrete Haar wavelet transform, least significant bit, one-time-pad encryption algorithm and optimal pixel adjustment process methods are used. To fully understand the method proposed, a detailed explanation is presented in the preliminary preparations section. The method we developed is introduced in the proposed method section. In the results and discussion section, the results obtained are compared with peer studies. In the conclusion

part, a summary of the results and how they compare to other methods is explained.

2. Materials and Methods

2.1 Discrete Haar wavelet transform

Discrete wavelet transform is an application of the wavelet transform which is formulated in equation 1. ω is a continuous function, j is a scaler, and k is a shifting parameter (Ravichandran *et al.* 2016). The equation representing ω is:

$$\omega_{j,k}(t) = 2^{-j/2} \omega(2^{-j}t - k) \quad (1)$$

Wavelet series expansion maps a function of a continuous variable into a series of coefficients. If the expanded function is discrete, the resulting coefficients are called discrete wavelet transform (Bendjillali *et al.* 2019). There are three discrete wavelet transformations, the first is the one-dimensional discrete wavelet transform (1-D DWT, 2-D DWT, and 3-D DWT) (Arica and Kurtuldu 2009). The 1-D DWT is used in the proposed method; the multiresolution formulations of the scaling and wavelet functions are as given in Equations 2 and 3.

$$\theta_{j,m,n}(x, y) = 2^{j/2} \theta(2^j x - m, 2^j y - n) \quad (2)$$

$$\vartheta_{j,m,n}^i(x, y) = 2^{j/2} \vartheta^i(2^j x - m, 2^j y - n) \quad (3)$$

where i = directional wavelets, j = arbitrary starting scale, m and n determine the position of scaling function.

Discrete wavelet transform is used to transform image pixels into wavelets. Various encodings are made on the frequency-based images obtained using this technique (Kapila and Thind 2021). Multilevel wavelet decomposition is applied on the original selected image Figure 2 (a). Applying a 1-D DWT single-level decomposition of Figure 2 (b) on the original image will produce the result shown in Figure 2 (c).

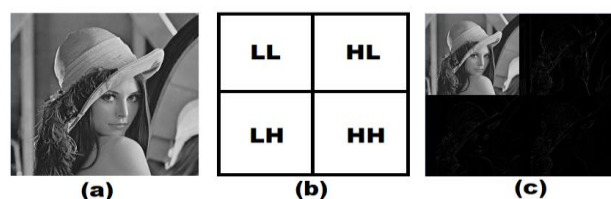


Figure 2. Multilevel wavelet decomposition.

The advantage of the discrete wavelet transforms compared to other transformation methods is keeping the frequency and position information. The DWT algorithm achieves this; the DWT algorithm requires the data in matrix form to be able to perform the transformation (Jasril et al. 2012).

As a result of keeping the frequency position, the encodings of different kinds of DWT, including signal denoising, data compression, and 2-D DWT could be performed.

Equation 4 shows the 2-D function of the Haar matrix associated with the Haar wavelets.

$$H_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

In this case, the transformation is applied to each 2x2 matrix. Applying the 1-D transformation to each row, the result of this transformation is used as an input to transform each column to obtain the DHWT (Jasril et al. 2012). The results of a 2-D transformation using a 2x2 matrix is shown in Equation 5.

$$DHWT(X) = DHWT \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} a + b + c + d & a - b + c - d \\ a + b - c - d & a - b - c + d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_X^{LL} & W_X^{HL} \\ W_X^{LH} & W_X^{HH} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Where W_X^{LL} is horizontal and vertical low pass, W_X^{HL} is horizontal high pass and vertical low pass, W_X^{LH} is horizontal low pass and vertical high pass, and W_X^{HH} is horizontal and vertical high pass components of transformation.

2.2 Least significant bit

Least Significant Bit (LSB) method is one of the simplest data hiding methods (Hassaballah et al. 2021). In LSB data hiding and extraction can be achieved faster. However, using LSB makes it harder for humans to detect the presence of hidden data visually. However, detection algorithms can easily detect LSB-hidden information. For this reason, LSB

should not use as a standalone method (Emad et al. 2017).

The corruption resulting from the change of the LSBs is negligible. Therefore, hiding information on least significant bits has less effect on the image data integrity (Mandal et al. 2019).

2.3 Optimal pixel adjustment process

The optimal pixel adjustment process (OPAP) is used to minimize the errors in the stego-image obtained after the steganography process is performed (Omar et al. 2013, Amirtharajan et al. 2010, Huang et al. 2018). The main purpose of the OPA process is to reduce the errors that occur (Nithya et al. 2017). For this reason, the OPA process is applied after obtaining the stego-image. The of OPA process algorithm is given in Table 1 below. In Table 1. N represents the height of the cover image, M represents the width of the cover image, and k value represents the hiding rate.

Table 1. Optimal pixel adjustment process.

Inputs:
S: Secret image
C: Cover image
Output:
SC: Stego-image
Algorithm:
1. for a = 0 to M-1
2. for b = 0 to N-1
3. Temp = C[a][b] mod 2 ^k - S[a][b]
4. if (Temp > 2 ^{k-1} and C[a][b] < 255 - 2 ^{k-1})
5. SC[a][b] = C[a][b] - Temp + 2 ^k
6. else if (Temp < -2 ^{k-1} and C[a][b] > 2 ^{k-1})
7. SC[a][b] = C[a][b] - Temp - 2 ^k
8. else
9. SC[a][b] = C[a][b] - Temp;
10. end if
11. end for
12. end for

To prove that the shared OPAP algorithm provides improvement, we use the following example: Let C [a] [b] = 81, let S [a] [b] = 14 and k = 4. In this case Temp = (81 mod 16) - 14 = -13. In this case, C [a] [b] > 8 (2k-1) and Temp < -8, so SC [a] [b] = 81 - (- 13) - 16 = 78 (01001110)₂. Binary representation of 81 is (01010001)₂. If binary value of 14 (1110)₂ is embedded than value will be 94 (01011110)₂. In this case, the difference between the original value and the value obtained using OPAP is 81-78 = 3. If direct embedding was used, the resulting value would be

94-81 = 13. As it can be seen, the OPAP method gives more successful results.

2.4 One-time-pad encryption algorithm

The encryption algorithm, known as One Time Pad (OTP) or Vernam cipher, was proposed in 1917 (Boakye-Boateng *et al.* 2019). The mathematical equation of the OTP encryption algorithm is represented by Equation 6.

$$C = (M + k) \bmod X \quad (6)$$

Where C Cipher, M Message, k random key, X Max value of data intensity.

The mathematical equation for the decryption algorithm is represented by Equation 7.

$$M = (C - k) \bmod X \quad (7)$$

It is thought that OTP algorithm is a highly secured algorithm; however, the only weakness to this algorithm is the key exchange mechanism. This is due to the fact that if the key is intercepted during transmission, then the OTP can have no security value. Therefore, if there is any improvement to be added to this algorithm would be to establish a safe key exchange method for the OTP algorithm (Gebremichael *et al.* 2019, Giridhar and Mandal 2019).

2.5 Proposed method and key generation

In this study, an efficient steganography method is proposed, guaranteeing the transmitted data security and confidentiality. The cover images are transformed into sub bands using discrete Haar wavelet transform. Then Confidential information is encrypted using the one-time-pad encryption algorithm. The encrypted data is embedded into the image using the LSB method. Then the inverse DHWT is used to obtain the pre-stego-image.

The LSB and DHWT implementations introduce unavoidable errors. The optimal pixel adjustment process algorithm is used to reduce the errors introduced by LSB and DHWT into the pre-stego-image.

In this study, no key exchange will be carried out between the transmitter and the receiver, both the transmitter and receiver will agree on a shared Pool of Keys which is randomly generated. The keys will be selected randomly from this pool. Once the encryption process is completed, key indicators will be embedded into the stego-image. The receiver will extract the key indicators from the stego-image, then use the indicators to extract the key from the pool. The key length is selected based on the transmission file size. The key indicators will include a random starting point from the pool of keys. The receiver will extract the indicator and select the key to decipher the message accordingly.

The left-hand side of the block diagram in Figure 3 shows that it is split into three parts. The first is the target text's encryption followed by the key indicators' insertion within the ciphertext (ciphertext*). The second step is converting the cover image using the DHWT, while the third step is applying LSB to insert the ciphertext* into the LL band of the cover image. Inverse DHWT will follow this to produce pre-stego-image. The final sub-operation is to apply OPAP to the pre-stego-image to produce the stego-image. In the right-hand side of the block diagram, the process is reversed where the ciphertext* is extracted using the LSB method from the LL band of the stego-image by applying DHWT on the image received. The key indicators are extracted from the ciphertext*; the extracted indicators are used to select a key from an existing pool of keys. The final step is to apply the OTP using the extracted key to decipher the ciphertext.

A pseudo-random number generator (Java Random Number Generator) is used to generate 4 bytes of random integers which are stored in a file (key pool file). The size of the file will need to be 4 GB. The generated file is available for both the sender and the receiver. The key size to be used by the OTP will depend on the secret message size. A pseudo-random number generator will generate a random key starting point used to select the key from the pool using the random starting point of the keys. Once the random key is selected, it is used by the OTP algorithm to encrypt the secret message. The Pool of keys file size (4 GB) means that the file is ten

thousand times bigger than any key, guaranteeing no key repetition will take place. The key starting point will then be inserted into the encrypted message (MESSAGE), the MESSAGE will then be used in the steganographic operation. At the receiving end, the message will be extracted using the LSB. This is followed by further extraction of the Key Starting Point, KSP, from the MESSAGE. Once the

extraction is completed, the KSP is used to extract the key from the Pool of Keys; the OTP uses the key to decrypt the encrypted message.

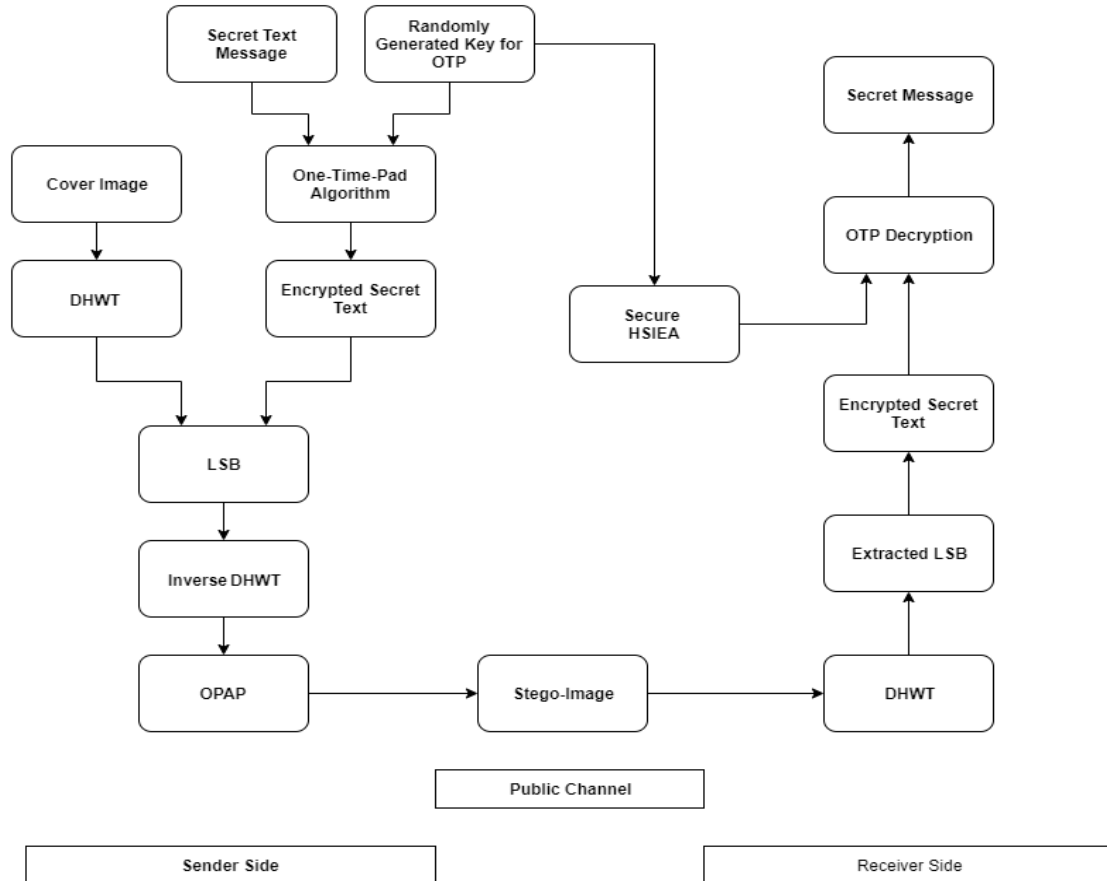


Figure 3. Block diagram of proposed method.

3. Results and Discussion

The results were obtained using Eclipse IDE for Java Developers Version: 2021-03 (4.19.0). Histogram analysis results were obtained using MATLAB version R2017B. The testing platform is a laptop with an Intel Core i7 7700HQ processor and 8GB Ram. All images dataset used in the study is taken from the USC-SIPI repository which is an open accessed platform for academic researches. Only six cover images with 256x256 and 512x512 pixel size and .png extension were used. The standard grey scale cover images used are Lena, Barbara, Pepper, Cameraman, F16, and Baboon and are shown in Figure 4. The sample text used for steganography purposes is of sizes 1, 2, and 3 KB.



Figure 4. Cover-images used in the study.

3.1 Evaluation measures

Mean Square Error (MSE), Peak Signal to Noise Ratio (PSNR), Structural Similarity Index Metric (SSIM), Mean Absolute Error (MAE), and Mean

Consequential Error (MCE) were used in calculating the success rates of the stego-images.

The MSE is represented by Equation 8. Where c is cover image, s is stego-image, and the image is of mxn dimension.

$$MSE = \frac{1}{mn} \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} [C(i, j) - S(i, j)]^2 \quad (8)$$

PSNR is ratio between maximum possible signal (MAX) and the influence of modifying noise to fidelity of its representation. The PSNR (dB) is represented by Equation 9.

$$PSNR = 10 \times \log_{10} \frac{MAX_i^2}{MSE} \quad (9)$$

The stego-image success rate is related to the maximum PSNR value obtained.

The SSIM is used to determine the quality of a stego image (Y) w.r.t original image (X). It is calculated by taking the product of its three main components (luminance, contrast, and structural component) raised by an exponent, when required. Its value will be 1.0 if both the cover and stego-images are indistinguishable. Generally, the SSIM between two images X and Y is defined as follows in Equation 10.

$$SSIM(X, Y) = [l(x, y)]^\alpha \cdot [c(x, y)]^\beta \cdot [s(x, y)]^\gamma \quad (10)$$

Here in, α , β , and γ are parameters that represent the comparative consequence of its three components. By setting $\alpha = \beta = \gamma = 1$, we get the SSIM index as mentioned in Equation 11.

$$SSIM(X, Y) = \frac{(2\mu_x\mu_y + C_1)(2\sigma_{xy} + C_2)}{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + C_1)(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + C_2)} \quad (11)$$

Here in, μ_x , μ_y , σ_x , σ_y , and σ_{xy} are termed as local statistical parameters. C_1 and C_2 , are small constants that handle the division by zero exception.

MAE is the average of the absolute value of each individual error that exists between the original and distorted image. This is the more preferable method to use when the amount by which numerical predictions are in error, is too much important. MAE

and MCE are calculated by Equation 12 and Equation 13.

$$MAE = \left(\frac{1}{n}\right) \sum_{x=1}^N |C_x - S_x| \quad (12)$$

$$MCE = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{C_x \neq S_x} 1 \quad (13)$$

3.2 Visual comparison and histogram analysis

Figure 5 shows the both the original and the stego-images. The stego-images shown in Figure 5 all contain the same secret message of size 2 KB. Visual inspection of Figures 5 shows no differences between original and stego-image pairs.



Figure 5. Comparison between cover images and stego-images.

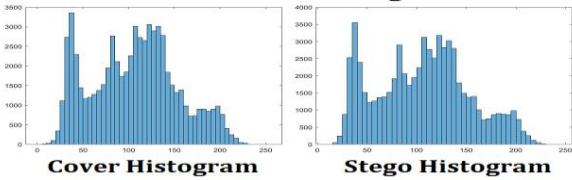
Although the visual inspection of the stego-images shows no detectable changes, the use of histogram analysis would reveal the changes present within the image. Therefore, the changes can be obvious if the cover image is not selected carefully.

Figure 6-12 show the histogram comparison between the cover and stego-images, from the figures it can be seen that the correct selection of the cover image is of great importance when applying the stenographic methods. This can be seen in the case of the Figures 7th, and 11th histogram of the cover images shows that there are considerable differences between the cover and the stego-images. While in the case of Figures 6th, 8th, 9th, and 10th, the histogram hardly shows any changes, which indicates that these are suitable cover images for stenographic operations.



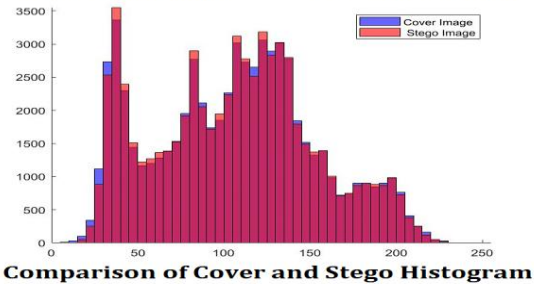
Cover Lena

Stego Lena



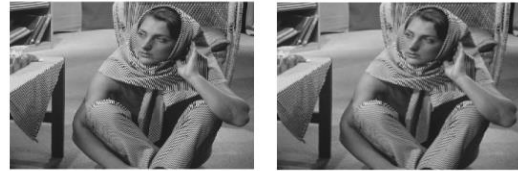
Cover Histogram

Stego Histogram



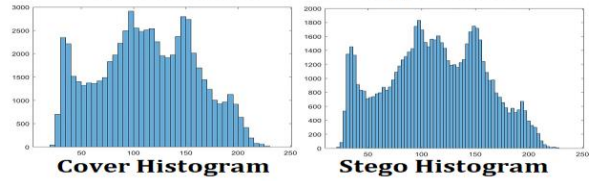
Comparison of Cover and Stego Histogram

Figure 6. Histogram analysis for Lena.



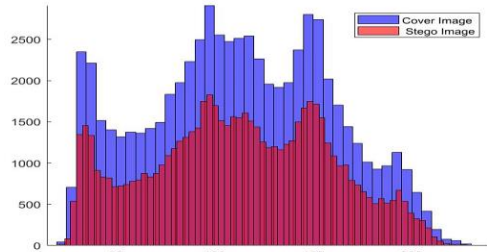
Cover Barbara

Stego Barbara



Cover Histogram

Stego Histogram



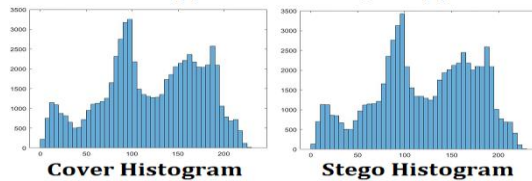
Comparison of Cover and Stego Histogram

Figure 7. Histogram analysis for Barbara.



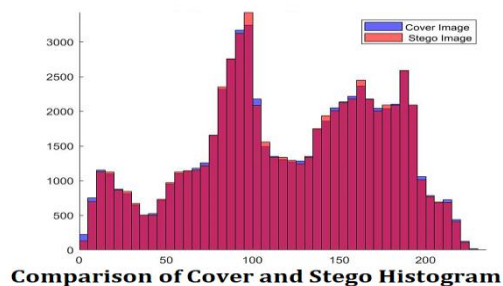
Cover Pepper

Stego Pepper



Cover Histogram

Stego Histogram



Comparison of Cover and Stego Histogram

Figure 8. Histogram analysis for Pepper.

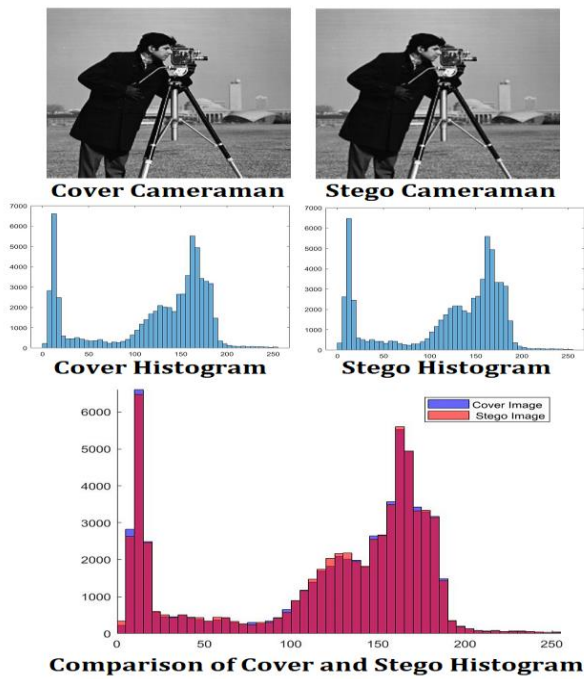


Figure 9. Histogram analysis for Pepper.

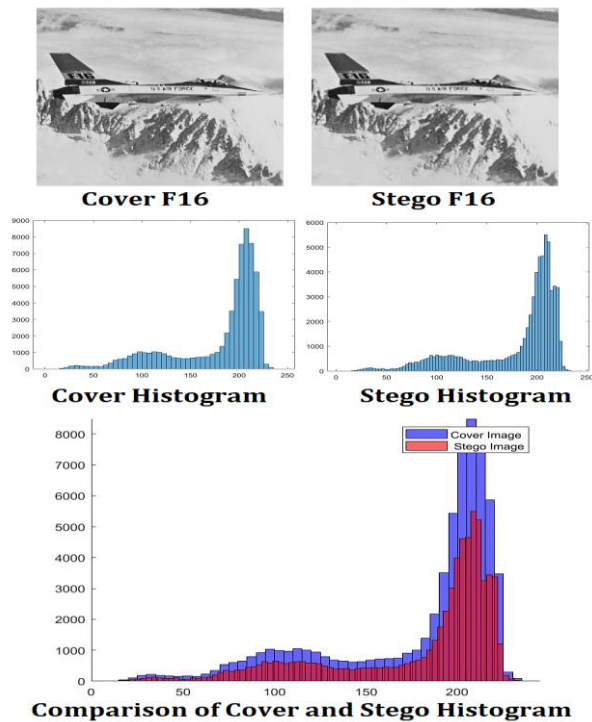


Figure 10. Histogram analysis for F16.

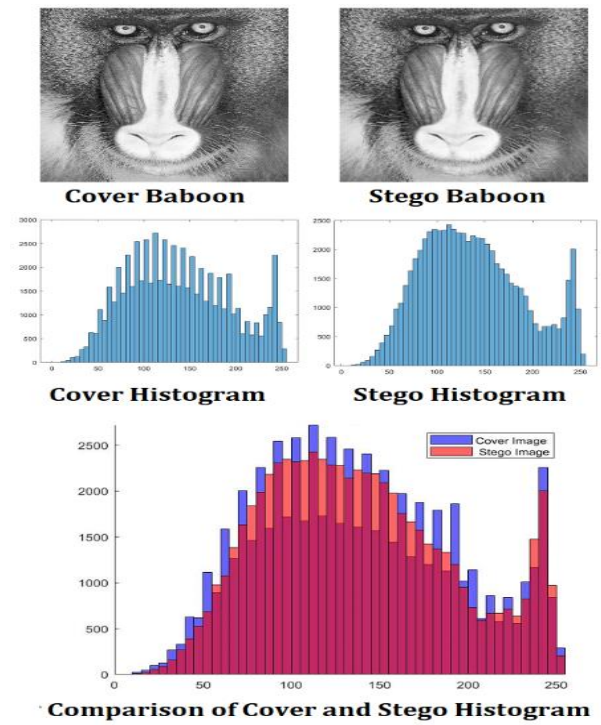


Figure 11. Histogram analysis for Baboon.

3.3 PSNR results analysis

The PSNR (dB) results were obtained by testing the selected six cover images separately for 256x256 and 512x512 pixel sizes, before and after OPAP by hiding 1, 2, and 3 KB data are shared in Tables 2 and Table 3 as an example. Other test results will be shared upon request from the responsible author.

Table 2. Barbara test results (256x256).

Secret Message Size		1 KB			2 KB			3 KB		
kLSB		1Bit	2Bits	3Bits	1Bit	2Bits	3Bits	1Bit	2Bits	3Bits
MSE		1,10	1,43	2,62	-	1,99	4,28	-	2,59	6,05
PSNR		43,1	42,0	39,3	-	40,5	37,2	-	39,4	35,7
OPAP MSE		1,10	1,14	1,75	-	1,48	2,64	-	1,84	3,57
OPAP PSNR		43,1	42,9	41,1	-	41,86	39,3	-	40,9	38,0
SSIM		0,9956	0,9954	0,9937	0,9948	0,9932	0,9869	0,9929	0,9926	0,9832
MAE		0,76	0,76	0,88	0,88	0,89	1,13	48,29	1,03	1,37
MCE		0,40	0,39	0,40	0,34	0,33	0,34	0,26	0,27	0,28

Table 3. Barbara test results (512x512).

Secret Message Size		1 KB			2 KB			3 KB		
kLSB		1Bit	2Bits	3Bits	1Bit	2Bits	3Bits	1Bit	2Bits	3Bits
MSE		0,77	0,85	1,13	0,83	0,99	1,56	0,90	1,14	1,99
PSNR		45,2	44,7	43,5	44,8	44,0	42,1	44,4	43,4	41,0
OPAP MSE		0,77	0,77	0,93	0,83	0,86	1,14	0,90	0,95	1,37

OPAP	45,2	45,1	44,3	44,8	44,7	43,4	44,4	44,2	42,6
PSNR	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
SSIM	62	60	53	56	55	38	49	49	26
MAE	0,60	0,60	0,63	0,64	0,64	0,69	0,67	0,67	0,76
MCE	0,47	0,48	0,48	0,45	0,46	0,46	0,43	0,44	0,45

Pre-stego-image PSNR values obtained using proposed method are compare against similar studies from the literature (Performance analysis of compression algorithms for information security: A Review, (PAC), An efficient lossy cartoon image compression method, (BWT-RLE), Structural similarity assessment of an optical coherence tomographic image enhanced using the wavelet transform technique, (OCT-WT), Hiding Data Using Efficient Combination of RSA Cryptography, and Compression Steganography Techniques, (RSA-DWT), A technique for digital steganography using chaotic maps, (LSB-PVD), A cycling chaos-based cryptic-free algorithm for image steganography, (LSB-RGB). Table 4 shows the comparison of the results. The results show that the pre-stego-image of the proposed method achieved similar performance to the other methods.

Table 4. Comparison of proposed pre-stego-image and peer studies average PSNR values.

Algorithms	Average PSNR Values (dB)
Proposed 256x256	39,955
Proposed 512x512	43,230
PAC (Sharma and Batra 2020)	38,175
BWT-RLE (Jeromel and Zalik 2020)	25,331
OCT-WT (Dehshiri et al. 2021)	37,781
RSA-DWT (Wahab et al. 2021)	40,310
LSB-PVD (Anees et al. 2014)	37,380
LSB-RGB (Aziz et al. 2015)	40,400

The stego-images PSNR obtained using the OPA process and without OPA process are given in Table 5.

Table 5. Comparison of proposed Pre-OPAP and Post-OPAP average PSNR values.

Hidden Message Size	Pre-OPAP (dB)			Post-OPAP (dB)		
	1 KB	2 KB	3 KB	1 KB	2 KB	3 KB
Lena	41,0	38,4	37,0	41,9	40,10	38,9
256x256	23	07	64	26	25	67
Lena	43,6	42,8	42,1	44,0	43,47	42,9
512x512	36	12	16	75	2	20
Barbara	41,5	38,9	37,5	42,4	40,61	39,4
256x256	12	15	99	19	2	82

Barbara	44,4	43,6	43,0	44,9	44,34	43,8
512x512	98	89	18	28	9	26
Pepper	39,4	36,8	35,5	40,3	38,55	37,4
256x256	67	54	38	55	6	46
Pepper	42,0	41,2	40,5	42,4	41,88	41,3
512x512	62	58	65	80	2	48
Camera man	41,9	39,2	37,8	42,7	40,89	39,7
256x256	11	17	52	75	3	35
Camera man	44,7	43,8	43,1	45,2	44,57	43,9
512x512	68	86	50	23	1	74
F16	44,0	41,3	39,9	44,9	43,06	41,9
256x256	37	61	98	05	8	18
F16	46,8	45,9	45,2	47,2	46,66	46,0
512x512	34	81	74	95	0	98
Baboon	43,1	40,5	39,1	43,9	42,18	41,0
256x256	09	02	71	92	9	72
Baboon	42,2	41,4	40,8	42,6	42,11	41,6
512x512	44	93	64	53	6	38

Table 5 compares PNSR values with and without OPAP. As it can be seen in the table, use of OPAP introduces significant improvement.

Table 6 shows the comparison results of the OPAP method against similar studies including Adaptive LSB substitution Steganography technique based on PVD, (ALSB-PVD), Steganographic Technique Based on Minimum Deviation of Fidelity, (ST MDF), Authentication/Secret Message Transformation Through Wavelet Transform based Subband Image Coding, (WTSIC), All Frequency Band DWT-SVD Robust Watermarking Technique for Color Images in YUV Color Space, (DWT-SVD), A Steganographic Scheme for Colour Image Authentication (SSCIA), A DWT based Perfect Secure and High Capacity Image Steganography method (HAAR-DWT), Design of an Efficient Steganography Model using Lifting based DWT and Modified-LSB Method on FPGA, (DWT-MLSB), Adaptive Algorithm in Image Reconstruction Based on Information Geometry, (IG-WLARS), A Steganographic Method Combining LSB Substitution and PVD in a Block, (CLSB-PVD), PAC, BWT-RLE, OCT-WT, RSA-DWT, LSB-PVD, and LSB-RGB.

Table 6. Comparison of proposed algorithm and peer studies average PSNR values.

Algorithms	Average PSNR Values (dB)
Proposed algorithm 256x256	41,362
Proposed algorithm 512x512	43,861
Proposed algorithm average	42,611
PAC	38,175
BWT-RLE	25,331
OCT-WT	37,781
RSA-DWT	40,310

LSB-PVD	37,380
LSB-RGB	40,400
ALSB-PVD	32.633
STMDF	39,600
WTSIC	42,400
DWT-SVD	36,600
SSCIA	33,200
HAAR-DWT	25,261
DWT-MLSB	29,058
IG-WLARS	30.138
CLSB-PVD	38.330

The result shows that the proposed method PSNR values were consistent against all the images used in the study. While the peer methods PSNR values varied considerably against the images used in individual peer studies. The average PSNR value of the proposed method is higher than the values achieved in the peer studies. Keep in mind that no key exchange will occur in the proposed method, resulting in added security regarding key exchange issues required by the other methods.

4. Conclusions

In this study, the sub bands of a cover image are extracted using the DHWT technique. The LSB algorithm is utilized to hide every single bit of the data in the least significant bits of the LL band of the cover image. The inverse DHWT algorithm converts the LSB output to the pre-stego-image. The results show that pre-stego-image results are comparable with or better than similar methods. The application of OPAP to the pre-stego-image performed well, while the other techniques gave an average PSNR value of 42,611dB.

The use of the OTP encryption algorithm adds a layer of security to the hidden data. The encryption key and its size is not shared. Instead, a key pool is maintained at both sides (Sender and Receiver), and the indicators used to reconstruct the key are inserted into the encrypted message. The key pool size plays a significant role in the actual security and integrity of the key. In this study, the pool size is 4 GB, which means it is 10 thousand times bigger than the highest text message, indicating that combining pool size with the randomness of the key starting point will guarantee no key repetition.

From the results, it can be said that the choice of the cover image plays a major role in the success of any stenographic method.

It can be concluded that the proposed method introduces a higher level of security as the method does not require any form of key exchange between parties. The key generation process is very fast as it depends only on generating as a key starting point, which is much faster than generating whole keys. Finally, it can be seen that the combined high security with the efficient stenographic method used outperforms all other peer studies.

5. References

- Al-Ashwal, A.Y., Al-Mawgani, A.H.M. and Al-Arashi, W.H., 2015. An Image Steganography Algorithm for Hiding Data Based on HDWT, LZW and OPAP. *Journal of Science & Technology*, **20**(1), 10-22.
- Amirtharajan, R., Adharsh, D., Vignesh, V. and Balaguru, R.J.B., 2010. PVD Blend with Pixel Indicator - OPAP Composite for High Fidelity Steganography. *International Journal of Computer Applications*, **7**(9), 31-37.
- Arica, N. and Kurtuldu, Ö., 2009. Image steganography by wavelet matching. *Journal of Electroning Imaging*, **18**(3), 033013-1 - 033013-9.
- Bendjillali, R.I., Moh, B., Khaled, M. and Abdelmalik, T.A., 2019. Improved Facial Expression Recognition Based on DWT Feature for Deep CNN. *Electronics*, **8**(3), 1-16.
- Benedict, A.G., 2019. Improved File Security System Using Multiple Image Steganography. *International Conference on Data Science and Communication (IconDSC)*, 01-02 March, 2019, 1-5, Bangalore-India.
- Boakye-Boateng, K. and Lashkari, A.H., 2019. Securing GOOSE: The Return of One-Time Pads. *International Carnahan Conference on Security Technology (ICCST)*, 01-03 October, 2019, 1-8, Chennai-India.
- Boakye-Boateng, K., Kuada, E., Antwi-Boasiako, E. and Djaba, E., 2019. Encryption Protocol for Resource-Constrained Devices in Fog-Based IoT Using One-Time Pads. in *IEEE Internet of Things Journal*, **6**(2), 3925-3933.

- Darbani, A., AlyanNezhadi, M.M. and Forghani, M., 2019. A New Steganography Method for Embedding Message in JPEG Images. *5th Conference on Knowledge-Based Engineering and Innovation (KBEI)*, 28 February - 01 March, 2019, 617-621, Tehran-Iran.
- Deng, J., Tang, M., Wang, Y. and Wang, Z., 2019. LSB Color Image Embedding Steganography Based on Cyclic Chaos. *IEEE 5th International Conference on Computer and Communications (ICCC)*, 06-09 December, 2019, 1798-1802, Chengdu-China.
- Emad, E., Safey, A., Refaat, A., Osama, Z., Sayed, E. and Mohamed, E., 2017. A secure image steganography algorithm based on least significant bit and integer wavelet transform. *in Journal of Systems Engineering and Electronics*, **29**(3), 639-649.
- Gebremichael, T., Jennehag, U. and Gidlund, M., 2019. Lightweight IoT Group Key Establishment Scheme from the One Time Pad. *7th IEEE International Conference on Mobile Cloud Computing, Services, and Engineering (MobileCloud)*, 04-09 April, 2019, 101-106, Newark-USA.
- Giridhar, M. and Mandal, S., 2019. Secure and Robust Image Steganography Using a Reference Image as Key. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, **8**(7), 2828-2839.
- Hassaballah, M., Hameed, M.A., Awad, A.I. and Muhammad, K., 2021. A Novel Image Steganography Method for Industrial Internet of Things Security. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, **17**(11), 7743-7751.
- Huang, C.W., Chou, C., Chiu, Y.C. and Chang, C.Y., 2018. Embedded FPGA Design for Optimal Pixel Adjustment Process of Image Steganography. *Mathematical Problems in Engineering*, **2018**, 1-8.
- Jasril, J., Marzuki, I. and Rahmat, F., 2012. Modification four bits of uncompressed steganography using least significant bit (LSB) method. *International Conference on Advanced Computer Science and Information Systems (ICACSIS)*, 01-02 December, 2012, 287-292, Depok-Indonesia.
- Kapila, B. and Thind, T., 2021. Review and analysis of data security using image steganography. *2nd International Conference on Computation, Automation and Knowledge Management (ICCAKM)*, 19-21 January, 2021, 227-231, Dubai-United Arab Emirates.
- Kim, J.T., Kim, S. and Kim, K., 2019. A Study on Improved JPEG Steganography Algorithm to Prevent Steganalysis. *International Conference on Information and Communication Technology Convergence (ICTC)*, 16-18 October, 2019, 960-963, Jeju-Korea.
- Kumar, D. 2019. Hiding Text in Color Image Using YCbCr Color Model: An Image Steganography approach. *International Conference on Issues and Challenges in Intelligent Computing Techniques (ICICT)*, 27-28 September, 2019, 1-5, Ghaziabad-India.
- Li, G., Zhang, Z., Zhang, J. and Hu, A., 2021. Encrypting Wireless Communications on the Fly Using One-Time Pad and Key Generation. *IEEE Internet of Things Journal*, **8**(1), 357-369.
- Maji, G., Mandal, S., Debnanth, N.C. and Sen, S., 2019. Pixel Value Difference Based Image Steganography with One Time Pad Encryption. *IEEE 17th International Conference on Industrial Informatics (INDIN)*, 22-25 July, 2019, 1358-1363, Helsinki-Finland.
- Mandal, B., Pradhan, A. and Swain, G., 2019. Adaptive LSB substitution Steganography technique based on PVD. *3rd International Conference on Trends in Electronics and Informatics (ICOEI)*, 23-25 April, 2019, 459-464, Tirunelveli-India.
- Manohar, N. and Kumar, P.V., 2020. Data Encryption & Decryption Using Steganography. *4th International Conference on Intelligent Computing and Control Systems (ICICCS)*, 13-15 May, 2020, 697-702, Madurai-India.
- Menon, N. and Vaithyanathan, V., 2018. Triple Layer Data Hiding Mechanism using Cryptography and Steganography. *3rd IEEE International Conference on Recent Trends in Electronics, Information & Communication Technology (RTEICT)*, 18-19 May, 2018, 407-410, Bangalore-India.
- Mshir, S. and Varol, A., 2019. A New Model for Creating Layer Planes Using Steganography for Text Hiding. *7th International Symposium on Digital Forensics and Security (ISDFS)*, 10-12 June, 2019, 1-5, Barcelos-Portugal.

- Nithya, R., Nehru, C. and Balasubramaniam, T., 2014. Optimal Pixel Adjustment Based Reversible Steganography. *International Journal of Innovative Technology and Research*, **2**(3), 963-966.
- Omar, B., Loai, T., Moad, M. and Mohammed, B., 2013. A More Secure Image Hiding Scheme Using Pixel Adjustment and Genetic Algorithm. *International Journal of Information Security and Privacy*, **7**, 1-15.
- Pandey, J., Joshi, K., Jangra, M. and Sain, M., 2019. Pixel Indicator Steganography Technique with Enhanced Capacity for RGB Images. *International Conference on Intelligent Computing and Control Systems (ICCS)*, 15-17 May, 2019, 738-743, Madurai-India.
- Ravichandran, D., Nimmatoori, R. and Ahamad, M.G., 2016. Mathematical Representations of 1D, 2D and 3D Wavelet Transform for Image Coding. *International Journal on Advanced Computer Theory and Engineering*, **5**(3), 20-27.
- Saad, A.H.S., Mohamed, M.S. and Hafez, E.H., 2021. Coverless Image Steganography Based on Optical Mark Recognition and Machine Learning. *IEEE Access*, **9**, 16522-16531.
- Sakk, E. and Wang, S.P., 2021. Code Structures for Quantum Encryption and Decryption. *IEEE 5th International Conference on Cryptography, Security and Privacy (CSP)*, 8-10 January, 2021, 7-11, Zhuhai-China.
- Setiadi, B.R.I.M., Rachmawanto, E.H. and Sari, C.A., 2017. Secure Image Steganography Algorithm Based on DCT with OTP Encryption. *Journal of Applied Intelligent System*, **2**(1), 1-11.
- Shukla, R., Prakash, H.O., Bhushan, R.P., Venkataraman, S. and Varadan, G., 2013. Sampurna Suraksha: Unconditionally Secure and Authenticated One Time Pad Cryptosystem. *International Conference on Machine Intelligence and Research Advancement*, 21-23 December, 2013, 174-178, Katra-India.
- Sönmez, F., Takaoğlu, F. and Kaynar, O., 2018. Ideal Steganography Scenario: Calculation of Capacities of Carrier Images. OPA Method in Frequency-Based Steganography, *ACTA INFOLOGICA*, **2**(1), 12-21.
- Takaoğlu, F. and Takaoğlu, M., 2019. Printer Steganography, Yellow Dot Analysis - A Mini Survey. *ArtGRID - Journal of Architecture Engineering and Fine Arts*, **1**, 25-35.
- Takaoğlu, F. and Takaoğlu, M., 2020a. Today's Validity of Printer Steganography and Yellow Dot Analysis. *e-Journal of New Media*, **4**, 176-184.
- Takaoğlu, F. and Takaoğlu, M., 2020b. DCT ve DWT Teknikleriyle Görüntü ve Metin Verilerini Gizleme. *Istanbul Aydın University Journal*, **12**, 189-200.
- Tobin, P., Tobin, L., Blanquer, R.G., McKeever, M. and Blackledge, J., 2017. One-to-cloud one-time pad data encryption: Introducing virtual prototyping with PSpice. *28th Irish Signals and Systems Conference (ISSC)*, 20-21 June, 2017, 1-6, Killarney-Ireland.
- Varthakavi, S.S., Mohan, P., Gupta, A. and Anurag, M., 2020. A Steganographic Analysis using Batch Steganography. *IEEE International Conference for Innovation in Technology (INOCON)*, 06-08 November, 2020, 1-5, Bangluru-India.
- Wahab, O.F.A., Khalaf, A.A.M., Hussein, A.I. and Hamed, H.F.A., 2021. Hiding Data Using Efficient Combination of RSA Cryptography, and Compression Steganography Techniques. *IEEE Access*, **9**, 31805-31815.
- Xie, G., Ren, J., Marshall, S., Zhao, H. and Li, H., 2021. A New Cost Function for Spatial Image Steganography Based on 2D-SSA and WMF. *IEEE Access*, **9**, 30604-30614.

Araştırma Makalesi / Research Article

Görüntü İşleme Algoritmalarına Dayalı Olarak Manyetik Parçacık Test Görüntülerinde Kusur Tespitinin Araştırılması**Volkan SÖZERİ¹, Orhan KESKİN², Coşkun HARMANŞAH^{3*}, İlkyay KOZAK⁴, Esmâ Nur KİBAR⁵**^{1,3} Ege Üniversitesi, Ege Meslek Yüksekokulu, Bilgisayar Programcılığı Programı, İzmir.² Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, İzmir.⁴ Politeknik Elektronik, İzmir.⁵ İzmir Demokrasi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, İzmir.e-posta ¹:volkan.sozeri@ege.edu.tre-posta ²:orhankeskin175@gmail.comSorumlu yazar e-posta ³:coskun.harmansah@ege.edu.tre-posta ⁴:ikozak@politeknik.come-posta ⁵:kibar.esmanur@gmail.comORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8454-9388>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2136-8421>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4946-8344>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3988-4109>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2766-0012>

Geliş Tarihi: 12.09.2022

Kabul Tarihi: 26.01.2023

Öz

Otomotiv, havacılık ve savunma sanayi sektörleri başta olmak üzere birçok sektörde kullanılan kritik parçaların hata tespitleri tahribatsız muayene testleri ile yapılmaktadır. Tahribatsız Muayene (TM) yöntemleri ile kritik parçaların maksimum güvenilirliği ve kalitesi, hızlı ve uygun maliyetli bir şekilde elde edilir. Manyetik parçacık testi (MT), ferromanyetik malzemelerdeki yüzey ve yüzey altı çatlaklarını tespit etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, üretim aşamasında ve hizmetin bir noktasında tüm kritik çelik parçaların denetlendiği endüstriyel uygulamalarda da önemli bir kullanıma sahiptir. Bu çalışmada, operatöre MT deneyleri ile alınan görüntülerdeki kusurları belirlemede yardımcı olmak için seçilen görüntü işleme algoritmaları ile sistematik bir yaklaşım önerilmiştir. MT (Manyetik Parçacık Testi) deneyleri ile alınan görüntüler yazılıma aktarılmış ve önerilen yöntemlerle analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçların referans test bloğundaki yapay kusurlarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalar, önerilen yöntemin operatöre çatlakların yorumlanmasında önemli katkılar sağlayabileceğini göstermiştir. M2GLD algoritması referans bloktaki 6 kusurun tamamını, K Ortalama Kümeleme algoritması ise 5'ini tespit edebilmiştir.

Anahtar kelimeler

Tahribatsız Muayene;
Manyetik Parçacık
Testi; Görüntü İşleme
Algoritmaları; Çatlak
Tespiti

Investigation of Crack Detection in Magnetic Particle Testing Images Based on Image Process Algorithms**Abstract**

Flaw detection of critical parts used in many sectors, especially in the automotive, aerospace and defense industry sectors, is made by Nondestructive Testing (NDT) techniques. Maximum reliability and quality of critical parts are achieved quickly and cost-effectively with NDT methods. Magnetic Particle Inspection (MPI) is widely used to detect surface and subsurface cracks in ferromagnetic materials. It also has important use in industrial applications where all critical steel parts are inspected during the production phase and at some point in service. In this study, a systematic approach is proposed with selected image processing algorithms to assist the operator in identifying defects in images taken by MPI experiments. Images taken with MPI experiments were transferred to the software and analyzed with the suggested methods. It was observed that the obtained results were compatible with the artifacts in the reference test block. Experimental studies have shown that the proposed method can provide important contributions to the operator in the interpretation of cracks. The M2GLD algorithm was able to detect all 6 defects in the reference block, while the K Mean Clustering algorithm was able to detect 5 of them.

Keywords

Nondestructive
Testing; Magnetic
Particle Testing; Image
Processing Algorithm;
Crack Detection

1. Giriş

Otomotiv, havacılık ve savunma sanayi sektörleri başta olmak üzere endüstriyel alanlarda kullanılan tüm kritik parçalar standartlara uygun olarak hata tespitleri yapılmaktadır. Tahribatsız Muayene (TM) teknikleri kritik parçaların maksimum güvenilirliğinin sağlanması için üretimin farklı aşamalarında, parçaya bir hasar vermeden test edilmesinde kullanılmaktadır. Endüstride yaygın olarak kullanılan TM teknikleri; Görsel Yöntemler ile Muayene, Sıvı Penetrant Testi (PT), Manyetik Parçacık Testi (MT), Eddy Akımı ile Muayene, Ultrasonik Test (UT) ve Radyografik Test (RT) yöntemleridir (Shull 2001). Diğer taraftan, üretimde yüksek kalite için tahribatsız muayene yöntemleri kalite kontrol sistemlerinin bir parçası haline gelmiştir. Tahribatsız muayene teknikleri içerisinde PT, MT ve RT yöntemlerinde malzeme ve parçalardaki hataların belirlenmesinde görüntü analizi oldukça önemlidir.

Endüstride tasarım, üretim ve servis aşamalarında farklı tahribatsız muayene teknikleri kullanılarak yapılan testler sonucunda elde edilen görüntüler değerlendirilerek parçaların hata tespitleri yapılmaktadır. Luo vd. (2014), otomobil krank millerindeki kusurların tespitinde bir CCD (Charged Coupling Devices) kamera, mikroişlemcili kontrol ünitesi ve bilgisayardan oluşan bir sistem önermişlerdir. Bu sistemde kamera ile alınan görüntüler median ve ortalama filtrelerinden geçirilerek yumuşatılmıştır. Yumuşatılmış görüntülere gradyant işlemi uygulanıp gri tonlamalı dönüşüm algoritması kullanılmıştır. Kusurların bölütlenme işlemi Canny algoritması ile gerçekleştirip bölütlenen kusurlar etiketlenmiştir.

Manyetik parçacık testi, yüksek mıknatıslanma özelliğine sahip malzemelerin yüzey veya yüzeye yakın kısımlarında oluşan süreksizliklerin belirlenmesinde hızlı, uygulaması kolay ve ekonomik bir tahribatsız muayene yöntemidir (Shull 2001). Geleneksel MT işleminde malzemedeki kusurlar, testi yapan operatörler tarafından manuel olarak tespit edilmekte ve test sırasında görüntüler

alınmaktadır. Bu yöntem doğal olarak kusur tespitlerinde operatörün performansına bağlı olarak hatalı değerlendirmelere neden olabilmektedir. Operatörün görsel yeteneği; hem manyetik parçacık testlerinde hem de sıvı penetrant testlerinde malzeme yüzeyindeki herhangi bir kusuru tespit etmek için kritik öneme sahiptir. Bundan dolayı, operatörlerin muayene görevlerini etkin ve doğru bir şekilde yerine getirebilmeleri için görme keskinliklerinin belirli bir standardı karşılaması gerekir (Luk *et al.* 2007, Mohan and Poobal 2017, Li *et al.* 2020).

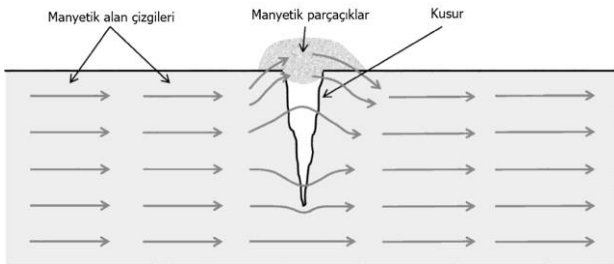
Bu çalışmada, MT uygulamalarında elde edilen görüntülerdeki kusurların tespit edilmesinde operatör hatalarını en aza indirmek amacıyla seçilen görüntü işleme algoritmalarının kullanıldığı bir sistem yaklaşımı önerilmektedir. Literatürde, tahribatsız muayene tekniği olan MT uygulamaları ile kusurların tespit edilmesini kolaylaştırmak ve insan kaynaklı hataları en aza indirmek amacıyla çeşitli görüntü işleme algoritmalarının kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır. Bu konuda yapılan bir çalışmada Ye vd. (2021), geleneksel MT cihazlarına kusurları otomatik tespit edebilen bir sistem kurmuşlardır. Geliştirdikleri sistemde, malzeme üzerindeki kusurları morötesi ışık altında açığa çıkan farklı tonlardaki renkleri bölütleyen bir dizi görüntü işleme algoritması kullanılmıştır. İşlem sonucunda elde edilen görüntüye ait özellikler sinir ağına verilmiş ve girdi ile çıktı arasındaki korelasyonu hesaplayan regresyon değerini 0.17 olarak elde etmişlerdir.

Tout vd. (2021) yaptığı bir çalışmada, kusurları tespit etmek için geleneksel görüntü işleme algoritmalarından ziyade günümüzde daha popüler olan evrişimli sinir ağlarını (ESA) kullanmışlardır. Bu model yaklaşık 50000 görüntü ile eğitilmiş olup yaklaşık olarak %99 doğruluk oranına sahiptir. Ma vd. (2016) yarı-otomatik floresans manyetik parçacık test sistemine, bilgisayar kontrollü bir görüntü işleme sistemi eklemişlerdir. Bu çalışma sonucunda çatlakların tespiti ve gösterimi için bir algoritma geliştirmişlerdir. Çatlak tespit algoritması,

morfolojik top-hat, eşikleme, gauss blur; bölütleme için morfolojik rekonstrüksiyon; kusur tanıma için çeşitli şekil ve renk özelliklerini kullanan çok ölçekli bir yapıdadır. Çalışmada elde edilen sonuçlar tasarladıkları görüntüleme sistemi ve algoritmanın çatlakları tespitinde başarılı olduğunu göstermiştir.

2. Manyetik Parçacık Testi

Manyetik parçacık testi, ferromanyetik bir malzemedeki yüzey ve yüzeye yakın süreksizlikleri tespit etmek için malzemeye doğrudan veya dolaylı olarak manyetik özellik kazandırılması işlemidir (Şekil 1). Test edilecek malzemenin mıknatıslanmasının ardından manyetik sıvı ile yıkanarak ultraviyole (UV) ışık altında kontrol işlemi yapılmaktadır. Bu aşamada, test edilen malzemede yüzey ve yüzey altı kusurları mevcut ise manyetik parçacıklar (floresanlı demir tozları) UV ışık altında yüksek kontrastlı olarak görüntülenecektir. Bu testler sırasında görülen süreksizlikler standart veya şartnamelere bağlı olarak operatör tarafından değerlendirilmektedir. Bu yöntemin değerlendirmesindeki kısıtlardan biri, işlem sonucunun kesinliği operatörün deneyim ve bilgisine bağlı olmasıdır.



Şekil 1. Manyetik parçacık testinin malzeme yüzeyindeki süreksizlik tespitini gösteren model [Tout et al 2021]

3. Görüntü İşleme Algoritmaları

Literatürde, parçalardaki kusurların görüntü işleme algoritmaları ile tespit edilmesine yönelik çalışmalarda araştırmacılar gri renk formatında görüntüleri kullanmışlardır. Elde edilen görüntü üzerindeki görüntüleri azaltmak için medyan filtre ve benzeri filtreleri uygulamışlardır (Luo et al. 2014, Anzhong et al. 2020). Ayrıca (Luo et al. 2008, Anzhong et al. 2020), görüntünün kontrastını

arttırmak için görüntüyü histogram eşitleme işleminden geçirmişlerdir. Bununla birlikte Anzhong vd. (2020), eşit olmayan aydınlatma koşullarını dengelemek için gama düzeltme tabanlı bir aydınlatma algoritması kullanmışlardır.

Hoang (2018) tarafından yürütülen bir çalışmada, ön işleme için Min-Max Gri Düzey Ayrımcılığı (M2GLD) isimli bir gri yoğunluk ayarlama yöntemi önerilmiştir. Önerilen bu yöntemle kusurların doğru tespit oranının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca kusurun tespiti için Otsu eşikleme yöntemi kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

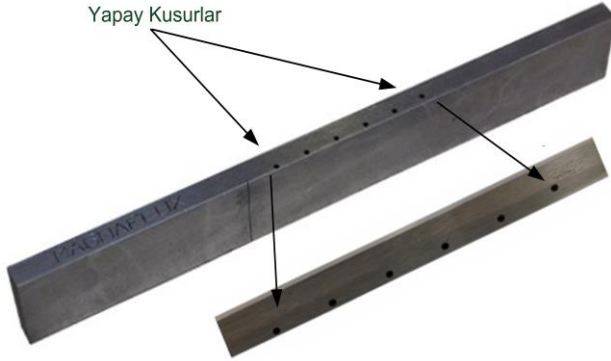
Liu ve Danczyk (2009), kaldırım görüntülerindeki çatlakları tespit etmek için belirli bir yönde belirli bir frekansa sahip içeriğin varlığını belirlemek amacıyla bir bölgedeki dokuyu doğrusal bir filtre olan Gabor filtresi kullanarak analiz etmişlerdir. Bu yöntemin karmaşık ve zengin yüzey dokusuna sahip malzemelerin çatlaklarını tespit etmede etkili olduğu görülmüştür.

Ayrıca Çelik (2020) demiryolu raylarının yapısında sık karşılaşılan kusurların tespit edilmesine yönelik yaptığı çalışmada görüntü işlemede yatay-yatay ve yatay-dikey algoritmalarını önermiştir. Önerdiği bu algoritmalarından yatay-dikey algoritması, %87.81 oranıyla ray temas bölgesini tespit etmiş ve sütun ortalama eşitleme yöntemiyle ray yüzeyindeki kusurlu alanların bulunabileceğini göstermiştir.

4. Yöntem

Tahribatsız muayenede manyetik parçacık testlerinde kalibrasyon amacıyla farklı geometrilerde çeşitli yapay kusurların bulunduğu referans blokları kullanılmaktadır. Böylece, MT uygulamalarında test parametrelerinin standartlara uygunluğunu kontrol edilmektedir. Şekil 2'de referans blok üzerinde çeşitli derinliklerde oluşturulmuş yapay kusurlar gösterilmektedir. Bu çalışma, manyetik parçacık testlerinde alınan görüntülerin sayısal ortama aktarılması ve sonrasında kusur tespiti amacıyla seçilen görüntü işleme teknik ve yöntemlerinin kullanıldığı bir görüntü işleme ve analizi yaklaşımı önermektedir.

Çalışmamız sırasında bloğun yüzeyinde yer alan kusurların görüntüleri alınmıştır ve seçilen görüntü işleme algoritmaları kullanılarak testler yapılmıştır.



Şekil 2. Referans Test Bloğu.

Tablo 1’de, referans bloğunun boyutları, blok üzerinde yer alan enine ve boyuna olacak şekilde oluşturulmuş tüm yapay kusurlara ait özellikler listelenmiştir.

Çizelge 1. Test bloğunun özellikleri. (Int Kyn. 1)

Boyut (inç)	10.0 x 1.25 x 0.375
Yüzey Kusurları (Boy x Genişlik x Derinlik)	
Üst (inç)	Boyuna (2.0 x 0.005 x 0.040) Enine (0.063 x 0.005 x 0.020)
Alt (inç)	Boyuna (0.062 x 0.005 x 0.020) Enine (1.25 x 0.005 x 0.020)
Yüzeyaltı Kusurları	
Enine (inç)	0.064 (çap) x 0.75 (delik derinliği)
	1. 0.051 (yüzeyden)
	2. 0.061 (yüzeyden)
	3. 0.071 (yüzeyden)
	4. 0.081 (yüzeyden)
	5. 0.091 (yüzeyden)
6. 0.131 (yüzeyden)	
Boyuna (inç)	0.064 (çap) x 1.75 (delik derinliği) 0.093 (yüzeyden)

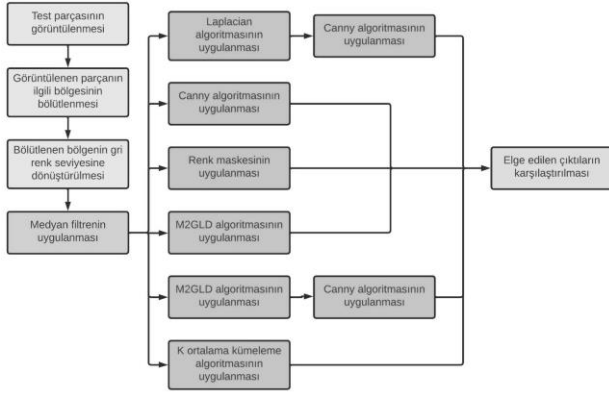
Bu çalışmada; kusurların tespitine yönelik önerilen bir iş akışı içerisinde ve temel görüntü işleme teknikleri ile tespit edilen kusurlar, referans test bloğu üzerindeki yapay kusurlarla karşılaştırılmıştır. Uygulama aşamasında, referans bloğu mıknatıslandıktan sonra manyetik sıvı ile yıkanmış ve bu işlem sırasında UV ışık altında görüntü alınmıştır (Şekil 3). Test sırasında alınan görüntü kaydedilerek bilgisayar ortamına aktarılmıştır.



Şekil 3. Manyetik sıvı ile yıkanan referans bloğunun UV ışık altındaki görüntüsü.

MT işlemi sırasında alınan görüntü üzerinde, kusurların tespitine yönelik bir iş akışı içerisinde farklı görüntü işleme algoritmaları test edilmiştir (Şekil 4). Bu işlemler, Python programlama dilinin 3.9. versiyonunda gerçekleştirilmiş olup görüntü işleme algoritmalarını kullanmak için açık kaynak kodlu OpenCV (Open Source Computer Vision, Int Kyn. 2), matrisel işlemleri gerçekleştirebilmek için Numpy ve uygulanan algoritmaların sonuçlarını görüntülemek için Matplotlib kütüphaneleri kullanılmıştır. OpenCV, temel ve ileri görüntü işleme algoritmalarını içeren verimliliği yüksek ve gerçek zamanlı uygulamalar için tasarlanmış platformdur. Ayrıca bu platform istatistiksel sınıflandırma, video ve görüntüler için IO işlemleri ve temel veri yapılarını içeren bileşenlerden oluşmaktadır (Bradski and Kaehler 2008).

Test görüntülerinin sayısal ortama aktarılmasından sonra işlem yapılacak bölge seçilmiştir ve ardından görüntü gri renk formatına dönüştürülmüştür. Bu işlem sonrasında görüntü üzerindeki gürültüleri temizlemek amacıyla medyan filtresi 5x5 matris şeklinde uygulanmıştır.

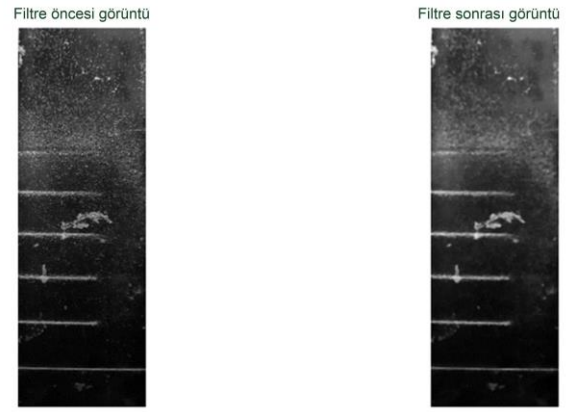


Şekil 4. Çalışma iş akışı ve kullanılan görüntü işleme yöntemleri.

Medyan filtresi (5x5) uygulandıktan sonra görüntü üzerinde altı farklı yaklaşım test edilmiş olup ilk yaklaşım olarak Laplacian ve Canny algoritmaları uygulanmıştır. İkinci yaklaşım, sadece Canny algoritması kullanılmasıdır. Diğer bir yaklaşım ise referans bloğu yüzeyindeki kusurların kontrastının arka plandan yüksek olması dolayısıyla filtrelenmiş görüntüye renk maskesi uygulanmasıdır. Çalışmamızda, kullandığımız başka bir yaklaşım ise Hoang (2018) tarafından önerilen M2GLD algoritmasıdır. Görüntülere hem M2GLD algoritması hem de bu algoritma ile birlikte Canny algoritması uygulanmıştır. Çalışmamızda kullanılan son yaklaşım ise K Ortalama Kümeleme algoritması uygulanarak kusurların bölütlenmesidir. K Ortalama Kümeleme algoritmaları farklı alanlarda görüntü bölütleme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu algoritma ile aynı türden nesnelere özelliklerine göre, benzer kümeler ayrılmaktadırlar. Böylece görüntü işleme sırasında özellikleri belirlenmiş olan nesnelere, benzerlik oranlarına göre farklı sınıflarda kümelenebilmektedirler (Rakesh and Ravi 2012, Eksi and Cakiroglu 2012). Elde edilen küme içindeki verilerin benzerliklerinin maksimum, kümeler arasındaki benzerliklerin ise minimum olması hedeflenmektedir.

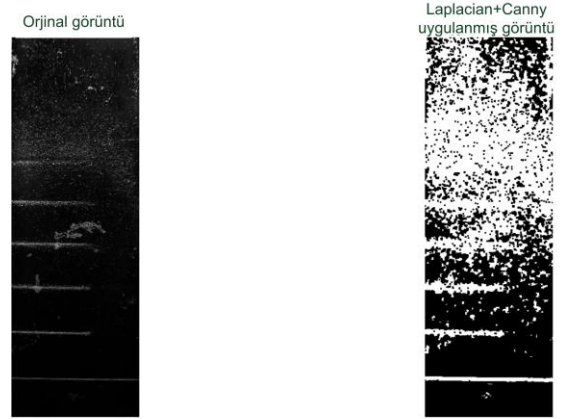
5. Sonuç

Gri renk formatına dönüştürülen referans bloğunun görüntüsüne 5x5'lik matris şeklinde uygulanan medyan filtresinin çıktısı Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Görüntüye medyan filtre uygulanmadan önceki durum (sol), Görüntüye medyan filtre uygulandıktan sonraki durum (sağ).

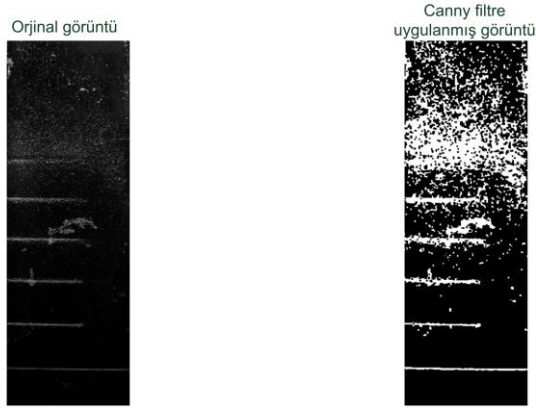
Çalışmamızda kullanılan yaklaşımlardan ilki olan Laplacian ve Canny algoritmalarının ürettiği sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Görüntüye Laplacian ve Canny algoritmalarının uygulanmasının ardından oluşan sonuç.

Laplacian ve Canny algoritmaları test bloğu üzerinde yer alan 6 kusurun yalnızca 2 tanesini tespit edebilmiştir. Diğer kusurlar net bir şekilde belirlenememiştir. Tespit edilen kusurlar gürültülüdür.

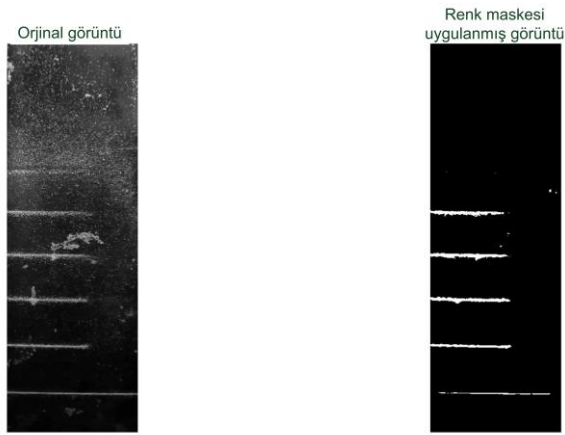
İkinci yaklaşım olarak sadece Canny algoritmasının uygulanması test edilmiştir. Canny algoritması kullanılarak elde edilen görüntü Şekil 7'de gösterilmektedir.



Şekil 7. Görüntüye sadece Canny algoritmasının uygulanmasının ardından oluşan sonuç.

Görüntüye sadece Canny algoritması uygulanması sonucu 6 kusurdan 5 tanesi tespit edilmiştir. Yüzeyden 0.131 inç derinlikteki kusur tespit edilememiştir. Tespit edilen kusurlar Laplacian ve Canny algoritmalarının birlikte uygulandığı duruma göre daha net olmakla beraber bir miktar gürültü içermektedir.

Bu aşamada uygulanan diğer bir yaklaşım ise renk maskesinin kullanılmasıdır. Şekil 8'de renk maskesi uygulanması sonucu elde edilen görüntü verilmiştir.

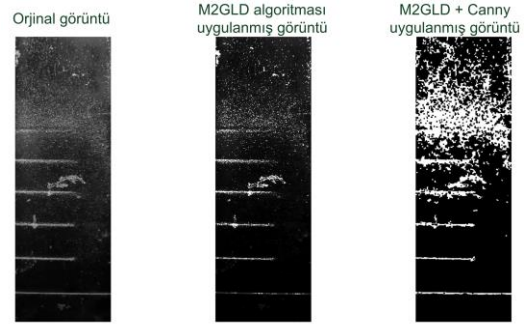


Şekil 8. Görüntüye renk maskesinin uygulanmasının ardından ortaya çıkan sonuç.

Renk maskesi uygulanmasının ardından ortaya çıkan sonuca göre 6 kusurdan 5 tanesi, net ve gürültüsüz olarak tespit edilebilmiştir. En derin kusur ise tespit edilememiştir.

Çalışmamızda önerilen başka bir yaklaşım ise olan M2GLD algoritmasıdır. Şekil 9'da ilk olarak M2GLD algoritmasının uygulanması ve sonrasında Canny

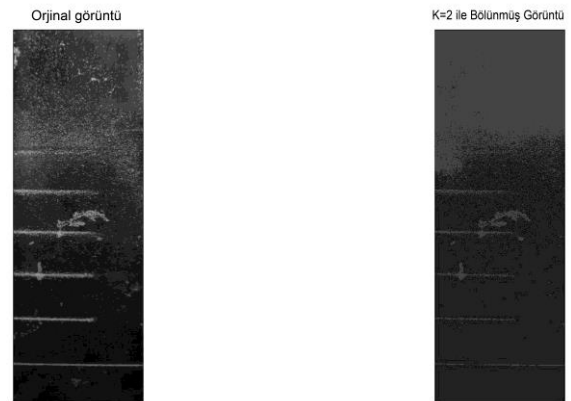
algoritmasının kullanılması ile elde edilen görüntü verilmiştir.



Şekil 9. Görüntüye M2GLD algoritmasının ve M2GLD uygulanan görüntüye Canny algoritmasının uygulanması sonucu ortaya çıkan sonuçlar.

M2GLD algoritması, 6 kusurdan 6 tanesini tespit edebilmesine rağmen yüzeye en yakın olan kusur (0.051 inç) ve en derindeki kusur (0.131 inç) net bir şekilde tespit edilememiştir. Tespit işleminde başarılı olmasına rağmen gürültülü olan çıktıları Canny algoritması uygulanması sonucu en yakındaki kusur daha net tespit edilirken en uzaktaki kusur tespit edilememiştir.

Önerilen son yaklaşım ise K Ortalama Kümeleme algoritmasının kullanılmasıdır. Şekil 10'da referans bloğuna K Ortalama Kümeleme algoritması uygulanması sonucu elde edilen görüntü verilmiştir.



Şekil 10. Görüntüye K Ortalama Kümeleme algoritmasının uygulanması sonucu ortaya çıkan sonuç.

K Ortalama Kümeleme algoritması uygulanmasının sonucu olarak 6 kusurdan 5'i tespit edilmiştir. Yüzeyden en uzak kusur tespit edilememiştir. Uygulanan bu algoritma, kusurları daha net bir

şekilde tespit etmiştir. Ancak bazı gürültüleri ve istenmeyen bölgeleri de tespit etmiştir.

Çalışmamızdaki tüm sonuçlar özetlenirse, M2GLD algoritması test bloğunda yer alan tüm kusurlar tespit etmeyi başarmıştır. Laplacian ve Canny algoritmaları birlikte uygulandığında sadece 2 kusur tespit edilebilmiştir. Diğer algoritmalar ise 5 kusuru tespit edebilmişlerdir. Tablo 2’de uygulanan algoritmaların tespit oranları verilmiştir.

Çizelge 2. Görüntülere uygulanan algoritmaların tespit ettiği kusur sayısı ve oranı.

Uygulanan Algoritmalar	Tespit Edilen Kusur Sayısı	Tespit Oranı
Laplacian ve Canny	2	%33
Canny	5	%83
Renk Maskesi	5	%83
M2GLD	6	%100
M2GLD ve Canny	5	%83
K Ortalama Kümeleme	5	%83

6. Tartışma

Bu çalışmada, MT işlemleri sırasında test edilen parçanın görüntüleri üzerinden kusur tespitine yönelik olarak iş akışı içerisinde literatürde mevcut olan Laplacian, Canny ve Renk Maskesi algoritmaları ve ayrıca literatüre yeni kazandırılmış M2GLD algoritması kullanılmıştır. Diğer taraftan, bu çalışma ile beraber literatüre yeni bir bakış açısı kazandırabilecek K Ortalama Kümeleme algoritması kullanılmıştır.

M2GLD algoritması referans blok üzerinde yer alan 6 yapay kusurun tamamını tespit ederek denenen algoritmalar arasında en yüksek tespit oranına sahip olmuştur. Canny algoritması ile yapılan uygulamada ise referans blok üzerinde yer alan kusurlardan sadece en derin olan kusuru tespit edememiştir. Bu algoritmanın tespit ettiği kusurlarda gürültü miktarı fazladır. Bu algoritmaya ek olarak Laplacian algoritması uygulandığında tespit oranı düşmüştür.

Çalışmamızda önerilen ve konu ile ilgili literatüre yeni bir bakış kazandırabilecek K Ortalama Kümeleme algoritmasının referans blok üzerindeki yapay kusurların 5’ini tespit edebilmiştir.

Bu çalışmada tahribatsız muayene tekniklerinden biri olan yüzey ve yüzeye yakın kusurların tespitinde yaygın olarak kullanılan manyetik parçacık muayenesinde tespit oranlarını iyileştirmeye yönelik mevcut görüntü işleme algoritmalarının yanı sıra literatürde yeni yer alan M2GLD ve K Ortalama Kümeleme algoritmaları test edilmiştir. Bu 2 yeni yaklaşımdan, M2GLD algoritması yüksek gürültü bağışıklığına sahip olması dolayısıyla K Ortalama Kümeleme algoritmasına göre daha net sonuçlar vermiştir.

Gelecek çalışmalarımızda, başarılı sonuçlar elde ettiğimiz yaklaşımlar geliştirilerek manyetik parçacık muayenesinde kullanılan farklı test blokları ve endüstriyel malzemeler ile testler yapılacaktır.

Literatürde mevcut olan ve geleneksel görüntü işleme yöntemlerinin yerine yüksek başarı oranlarına sahip yapay derin sinir ağları, veri sayısı yetersizliği nedeniyle test edilememiştir. İleriye dönük çalışmalarda yeterli veri sayısı oluşturulduğunda yapay derin sinir ağlarının kullanılması planlanmaktadır.

Teşekkür

Ege Üniversitesi Havacılık Meslek Yüksekokulu Öğretim Görevlisi Alperen Doğru’ ya NDT Laboratuvarı’nda yapılan test çalışmalarındaki katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

7. Kaynaklar

- Anzhong, Z., Xinyang, H., Minyu, J. and Xiukun, W., 2020. Multitarget defect detection of railway track based on image processing. 2020 Chinese Control And Decision Conference (CCDC), IEEE, 3377-3382.
- Bradski, G. and Kaehler, A., 2008. Learning OpenCV. O’Reilly Media Inc.
- Çelik, A., 2020. Demiryolu Ray ve Kusurlarını Tespit Etmek İçin Geliştirilen İki Yeni Yöntem. Demiryolu Mühendisliği, 12, 52-63. doi:10.47072/demiryolu.737624
- Eksi, Z. and Cakiroglu M., 2012. Performance evaluation of the popular segmentation algorithms for bone fracture detection. AWERProcedia Information Technology & Computer Science, 1: 1245–1249.

- Hoang, N.D., 2018. Detection of surface crack in building structures using image processing technique with an improved otsu method for image thresholding. *Advances in Civil Engineering*, 1-10.
- Li, L., Yang, Y., Cai, X. and Kang, Y., 2020. Investigation on the formation mechanism of crack indications and the influences of related parameters in magnetic particle inspection. *Applied Science*, **10**, 6805, 1-16.
- Liu, H.X. and Danczyk, A., 2009. Optimal sensor locations for freeway bottleneck identification. *Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering*, **24**, 8, 535–550.
- Luk, B.J. and H.S. Chan, A.H.S., 2007. Human factors and ergonomics in dye penetrant and magnetic particles nondestructive inspection methods. *Engineering Letters*.
- Luo, J., Tian, Z. and Yang, J., 2014. Fluorescent magnetic particle inspection device based on digital image processing. *Proceeding of the 11th World Congress on Intelligent Control and Automation, IEEE*, 5677-5681.
- Luo, Y., Qu, P. and Dong, W., 2008. Fault diagnose of aero engine based on digital image processing. 2008 Chinese Control and Decision Conference (CCDC 2008), IEEE Xplore.
- Ma, T., Sun, Z., Zhang, W. and Chen, Q., 2016. A machine vision assisted system for fluorescent magnetic particle inspection of railway wheelsets. *AIP Conference Proceeding*, 1706, **1**.
- Mohan, A. and Poobal, S., 2017. Crack detection using image processing: A critical review and analysis. *Alexandria Engineering Journal*, 1-17.
- Rakesh, M. and Ravi, T., 2012. Image Segmentation and Detection of Tumor Objects in MR Brain Images Using Fuzzy C-Means (FCM) Algorithm. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 2088-2094.
- Shull, P.J., 2001. *Nondestructive evaluation theory, Techniques, and Applications*. CRC Press.
- Tout, K., Meguenani, A., Urban, J.P. and Cudel, C., 2021. Automated vision system for magnetic particle inspection automated vision system for magnetic particle inspection. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **1**, 3307-3326.
- Ye, J.H., Ni, R.H. and Hsu, Q.C., 2021. Image feature analysis for magnetic particle inspection of forging defects. *Journal of Engineering Manufacture*, 1-7.

İnternet Kaynakları

- 1- https://www.magnaflux.com/Files/Product-Data-Sheets/Accessories/Magnetic-Particle-Test-Bar_Product-Data-Sheet_English.pdf, (16.06.2022)
- 2- <https://opencv.org/>, (05.01.2023)

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 015201 (123-137)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 015201 (123-137)

DOI: 10.35414/akufemubid.1134945

Araştırma Makalesi / Research Article

Increasing the Robustness of i-vectors with Model Compensated First Order Statistics

Gökay DİŞKEN *¹, Zekeriya TÜFEKÇİ²¹ Adana Alparslan Türkeş Science and Technology University, Department of Electrical-Electronics Engineering, Turkey² Cukurova University, Department of Computer Engineering, Turkey

Sorumlu yazar e-posta*: gdisken@atu.edu.tr ORCID ID:<http://orcid.org/0000-0002-8680-0636>
e-posta: ztufekci@atu.edu.tr ORCID ID:<http://orcid.org/0000-0001-7835-2741>

Geliş Tarihi: 24.06.2022

Kabul Tarihi: 26.01.2023

Abstract

Speaker recognition systems achieved significant improvements over the last decade, especially due to the performance of the i-vectors. Despite the achievements, mismatch between training and test data affects the recognition performance considerably. In this paper, a solution is offered to increase robustness against additive noises by inserting model compensation techniques within the i-vector extraction scheme. For stationary noises, the model compensation techniques produce highly robust systems. Parallel Model Compensation and Vector Taylor Series are considered as state-of-the-art model compensation techniques. Applying these methods to the first order statistics, a noisy total variability space training is aimed, which will reduce the mismatch resulted by additive noises. All other parts of the conventional i-vector scheme remain unchanged, such as total variability matrix training, reducing the i-vector dimensionality, scoring the i-vectors. The proposed method was tested with four different noise types with several signal to noise ratios (SNR) from -6 dB to 18 dB with 6 dB steps. High reductions in equal error rates were achieved with both methods, even at the lowest SNR levels. On average, the proposed approach produced more than 50% relative reduction in equal error rate.

Keywords

Parallel model compensation; Robust speaker recognition; Vector Taylor series; I-vector

Model Kompanzasyonlu Birinci Derece İstatistikleri ile i-vektörlerin Gürbüzlüğünün Artırılması

Öz

Konuşmacı tanıma sistemleri özellikle i-vektörlerin performansı sebebiyle son on yılda önemli gelişmeler elde etmiştir. Bu gelişmelere rağmen eğitim ve test verileri arasındaki uyumsuzluk tanıma performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu çalışmada, model kompanzasyon yöntemleri i-vektör çıkarımı şemasına eklenerek toplanabilir gürültülere karşı gürbüzlüğü artıracak bir çözüm sunulmaktadır. Durağan gürültüler için model kompanzasyon teknikleri oldukça gürbüz sistemler üretir. Paralel Model Kompanzasyonu ve Vektör Taylor Serileri en gelişmiş model kompanzasyon tekniklerinden kabul edilmektedir. Bu metotlar birinci dereceden istatistiklere uygulanarak toplanabilir gürültülerden kaynaklanan uyumsuzluğu azaltacak gürültülü tüm değişkenlik uzayı eğitimi amaçlanmıştır. Tüm değişkenlik matrisin eğitimi, i-vektör boyutunun azaltılması, i-vektörlerin puanlanması gibi geleneksel i-vektör şemasının diğer tüm parçaları değişmeden kalmaktadır. Önerilen yöntem, 6 dB'lik adımlarla -6 dB'den 18 dB'ye kadar çeşitli sinyal-gürültü oranlarına (SNR) sahip dört farklı gürültü tipi ile test edilmiştir. Her iki yöntemle de en düşük SNR seviyelerinde bile eşit hata oranlarında yüksek azalmalar elde edilmiştir. Önerilen yaklaşım eşik hata oranında ortalama olarak %50'den fazla göreceli azalma sağlamıştır.

Anahtar kelimeler

Paralel model kompanzasyonu; Gürbüz konuşmacı tanıma; Vektör Taylor serileri; I-vektör

1. Introduction

Performance of the text-independent speaker recognition systems have increased considerably with the introduction of i-vectors (Dehak *et al.* 2011). Based on the joint factor analysis (Kenny *et al.* 2007), i-vectors produce a fixed low dimensional vector from variable length utterances. A matrix named total variability space (denoted with T) is trained to extract i-vectors, where the speaker, channel, and session variabilities are modelled. A universal background model (UBM) (Reynolds *et al.* 2000) is also used in the conventional i-vector framework. The low dimensionality of the i-vectors gave the opportunity to develop and use more complex channel compensation techniques (Dehak *et al.*, 2011), and considered as state-of-the-art method for text-independent speaker recognition.

As the majority of speech related systems, the i-vectors' performance degrades with the mismatch between the training and test utterances, caused by environmental noise, channel distortions, etc. (Ming 2007). Although channel variabilities can be compensated effectively within the i-vector space (Dehak *et al.*, 2011), the effects of additive noise can still be harmful for the recognition performance. Various studies can be found in the literature that aim to reduce the noise effects in the feature level, total variability space, i-vector space or even at the late classifying step (i.e. probabilistic linear discriminant analysis (PLDA)). Some of these works are given in the following, and the difference of this work is noted at the end of this section.

The feature extraction is the first step in speaker recognition systems (Tirumala *et al.* 2017). Increasing the robustness of the extracted features will make the classifiers' job easier since the deteriorative effects are minimized, and various studies focused on this step (Dişken *et al.* 2017, Krobbba *et al.* 2019). On the other hand, the conventional Mel frequency cepstral coefficients (MFCCs) (Davis and Mermelstein 1980) are still preferred in many studies (even in the most recent works reported below), and mismatch effects are dealt in later steps, as proposed in this study.

Many researchers tried to achieve robustness within the i-vector framework, or in the low dimensional i-

vector space. In (Ribas and Vincent 2019), uncertainty propagation was employed in both UBM and factor analysis model, and a slight improvement over a speech enhancement algorithm was reported. Clean i-vectors were MAP estimated (called i-MAP) given the noisy i-vectors in (Ben Kheder *et al.* 2015, Ben Kheder *et al.* 2014), assuming the distributions are normal, and noise is additive in the i-vector space. This technique was further improved by applying linear regression based cleaning, where the Gaussian assumption was not required (Baby *et al.* 2017). Computational time of the i-MAP was reduced in (Ben Kheder *et al.* 2017), by including a distribution selection scheme, where a previously observed distribution was selected based on the distance between noisy test i-vector and all noisy i-vectors distributions available in the training data. Jointly modeling the clean and noisy i-vectors, a better performance was achieved (Kheder *et al.* 2018).

(El Ayadi *et al.* 2017) estimated GMM/UBM parameters in a robust manner using robust estimation methods named minimum volume ellipsoid and minimum covariance determinant. Since the UBM takes part in the traditional i-vector scheme, resulted i-vectors were considered as robust against additive noise. Simplified supervised i-vectors were found to be superior than the conventional ones in terms of speed and accuracy (Li and Narayanan 2014), where a look-up table and factor analysis performed on pre-normalized Gaussian Mixture Model (GMM) first order statistics helped to reduce the system's complexity. Frame weighting was taken into account in (Zhang *et al.* 2019), and GMM updating rules were defined which lead to more robust sufficient statistics.

Multicondition training, where clean and noisy versions of data are combined in training, was found to be effective to increase robustness in several studies (Garcia-Romero *et al.* 2012, Lei *et al.* 2012, Li and Mak 2015, Mak 2014, Rajan *et al.* 2013), where robust PLDA classifier was the main concern. Multiple SNR-dependent PLDA models were investigated in (Mak *et al.* 2016). Five back-ends were investigated in (Liu and Hansen 2014), and fusion of them was found to be very effective with a computational burden trade-off. Adaptive boosting

was used to combine multiple Support Vector Machine (SVM) classifiers which are trained using noisy i-vectors (Sarkar and Sreenivasa 2014).

Deep neural networks (DNN) have gained popularity in the last decade, thanks to the developments in both software and hardware. They have been successfully applied in many diverse areas. Besides being a recognition system themselves (Snyder *et al.* 2016, Variani *et al.* 2014), DNNs were also included in the i-vector framework at various levels to increase their performances. In (Zhang *et al.*, 2020) DNNs were used for multi-level enhancement; in utterance level, MFCC level, and i-vector level, and frame selection also applied to emphasize noise-invariant frames. Recently, DNN speech enhancement also found to be complementary with PLDA multicondition training (Novotný *et al.* 2019). LDA was replaced with a DNN to learn non-linear projection of i-vectors (Wang *et al.* 2018). The sufficient statistics were observed with a DNN (Lei *et al.* 2014), and with a convolutional neural network (CNN) (McLaren *et al.* 2014) instead of the traditional UBM. DNNs were also included in the mixture of PLDA framework to produce posterior probabilities (Li *et al.* 2016, Li *et al.* 2017). DNN based mapping on i-vectors were used to reduce content mismatch between utterances with different lengths (Guo *et al.*, 2018). Two neural networks with noisy versions of the clean i-vectors as inputs were trained to produce denoised i-vectors before applying PLDA classifier (Mahto *et al.* 2017).

Model adaptation methods such as parallel model combination (PMC) (Gales and Young 1993, Gales and Young 1996) and Vector Taylor Series (VTS) (Moreno *et al.* 1996) aim to reduce the mismatch between the training and test data by modifying the speech/speaker models' parameters in an efficient manner. Traditional speech recognition systems use Hidden Markov Model (HMM) with Gaussian Mixture model in each state to model the distributions. Model compensation methods modify the model parameters so that the mismatch due to additive noise and/or channel variations is minimized. PMC estimates the noisy models by combining the clean speech and noise models. On the other hand, VTS estimates the noise parameters

with (usually) a first-order Taylor Series approximation, then adapts the clean speech model to the noise conditions. One of the advantages of these methods is the requirement of limited adaptation data (Kalinli *et al.* 2010). Due to their state-of-the-art performance, many recognition systems have included these methods to increase robustness (Acero *et al.* 2000, Chung 2016, Gales 1997, Gales and Young 1995, Li *et al.* 2007, Kalinli *et al.* 2009, Kim and Hansen 2009). Modifications on delta parameter estimations for PMC were investigated in (Geng-Xin *et al.* 2006, Sim and Luong 2011). Approximated PMC was proposed in (Sim 2013) to reduce the computational burden of compensating covariance matrices. Mobile (Tao *et al.* 2008) and embedded systems have also benefited from model compensation. VTS preferred in HMM based speech enhancement to modify model parameters for noisy speech (Gao *et al.* 2014). Masking factor was included in VTS before compensation, and a slight improvement compared to the traditional VTS was achieved (Das and Panda 2016). A GMM with a low number of mixtures was used to estimate the noise parameters and another GMM with more mixtures than the first one was used to estimate clean features to reduce the computation load of VTS (Zhou *et al.* 2016). Several PMC approximations were compared in (Gong 2002).

Model compensation was also used in speaker recognition systems (Bellot *et al.* 2000, Ping *et al.* 2001). However, combining the power of the model-based methods with i-vectors have not been investigated, except (Lei *et al.* 2013; Lei *et al.* 2014). In (Lei *et al.* 2013), VTS was used to obtain clean versions of i-vectors. A noisy UBM was constructed for each speech segment with VTS applied to the clean UBM and noise distributions. Noisy models are updated to each utterance with an EM auxiliary function. Expectation maximization (EM) algorithm was also developed to train the total variability matrix. To reduce the computational load of total variability matrix training, a simplified version of this approach was studied, and a minor degradation compared to the original VTS was observed (Lei *et al.* 2014). VTS was replaced with an unscented transform to more accurately estimate the noise-

adapted UBM parameters (Martinez *et al.* 2014). The aforementioned methods also include multicondition training.

To the best of authors' knowledge, PMC and i-vector combination have not been tested previously. One of the reasons may be the complexity issues considering that the noise will be injected in UBM, total variability, and scoring models (Ben Kheder *et al.* 2017). On the other hand, previous studies have shown that late steps such as LDA dimensionality reduction and PLDA scoring can remain as in the conventional case with VTS approach (Lei *et al.* 2014). Also, for stationary noise types, noise can be approximated with a single Gaussian. Therefore, the number of mixtures in the UBM will not increase contrary to the non-stationary noise case (Gales and Young 1993). Furthermore, almost every method increases the complexity of the system more or less. For instance, DNN based approaches usually require a high amount of data and a lot of training time. Multicondition training requires noisy data which is not usually available, and producing noisy data inherently increases the training time. Besides, the noise information may not be available a priori. Model based techniques provides the advantage of adapting with a little noise data that can be observed within the test/operating environment. The noise parameters can be estimated by using various methods such as noise tracking, voice activity detecting, speech enhancement, etc. (Chuwatthanurux and Wanvarie 2016, Dişken *et al.* 2017, Ghosh *et al.* 2011, Lin *et al.* 2007, Martin 2001), or even some of the first frames of the incoming utterance can be accepted as noise-only frames, which is not always true but still provides a practical solution. The robustness of the recognition system then will be related to the success of the noise estimation methods. In this paper, however, the noise is assumed to be known since the main focus is on the combination of i-vectors and model based compensation. Hence, the performance of the recognition system is going to depend solely on the model based method, and the extracted "noisy" i-vectors. Also, considering the modern devices developed since the first presentation of model based methods, a faster runtime may be anticipated.

The proposed method aims to modify the first order statistics with model compensation where there is no requirement for noisy training data or any multicondition training. Since the T matrix is learned from the sufficient statistics, a noisy version of this matrix will be learned due to the injection of the noise to the first order statistics. Also, the model compensation is applied to the UBM since a noisy UBM is needed to train T and to extract sufficient statistics from noisy test data. All other steps of the conventional i-vector extraction scheme remain as is, and no modifications were made in the EM algorithms in any step. Hence, the model based methods fit almost seamlessly with the i-vectors. Both PMC and VTS methods showed very high EER reductions in the experiments realized with different noisy types and various SNR levels.

The rest of the paper is organized as follows. Section 2 reviews the PMC and VTS methods, providing the essential expressions that will be used in the compensation step. Section 3 shows the proposed method to inject noise information into the first order statistics. Section 4 presents the experimental results, along with a discussion part. Section 5 concludes the paper.

2. Model Based Compensation

In this section, VTS and PMC methods are reviewed. Various improvements were made after their initial presentations. Therefore, without analyzing the methods in detail or proving the expressions/assumptions, the equations used in this paper were given for completeness.

2.1. Vector Taylor Series

VTS is used to characterize the unknown additive noise and channel effects in a computationally efficient manner. The VTS can be applied to the feature vectors, or to the statistics that model them (Moreno *et al.* 1996). In this paper, the latter approach is chosen. As the order of the Taylor series increases, the complexity of the system increases. A first order series usually performs sufficiently. The noisy speech cepstral vector can be expressed as

$$\mathbf{y} = \mathbf{x} + \mathbf{h} + g(\mathbf{n} - \mathbf{x} - \mathbf{h}) \quad (1)$$

where x , h , n corresponds to the clean speech, channel, and additive noise cepstral vectors, respectively, with Gaussian distribution assumption (refer to (Acero *et al.* 2000) for the derivation and assumptions). The $g(z)$ is a non-linear function given below,

$$g(\mathbf{z}) = C \ln(1 + \exp(C^{-1}\mathbf{z})) \quad (2)$$

where C is the discrete cosine transform (DCT) matrix. Since the convolutive channel noise is not considered in this work, it is dropped from the following expressions. Further, channel noise can be compensated in the lower dimensional i-vector space. The additive noise is assumed to be Gaussian, and the noisy speech vector y , and its mean vector (corresponding to a mixture of noisy UBM), μ_y , can be obtained from

$$y \approx \mu_x + g(\mu_n - \mu_x) + A(x - \mu_x) + (I - A)(n - \mu_n) \quad (3)$$

$$\mu_y \approx \mu_x + g(\mu_n - \mu_x) \quad (4)$$

where μ_x is the mean vector of clean speech model (a mixture of the clean UBM), μ_n is the mean vector of additive noise model (single Gaussian in this paper), I is the identity matrix, and A is the Jacobian of Equation 1 with respect to x and can be expressed as

$$A = CPC^{-1} \quad (5)$$

P is a diagonal matrix whose elements are $(\mu = \mu_n - \mu_x)$

$$p(\mu) = \frac{1}{1 + e^{c^{-1}\mu}} \quad (6)$$

The covariance matrix of the noisy UBM can be calculated as

$$\Sigma_y \approx A\Sigma_x A^T + (I - A)\Sigma_n(I - A)^T \quad (7)$$

where Σ_x is the covariance matrix of the clean speech (a mixture of the clean UBM), Σ_n is the covariance matrix of the additive noise. The noisy covariance matrix is assumed diagonal, although the result of the Equation 7 is not diagonal. The delta parameters can also be estimated by using Equations 8-9.

$$\Delta\mu_y \approx A\Delta\mu_x \quad (8)$$

$$\Delta\Sigma_y \approx A\Delta\Sigma_x A^T + (I - A)\Delta\Sigma_n(I - A)^T \quad (9)$$

2.2. Parallel Model combination

The basic idea behind PMC is to obtain modified models of the acoustic environment (such as HMM, GMM), so that the mismatch between training and test data are minimized (Gales and Young 1993, Gales and Young 1996). The modification is simply done by combining a clean speech model with a noise model. The combination of the parameters is performed in the linear spectral domain. Therefore, parameters of each model must be mapped from cepstral domain. Once the models are combined, the observed noisy model parameters are mapped back to the cepstral domain. One of the advantages of the PMC is that no change is required in the further process such as scoring. Some assumptions made for the PMC are as follows (Gales and Young 1996);

- The speech and noise are independent.
- They are additive in the time and power spectrum domains.
- A single Gaussian or a GMM well presents the distribution of the observation vectors in the cepstrum or log filter-bank energy domain.
- The frame alignment used to generate the speech models from clean data is not changed by the addition of noise.

Additional assumptions to use log normal approximation (Gales and Young 1993, Tufekci *et al.* 2006) are given below.

- The sum of two log normal distributed random variables results in a log normal distributed random variable.
- The variances of $(\frac{S_i}{S_i+N_i})$ and $(\frac{N_i}{S_i+N_i})$ are negligible. S_i and N_i are the i th components of the clean speech observation vector and noise observation vector, respectively, in the mel-scaled filter-bank energy domain.
- $E(\frac{S_i}{S_i+N_i}) \approx \frac{\mu_i}{\mu_i + \tilde{\mu}_i} = \gamma_i$, $E(\frac{N_i}{S_i+N_i}) \approx \frac{\tilde{\mu}_i}{\mu_i + \tilde{\mu}_i} = \eta_i$, where E is expectation operator, μ_i and $\tilde{\mu}_i$ are the i th components of the clean speech and noise mean vectors in the mel-scaled filter-bank energy domain.

For the rest of the equations, superscripts are used to denote the domain, i.e., *c* indicates the cepstral domain, *l* indicates log domain. Absence of a superscript indicates linear domain. The symbols \sim and $\hat{\cdot}$ are used to depict noise and estimated noisy speech parameters.

The model parameters (μ : mean vector, Σ : covariance matrix) are mapped to the log energy domain as follows:

$$\boldsymbol{\mu}^l = \mathbf{C}^{-1}\boldsymbol{\mu}^c \quad (10)$$

$$\Delta\boldsymbol{\mu}^l = \mathbf{C}^{-1}\Delta\boldsymbol{\mu}^c \quad (11)$$

$$\boldsymbol{\Sigma}^l = \mathbf{C}^{-1}\boldsymbol{\Sigma}^c(\mathbf{C}^{-1})^T \quad (12)$$

$$\Delta\boldsymbol{\Sigma}^l = \mathbf{C}^{-1}\Delta\boldsymbol{\Sigma}^c(\mathbf{C}^{-1})^T \quad (13)$$

Then, exponential function is applied to transform into linear domain:

$$\mu_i = \exp(\mu_i^l + \frac{\Sigma_{ii}^l}{2}) \quad (14)$$

$$\Delta\mu_i = \exp(\Delta\mu_i^l + \frac{\Delta\Sigma_{ii}^l}{2}) \quad (15)$$

$$\Sigma_{ij} = \mu_i\mu_j[\exp(\Sigma_{ij}^l) - 1] \quad (16)$$

$$\Delta\Sigma_{ij} = \Delta\mu_i\Delta\mu_j[\exp(\Delta\Sigma_{ij}^l) - 1] \quad (17)$$

Then, the noisy model parameters are estimated by using Equation 18 and Equation 19,

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \boldsymbol{\mu} + g\tilde{\boldsymbol{\mu}} \quad (18)$$

$$\hat{\boldsymbol{\Sigma}} = \boldsymbol{\Sigma} + g^2\tilde{\boldsymbol{\Sigma}} \quad (19)$$

where *g* is a gain matching term calculated with averages of noisy speech signal energy (E_{ns}), noise energy (E_n), and clean speech energy (E_s) as

$$g = \frac{E_{ns} - E_n}{E_s} \quad (20)$$

Similarly, delta parameters of the noisy model are estimated by using the following equations.

$$\Delta\hat{\mu}_i = \gamma_i\Delta\mu_i + g\eta_i\Delta\tilde{\mu}_i \quad (21)$$

$$\Delta\hat{\Sigma}_{ij} = \gamma_i\gamma_j\Delta\Sigma_{ij} + g^2\eta_i\eta_j\Delta\tilde{\Sigma}_{ij} \quad (22)$$

Once the noisy model is constructed, its parameters must be transformed back to the cepstral domain by

first taking the logarithm (Equations 23-26), then applying the DCT (Equations 27-30).

$$\hat{\mu}_i^l = \ln(\hat{\mu}_i) - \frac{1}{2}\ln(\frac{\hat{\Sigma}_{ii}}{\hat{\mu}_i^2} + 1) \quad (23)$$

$$\Delta\hat{\mu}_i^l = \ln(\Delta\hat{\mu}_i) - \frac{1}{2}\ln(\frac{\Delta\hat{\Sigma}_{ii}}{\Delta\hat{\mu}_i^2} + 1) \quad (24)$$

$$\hat{\Sigma}_i^l = \ln(\frac{\hat{\Sigma}_{ii}}{\hat{\mu}_i\hat{\mu}_j} + 1) \quad (25)$$

$$\Delta\hat{\Sigma}_i^l = \ln(\frac{\Delta\hat{\Sigma}_{ii}}{\Delta\hat{\mu}_i\Delta\hat{\mu}_j} + 1) \quad (26)$$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}^c = \mathbf{C}\hat{\boldsymbol{\mu}}^l \quad (27)$$

$$\Delta\hat{\boldsymbol{\mu}}^c = \mathbf{C}\Delta\hat{\boldsymbol{\mu}}^l \quad (28)$$

$$\hat{\boldsymbol{\Sigma}}^c = \mathbf{C}\hat{\boldsymbol{\Sigma}}^l\mathbf{C}^T \quad (29)$$

$$\Delta\hat{\boldsymbol{\Sigma}}^c = \mathbf{C}\Delta\hat{\boldsymbol{\Sigma}}^l\mathbf{C}^T \quad (30)$$

In the experiments, four preceding and four succeeding frames were considered to obtain delta features as given in Equation 31, where \mathbf{y} is the static feature vector, $\Delta\mathbf{y}$ is the delta feature vector, *k* and *i* are the frame indexes, and $N=4$.

$$\Delta\mathbf{y}^l(k) = \frac{\sum_{i=-N}^N i\mathbf{y}^l(k-i)}{\sum_{i=1}^N i} \quad (31)$$

However, in the PMC method, the equations for deltas were derived considering that the deltas were calculated using the present frame and its succeeding one. To apply the same formulas, it is assumed that the delta features can be expressed as,

$$\Delta\mathbf{y}^l(k) \cong \Delta\mathbf{y}^l(k - \tau) - \Delta\mathbf{y}^l(k + \tau) \quad (32)$$

Considering that the noisy speech is the sum of the speech (\mathbf{x}) and noise (\mathbf{n}) signals in the linear domain, Equation 32 can be transformed into Equation 33.

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{y}^l(k) &\cong \log\left(\frac{e^{\mathbf{x}(k-\tau)} + e^{\mathbf{n}(k-\tau)}}{e^{\mathbf{x}(k+\tau)} + e^{\mathbf{n}(k+\tau)}}}\right) \\ &= \log\left(e^{\mathbf{x}(k-\tau) - \mathbf{x}(k+\tau)} \frac{e^{\mathbf{x}(k+\tau)}}{e^{\mathbf{x}(k+\tau)} + e^{\mathbf{n}(k+\tau)}} + \right. \\ &\quad \left. e^{\mathbf{n}(k-\tau) - \mathbf{n}(k+\tau)} \frac{e^{\mathbf{n}(k+\tau)}}{e^{\mathbf{x}(k+\tau)} + e^{\mathbf{n}(k+\tau)}}}\right) \end{aligned} \quad (33)$$

The expressions within the log operation follows Equation 21, where the ratios correspond to γ and η , and the exponentials correspond to the speech

signal and noise signal, respectively. Therefore, we do not need to modify the original PMC equations for the deltas.

3. Model Compensated First Order Statistics

In this section, the conventional i-vector extraction scheme is reviewed first, then the combination of the model based methods with i-vectors is explained. The main idea is observing noisy first order statistics. Since the total variability matrix (T) is learned from sufficient statistics, a noisy version of T will be estimated. Further, as T is also called as i-vector extractor, noisy i-vectors will be observed at the final stage. The model compensation methods are applied to the UBM and first order statistics. All of the other steps and training conditions remain the same (i.e. training of T, applying channel normalization and/or dimensionality reduction methods, scoring the i-vectors). Hence, there is no requirement to develop new EM algorithms, apply multicondition training, or modify the scoring process.

3.1. Extraction of i-vectors

The conventional i-vector scheme (Dehak *et al.* 2011) is reviewed for convenience. A speaker and channel dependent GMM supervector can be defined as

$$M = m + T\omega \quad (34)$$

where m is the mean supervector taken from the UBM, T is the i-vector extractor, and ω is a random vector with a normal distribution. For each utterance, an i-vector is obtained by the maximum a posteriori (MAP) estimate of ω . Sufficient statistics (Baum-Welch), which are used in the training of T and in the extraction of i-vectors, are collected using the UBM (Ω) as follows:

$$N_c = \sum_{t=1}^L P(c|f_t, \Omega) \quad (35)$$

$$F_c = \sum_{t=1}^L P(c|f_t, \Omega) f_t \quad (36)$$

N and F called as the zero and first order statistics, respectively, calculated for a sequence of L frames. $P(c|f_t, \Omega)$ is the posterior probability of mixture component $c = 1, \dots, C$ generating the observation

vector f_t . Centralized first order statistics can be calculated by substituting the UBM mean supervector.

$$\bar{F}_c = \sum_{t=1}^L P(c|f_t, \Omega) (f_t - m_c) \quad (37)$$

Given an utterance, the posterior estimation of i-vector is obtained by using Equation 38.

$$\omega = (I + T^t \Sigma^{-1} N(u) T)^{-1} T^t \Sigma^{-1} \bar{F}(u) \quad (38)$$

$N(u)$ is a diagonal matrix whose diagonal block are $N_c I$, $\bar{F}(u)$ is a supervector constructed by concatenating all \bar{F}_c for a given utterance, and I is the identity matrix. Σ is the covariance matrix that can be copied from the UBM (Kenny 2012). Assuming the first and second order moments $\langle \omega(s) \rangle$ and $\langle \omega(s) \omega(s)^T \rangle$ have been calculated, T can be updated using the formula below (Kenny, 2012).

$$T_c = (\sum_s \bar{F}_c(s) \langle \omega^T(s) \rangle) (\sum_s N_c(s) \langle \omega(s) \rangle \langle \omega^T(s) \rangle)^{-1} \quad (39)$$

As seen in Equation 39, T matrix depends on the sufficient statistics. It is assumed that if the statistics are noisy, the resulted T will be noisy, Hence, robustness of the system will be increased due to the fact that noisy i-vectors can be extracted from the clean training data, and the mismatch between noisy test data will be reduced.

3.2. Extraction of noisy i-vectors with model compensation

The proposed method modifies the UBM parameters and the first order statistics. The UBM has a critical role in the i-vector scheme. It is used to estimate sufficient statistics, centering the first order statistics, and the covariance matrices used in the MAP estimation of the i-vectors. Considering these facts, it is clear that a noisy UBM is needed to before further processes. The noise is assumed to be stationary and modeled as a single Gaussian. Hence, using the PMC and VTS methods described in the previous section, a noisy UBM is obtained with the number of mixtures equal to the clean UBM. It should be noted that both methods applied independently at the exact same stages. Hence, the noisy model, or compensated model means that the model parameters are modified either PMC or VTS.

The next step of the proposed method is to extract the sufficient statistics, as in the conventional i-vector framework. In this case however, using the noisy UBM will produce erroneous results since the training data is clean. Also, as mentioned in Section 2.2, The frame alignment used to generate the speech models from clean data is not changed by the addition of noise. Therefore, there is no need to modify the zero order statistics. The first order statistics, on the other hand, are multiplied by the observation vectors which will be noisy in the test data. Model compensation is applied to the first order statistics so that noisy i-vectors can be extracted from the clean training data. The zero and first order statistics can be thought as weights and mean vectors of the UBM, respectively. In fact, dividing the first order statistics to the zero order statistics yields to updated mean values as in the M-step of the GMM/UBM training. Hence, after reshaping and dividing, the first order statistics are available for model compensation. The covariance matrix of the clean UBM is used in conjunction with the first order statistics to apply PMC method. For the VTS, the first order statistics can be directly modified without considering the covariance matrices. The modified equations are given below for convenience.

Let $\tilde{\mathbf{F}}$ denote the reshaped and divided first order statistics (mean vector of a mixture). For the VTS method, $\mu_x = \tilde{\mathbf{F}}$, and $\mu_{\Delta x} = \Delta\tilde{\mathbf{F}}$ so the noisy first order statistics ($\hat{\mathbf{F}}$) and its deltas ($\Delta\hat{\mathbf{F}}$) can be estimated as in Equation 4 and Equation 8,

$$\hat{\mathbf{F}} \approx \tilde{\mathbf{F}} + g(\mu_n - \tilde{\mathbf{F}}) \quad (40)$$

$$\Delta\hat{\mathbf{F}} \approx A\Delta\tilde{\mathbf{F}} \quad (41)$$

For the PMC method, $\mu^c = \tilde{\mathbf{F}}$ and $\Delta\mu^c = \Delta\tilde{\mathbf{F}}$, and the related equations in Section 2.2 should be handled accordingly, with the covariance matrix taken from the clean UBM. Equation 27 and Equation 28 give the $\hat{\mathbf{F}}$ and its deltas $\Delta\hat{\mathbf{F}}$, respectively.

Note that model compensation is applied before calculating the centralized statistics. In order to follow the i-vector framework, the noisy first order statistics must be multiplied with the zero order statistics, then concatenated (to reverse the

reshape and divide operations). Equation 37 can be rewritten as

$$\bar{\mathbf{F}}_c = \mathbf{F}_c - N_c m_c \quad (42)$$

Using the noisy first order statistics and the mean vectors from the noisy UBM ($\hat{\mathbf{m}}$), the centered statistics can be expressed as

$$\hat{\mathbf{F}} \approx \tilde{\mathbf{F}} + g(\mu_n - \tilde{\mathbf{F}}) \quad (43)$$

The remaining process is completely the same as the standard i-vector process. T matrix is trained using the noisy UBM, clean zero order statistics, and noisy first order statistics. The observed matrix can be considered as noisy total variability space. Finally, the noisy i-vectors can be extracted using the noisy T matrix.

In the test stage, contrary to the training, sufficient statistics are extracted using the noisy UBM. The reason for this approach is that test data contains noise, and we do not have any frame alignment information as in the UBM training with clean data. Using the noisy UBM, noisy statistics will be observed inherently so there is no need to add any compensation in this stage. Experimental results given in the next section confirmed that this approach effectively reduce the mismatch due to the additive noises, even in severely degraded situations such as -6 dB and 0 dB SNR levels.

To summarize the proposed approach, a block diagram is given in Figure 1. The leftmost blocks show processes for the conventional i-vector system. The dashed blocks are the proposed modifications. Note that clean sufficient statistics are extracted using the clean UBM. In the proposed method, noisy statistics are obtained directly with the model compensation in the training stage. As mentioned in the previous paragraph, in the test stage, the noisy UBM is used to obtain the sufficient statistics.

4. Speaker Verification Experiments

4.1. Experimental setup

250 male speakers from the NIST SRE 1998 database were used in the verification experiments. For each speaker, approximately 5 minutes of training data were available. The durations of test data were 30

seconds. 1308 test utterances were used to measure the performance of the proposed method. A simple energy-based VAD was used to remove the silence parts found in the utterances (Kinnunen and Li 2010). Four different noises (F16, factory, Lynx, speech) from the NOISEX-92 noise database (Varga and Steeneken 1993) were added to the test files at SNR levels varying from -6 dB to 18 dB with 6 dB steps. All utterances (training and test files) and noise signals were normalized to have equal energy in each utterance. Then, for the test files, noise was added with a suitable multiplier to have the desired SNR level. As mentioned in the previous section, noise was modeled with a single Gaussian. Although F16 and factory noises were not as stationary as Lynx and speech noises, this approach still estimates the noise sufficiently, as reported in the test results. However, more Gaussian components may be needed for more complex noise types, or more accurate results, at the expense of computational time.

26-dimensional MFCCs were extracted (13 static features including the zeroth coefficient, and their deltas). A UBM with 512 mixtures was trained with

all available training data. 400 dimensional i-vectors were extracted. LDA was applied to reduce the i-vector dimensions to 200. PLDA was utilized for scoring stage. The system trained on the clean data with the given parameters was served as baseline. For the proposed noisy i-vectors, the model based methods were applied to obtain noisy first order statistics and noisy UBM.

As the success of the model compensation methods for GMM/HMM based systems are known from the related literature, results with the traditional GMM-UBM method are also given in order to prove that model compensation with the i-vectors can achieve better recognition performances. In the GMM-UBM method, speaker models were adapted from the clean UBM, then model compensation applied to both UBM and adapted speaker models. Since the training data is clean, this approach produced better results than adapting the speaker models from the noisy UBM. Table 1 shows the results for the GMM-UBM method, and Table 2 shows the results for the i-vectors.

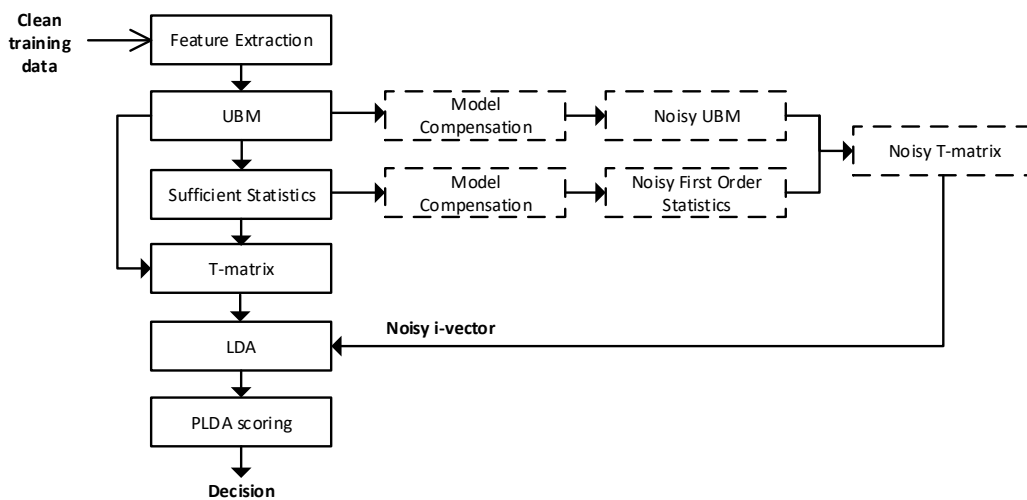


Figure 1. The conventional i-vector system (leftmost blocks) and the proposed modifications (dashed blocks). At the test stage, the noisy test data follows the same path for the conventional system. For the proposed system, noisy UBM and noisy T-matrix are used instead of their clean versions.

Table 1. Speaker verification results in terms of percent EER for the GMM-UBM method.

Noise Type	SNR Level (dB)	Baseline GMM-UBM	PMC GMM-UBM	VTS GMM-UBM	Average relative EER reduction with PMC	Average relative EER reduction with VTS
Lynx	-6	42.6991	18.8879	11.4853	~53%	~57%
	0	32.2446	7.881	7.6711		
	6	20.742	5.3957	5.7279		
	12	9.2896	4.4805	4.8593		
	18	4.8387	4.2667	4.0667		

F16	-6	46.3478	26.4758	16.446	~65%	~69%
	0	41.5461	11.1111	9.6579		
	6	33.6294	6.4645	6.7848		
	12	20.9424	4.8346	5.2057		
	18	9.0211	4.2636	4.5739		
Factory	-6	45.2763	22.8278	18.8776	~55	~60
	0	36.4122	10.163	9.3799		
	6	23.913	6.4626	6.4181		
	12	12.3656	4.7804	5.1453		
	18	5.5556	4.3702	4.3928		
Babble	-6	38.8889	11.3965	11.0018	~44	~44
	0	25.8913	7.1288	7.4157		
	6	12.7907	5.6355	5.5353		
	12	5.8548	4.6914	4.563		
	18	4.1995	4.0897	4.1775		

The average relative EER reduction rates are also given in the last columns for each noise type. The VTS performed slightly better than the PMC. For the GMM-UBM method, reduction rates vary between 44% and 69%. The proposed method produced similar results with the i-vectors, 42% and 65%, the lowest and the highest reduction rates, respectively. This proves that compensating the first orders statistics along with the UBM, model compensation methods have fitted in the i-vector scheme

seamlessly. Another important point is that the baseline i-vectors produced better EER values than the baseline GMM-UBM, which was expected. Therefore, despite the similar range, EER reductions within the i-vector framework are much more valuable.

Table 2. Speaker verification results in terms of percent EER for the i-vector method.

Noise Type	SNR Level (dB)	Baseline i-vector	PMC i-vector	VTS i-vector	Average relative EER reduction with PMC	Average relative EER reduction with VTS
Lynx	-6	39.0395	14.5712	12.8728	~60	~65
	0	30.8655	6.8681	6.3043		
	6	19.021	4.4348	4		
	12	7.3783	3.5477	2.8278		
	18	4.4346	3.0214	2.6992		
F16	-6	41.0819	23.1481	19.913	~58	~62
	0	33.6728	10.9322	9.0617		
	6	23.8502	5.7018	5.0998		
	12	11.7347	3.8069	3.6465		
	18	5.5987	3.4404	3.3814		
Factory	-6	39.1631	19.087	15.1623	~53	~57
	0	29.6333	8.8207	8.5456		
	6	19.5322	5.4581	4.5918		
	12	8.2418	3.7037	3.3419		
	18	4.0466	3.2651	3.2776		
Babble	-6	35.6015	14.961	15.5222	~42	~45
	0	22.7521	6.3662	6.402		
	6	10.9442	4.2813	3.7275		
	12	4.6784	3.6355	3.3259		
	18	3.0435	3.0702	2.9933		

4.2. Discussion

The experimental results indicated that the i-vectors can benefit from the model compensation techniques, without extreme changes in the

conventional procedure. Both the VTS and the PMC methods achieved very high relative reduction rates in terms of EER. The VTS performed slightly better than the PMC. This situation was expected since the

previous literature showed that the VTS approximates the noise better than the PMC (Acero *et al.*, 2000).

The benefits of the proposed scheme were more observable for the lower SNR values. For instance, both baseline and the proposed systems performed similar when the SNR level was 18 dB. However, as the SNR drops to 6 dB, the baseline method's performance dropped dramatically while the proposed systems' EERs were not even doubled. For the -6 dB SNR level, the best performing baseline system produced 35.6% EER. The worst performing proposed system yielded 26.47% EER. The gap between the best and worst performing systems proves the effectiveness of the noise compensation methods.

No other data besides the clean training data were used in the experiments. This is a more practical approach than the multicondition training since the training data usually collected in clean, controlled environments. It should be noted that the noise was modeled with a single Gaussian. The F16 and factory noises are more volatile than the Lynx and babble noises, however, model compensation still increased the robustness against these noises. More Gaussians should lead to more accurate noise estimates, which will further improve the results. On the other hand, the system's complexity will increase in accordance with the number of Gaussians used to estimate the noise parameters.

In the experiments, we assumed that the noise type in the test data is known to focus solely on the performance of the model compensation within i-vector framework. For practical systems, various methods can be used to estimate the noisy sections on-line, if no prior information is available. A little adaptation data is required for the model compensation methods, and the proposed approach only includes compensation in the UBM and first order statistics, then the total variability matrix can be trained as usual. Hence, the system can be adapted to a new environment with a little noise data, and once the adaptation completed, the scoring is just as fast as the conventional i-vectors. For the noisy environments where the noise is highly non-stationary the proposed approach still can be effective providing enough mixture to model the

noise off-line, but in a practical system adapting the system to a highly non-stationary environment will be much more time consuming. In fact, robustness against non-stationary noise is an active research area for speech related studies, and most solutions require complex systems.

5. Conclusion

In this paper, state-of-the-art model compensation methods, namely PMC and VTS, were combined with the i-vectors. The main purpose of the proposed method is to extract noisy i-vectors from the clean training speech, hence the mismatch between the clean training data and the noisy test data will be minimized. Contrary to the previous approaches, multicondition training was not required, since the compensation was directly applied to the UBM and the first order statistics. Hence, only a little noise data was used for modeling the parameters with a single Gaussian. The proposed approach does not change the training of the total variability matrix, hence the standard EM training was used. The LDA dimensionality reduction and PLDA scoring were also included without any modification, as in a standard i-vector system.

Speaker verification experiments were conducted to show the effectiveness of the proposed method. Four different noise types were considered with SNR level changing from -6 dB to 18 dB with 6 dB steps. Results with the GMM-UBM method were also given to indicate the effectiveness of the model compensation systems since they are mainly combined with GMM/HMM systems in robust speech recognition systems. Results with the i-vector method proved that the proposed method could produce as high EER reductions as the GMM-UBM system. Considering all noise types and all SNR levels, more than 50% relative EER reduction was achieved.

5. References

- Acero, A., Deng, L., Kristjansson, T., & Zhang, J. 2000. HMM Adaptation Using Vector Taylor Series for Noisy Speech Recognition. In *Sixth International Conference on Spoken Language Processing* (pp. 869–872). Beijing, China.

- Baby, R., Kumar, C. S., George, K. K., & Panda, A. 2017. Noise compensation in i-vector space using linear regression for robust speaker verification. In *2017 International Conference on Multimedia, Signal Processing and Communication Technologies (IMPACT)* (pp. 161–165). Aligarh, India: IEEE. <https://doi.org/10.1109/MSPCT.2017.8363996>
- Bellot, O., Matrouf, D., Merlin, T., & Bonastre, J.-F. 2000. Additive and Convolutional Noises Compensation for Speaker Recognition. In *Sixth International Conference on Spoken Language Processing* (pp. 799–802). Beijing, China.
- Ben Kheder, W., Matrouf, D., Bonastre, J.-F., Ajili, M., & Bousquet, P.-M. 2015. Additive noise compensation in the i-vector space for speaker recognition. In *2015 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)* (pp. 4190–4194). Brisbane, QLD, Australia.
- Ben Kheder, W., Matrouf, D., Bousquet, P.-M., Bonastre, J.-F., & Ajili, M. 2014. Robust Speaker Recognition Using MAP Estimation of Additive Noise in i-vectors Space. In *International Conference on Statistical Language and Speech Processing* (pp. 97–107). Grenoble, France.
- Ben Kheder, W., Matrouf, D., Bousquet, P.-M., Bonastre, J.-F., & Ajili, M. 2017. Fast i-vector denoising using MAP estimation and a noise distributions database for robust speaker recognition. *Computer Speech & Language*, **45**, 104–122.
- Chung, Y. 2016. Vector Taylor series based model adaptation using noisy speech trained hidden Markov models. *Pattern Recognition Letters*, **75**, 36–40.
- Chuwatthanarux, S., & Wanvarie, D. 2016. Improving noise estimation with RAPT pitch voice activity detection under low SNR condition. In *2016 8th International Conference on Knowledge and Smart Technology (KST)* (pp. 77–82). Chiangmai, Thailand.
- Das, B., & Panda, A. 2016. Vector taylor series expansion with auditory masking for noise robust speech recognition. In *2016 10th International Symposium on Chinese Spoken Language Processing (ISCSLP)* (pp. 1–5). Tianjin, China.
- Davis, S., & Mermelstein, P. 1980. Comparison of parametric representations for monosyllabic word recognition in continuously spoken sentences. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing*, **28(4)**, 357–366.
- Dehak, N., Kenny, P. J., Dehak, R., Dumouchel, P., & Ouellet, P. 2011. Front-End Factor Analysis for Speaker Verification. *IEEE Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, **19(4)**, 788–798.
- Dişken, G., Tüfekci, Z., & Çevik, U. 2017. A robust polynomial regression-based voice activity detector for speaker verification. *EURASIP Journal on Audio, Speech, and Music Processing*, **2017(1)**, 1–23.
- Dişken, G., Tüfekçi, Z., Saribulut, L., & Çevik, U. 2017. A Review on Feature Extraction for Speaker Recognition under Degraded Conditions. *IETE Technical Review*, **34(3)**, 321–332.
- El Ayadi, M., S.O. Hassan, A.-K., Abdel-Naby, A., & A. Elgendy, O. 2017. Text-independent speaker identification using robust statistics estimation. *Speech Communication*, **92**, 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.specom.2017.05.005>
- Gales, M.J.F. 1997. “NICE” Model-Based Compensation Schemes for Robust Speech Recognition. In *Robust Speech Recognition for Unknown Communication Channels* (pp. 55–64). Pont-a-Mousson, France.
- Gales, M.J.F., & Young, S. J. 1993. Cepstral parameter compensation for HMM recognition in noise. *Speech Communication*, **12(3)**, 231–239.
- Gales, M. J. F., & Young, S. J. 1995. A fast and flexible implementation of parallel model combination. In *1995 International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing* (Vol. 1, pp. 133–136). Detroit, USA.
- Gales, M. J. F., & Young, S. J. 1996. Robust continuous speech recognition using parallel model combination. *IEEE Transactions on Speech and Audio Processing*, **4(5)**, 352–359.
- Gao, Z., Bao, C., Bao, F., & Jia, M. 2014. HMM-based speech enhancement using vector Taylor series and parallel modeling in Mel-frequency domain. In *2014 IEEE International Conference on Signal Processing, Communications and Computing (ICSPCC)* (pp. 733–737). Guilin, China.
- Garcia-Romero, D., Zhou, X., Espy-Wilson, C. Y. 2012. Multicondition training of Gaussian PLDA models in i-vector space for noise and reverberation robust speaker recognition. In *2012 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal*

- Processing (ICASSP)* (pp. 4257–4260). Kyoto, Japan.
- Geng-Xin N., Shu-Hung L., Kam-Keung C., Gang W. 2006. A parallel model combination scheme with improved delta parameter compensation. In *2006 IEEE International Symposium on Circuits and Systems* (pp. 5535–5538). Island of Kos, Greece: IEEE. <https://doi.org/10.1109/ISCAS.2006.1693888>
- Ghosh, P. K., Tsiartas, A., Narayanan, S. 2011. Robust Voice Activity Detection Using Long-Term Signal Variability. *IEEE Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, **19(3)**, 600–613.
- Gong, Y. 2002. A COMPARATIVE STUDY OF APPROXIMATIONS FOR PARALLEL MODEL COMBINATION OF STATIC AND DYNAMIC PARAMETERS. In *7th International Conference on Spoken Language Processing* (pp. 1–4). Denver, Colorado, USA.
- Guo, J., Xu, N., Qian, K., Shi, Y., Xu, K., Wu, Y., Alwan, A. 2018. Deep neural network based i-vector mapping for speaker verification using short utterances. *Speech Communication*, **105**, 92–102.
- Jinyu, L., Li D., Dong, Y., Yifan, G., Acero, A. 2007. High-performance hmm adaptation with joint compensation of additive and convolutive distortions via Vector Taylor Series. In *2007 IEEE Workshop on Automatic Speech Recognition & Understanding (ASRU)* (pp. 65–70). Kyoto, Japan.
- Kalinli, O., Seltzer, M.L., Droppo, J., Acero, A. 2010. Noise Adaptive Training for Robust Automatic Speech Recognition. *IEEE Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, **18(8)**, 1889–1901.
- Kalinli, O., Seltzer, M. L., Acero, A. 2009. Noise adaptive training using a vector taylor series approach for noise robust automatic speech recognition. In *2009 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing* (pp. 3825–3828). Taipei, Taiwan.
- Kenny, P. 2012. A Small Footprint i-Vector Extractor. In *Odyssey 2012-The Speaker and Language Recognition Workshop* (pp. 1–6). Singapore.
- Kenny, P., Boulianne, G., Ouellet, P., Dumouchel, P. (2007). Speaker and Session Variability in GMM-Based Speaker Verification. *IEEE Transactions on Audio, Speech and Language Processing*, **15(4)**, 1448–1460.
- Kheder, W. Ben, Matrouf, D., Ajili, M., Bonastre, J.-F. 2018. A Unified Joint Model to Deal With Nuisance Variabilities in the i-Vector Space. *IEEE/ACM Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, **26(3)**, 633–645.
- Kim, W., Hansen, J.H.L. 2009. Feature compensation in the cepstral domain employing model combination. *Speech Communication*, **51(2)**, 83–96.
- Kinnunen, T., Li, H. 2010. An overview of text-independent speaker recognition: From features to supervectors. *Speech Communication*, **52(1)**, 12–40.
- Krobba, A., Debyeche, M., Selouani, S.-A. 2019. Multitaper chirp group delay Hilbert envelope coefficients for robust speaker verification. *Multimedia Tools and Applications*, **78(14)**, 19525–19542.
- Lei, Y., Burget, L., Ferrer, L., Graciarena, M., Scheffer, N. 2012. Towards noise-robust speaker recognition using probabilistic linear discriminant analysis. In *2012 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)* (pp. 4253–4256). Kyoto, Japan.
- Lei, Y., Burget, L., Scheffer, N. 2013. A noise robust i-vector extractor using vector taylor series for speaker recognition. In *2013 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing* (pp. 6788–6791). Vancouver, BC, Canada.
- Lei, Y., McLaren, M., Ferrer, L., Scheffer, N. 2014. Simplified VTS-based i-vector extraction in noise-robust speaker recognition. In *2014 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)* (pp. 4037–4041). Florence, Italy.
- Lei, Y., Scheffer, N., Ferrer, L., McLaren, M. 2014. A novel scheme for speaker recognition using a phonetically-aware deep neural network. In *2014 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)* (pp. 1695–1699). Florence, Italy.
- Li, M., Narayanan, S. 2014. Simplified supervised i-vector modeling with application to robust and efficient language identification and speaker verification. *Computer Speech and Language*, **28(4)**, 940–958.
- Li, N., Mak, M.W. 2015) SNR-Invariant PLDA Modeling in Nonparametric Subspace for Robust Speaker

- Verification. *IEEE/ACM Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, **23(10)**, 1648–1659. 7
- Li, N., Mak, M.W., Chien, J.-T. 2016. Deep neural network driven mixture of PLDA for robust i-vector speaker verification. In *2016 IEEE Spoken Language Technology Workshop (SLT)* (pp. 186–191). San Diego, CA, USA.
- Li, N., Mak, M.-W., Chien, J.T. 2017. DNN-Driven Mixture of PLDA for Robust Speaker Verification. *IEEE/ACM Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, **25(6)**, 1371–1383.
- Lin, Z., Goubran, R. A., Dansereau, R. M. 2007. Noise estimation using speech/non-speech frame decision and subband spectral tracking. *Speech Communication*, **49(7)**, 542–557.
- Lit Ping Wong, Russell, M. 2001. Text-dependent speaker verification under noisy conditions using parallel model combination. In *2001 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing. Proceedings* (Vol. 1, pp. 457–460). Salt Lake City, UT, USA.
- Liu, G., Hansen, J.H.L. 2014. An Investigation into Back-end Advancements for Speaker Recognition in Multi-Session and Noisy Enrollment Scenarios. *IEEE/ACM Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, **22(12)**, 1978–1992.
- Mahto, S., Yamamoto, H., Koshinaka, T. 2017. i-Vector Transformation Using a Novel Discriminative Denoising Autoencoder for Noise-Robust Speaker Recognition. In *Interspeech 2017* (pp. 3722–3726). Stockholm, Sweden.
- Mak, M.W. 2014. SNR-Dependent Mixture of PLDA for Noise Robust Speaker Verification. In *INTERSPEECH 2014* (pp. 1855–1859). Singapore.
- Mak, M.W., Pang, X., Chien, J.T. 2016. Mixture of PLDA for Noise Robust I-Vector Speaker Verification. *IEEE/ACM Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, **24(1)**, 130–142.
- Martin, R. 2001. Noise power spectral density estimation based on optimal smoothing and minimum statistics. *IEEE Transactions on Speech and Audio Processing*, **9(5)**, 504–512.
- Martinez, D., Burget, L., Stafylakis, T., Lei, Y., Kenny, P., Lleida, E. 2014. Unscented transform for ivector-based noisy speaker recognition. In *2014 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)* (pp. 4042–4046). Florence, Italy.
- McLaren, M., Lei, Y., Scheffer, N., Ferrer, L. 2014. Application of convolutional neural networks to speaker recognition in noisy conditions. In *INTERSPEECH 2014* (pp. 686–690). Singapore.
- Ming, J. 2007. Robust Speaker Recognition in Noisy Conditions. *IEEE Transactions on Audio, Speech and Language Processing*, **15(5)**, 637–1723.
- Moreno, P. J., Raj, B., Stern, R. M. 1996. A vector Taylor series approach for environment-independent speech recognition. In *1996 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing Conference Proceedings* (Vol. 2, pp. 733–736). Atlanta, GA, USA.
- Novotný, O., Plchot, O., Glembek, O., Černocký, J. Honza, Burget, L. 2019. Analysis of DNN Speech Signal Enhancement for Robust Speaker Recognition. *Computer Speech & Language*, **58**, 403–421.
- Rajan, P., Kinnunen, T., Hautamäki, V. 2013. Effect of Multicondition Training on i-Vector PLDA Configurations for Speaker Recognition. In *INTERSPEECH 2013* (pp. 3694–3697). Lyon, France.
- Reynolds, D.A., Quatieri, T.F., Dunn, R.B. 2000. Speaker Verification Using Adapted Gaussian Mixture Models. *Digital Signal Processing*, **10(3)**, 19–41.
- Ribas, D., Vincent, E. 2019. An Improved Uncertainty Propagation Method for Robust I-Vector Based Speaker Recognition. In *2019 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)* (pp. 6331–6335). Brighton, UK.
- Sarkar, S., Sreenivasa R.K. 2014. A Novel Boosting Algorithm for Improved i-Vector based Speaker Verification in Noisy Environments. In *INTERSPEECH 2014* (pp. 671–675). Singapore.
- Sim, K.C. 2013. Approximated Parallel Model Combination for efficient noise-robust speech recognition. In *2013 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing* (pp. 7383–7387). Vancouver, BC, Canada.
- Sim, K.C., Luong, M.T. 2011. A Trajectory-based Parallel Model Combination with a unified static and dynamic parameter compensation for noisy speech recognition. In *2011 IEEE Workshop on Automatic Speech Recognition & Understanding* (pp. 107–112). Waikoloa, HI, USA.

- Snyder, D., Ghahremani, P., Povey, D., Garcia-Romero, D., Carmiel, Y., Khudanpur, S. 2016. Deep neural network-based speaker embeddings for end-to-end speaker verification. In *2016 IEEE Spoken Language Technology Workshop (SLT)* (pp. 165–170). San Diego, CA, USA.
- Tao, Y., Li, X., Wu, B. 2008. An Effective PCM Based Environment Compensation Approach in Speech Processing for Mobile e-Learning Platform. In *2008 Third International Conference on Pervasive Computing and Applications* (pp. 772–775). Alexandria, Egypt.
- Tirumala, S. S., Shahamiri, S. R., Garhwal, A. S., & Wang, R. (2017). Speaker identification features extraction methods: A systematic review. *Expert Systems with Applications*, **90**, 250–271.
- Tufekci, Z., Gowdy, J.N., Gurbuz, S., Patterson, E. 2006. Applied mel-frequency discrete wavelet coefficients and parallel model compensation for noise-robust speech recognition. *Speech Communication*, **48(10)**, 1294–1307.
- Varga, A., Steeneken, H.J.M. 1993. Assessment for automatic speech recognition: II. NOISEX-92: A database and an experiment to study the effect of additive noise on speech recognition systems. *Speech Communication*, **12(3)**, 247–251.
- Variani, E., Lei, X., McDermott, E., Moreno, I.L., Gonzalez-Dominguez, J. 2014. Deep neural networks for small footprint text-dependent speaker verification. In *2014 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)* (pp. 4052–4056). Florence, Italy.
- Wang, S., Huang, Z., Qian, Y., Yu, K. 2018. Deep Discriminant Analysis for i-vector Based Robust Speaker Recognition. In *11th International Symposium on Chinese Spoken Language Processing (ISCSLP)* (pp. 195–199). Taipei, Taiwan.
- Zhang, X., Zou, X., Sun, M., Wu, P., Wang, Y., He, J. 2020. On the complementary role of DNN multi-level enhancement for noisy robust speaker recognition in an i-vector framework. *IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences*, **E103A(1)**, 356–360.
- Zhang, X., Zou, X., Sun, M., Zheng, T. F., Jia, C., Wang, Y. 2019. Noise Robust Speaker Recognition Based on Adaptive Frame Weighting in GMM for i-Vector Extraction. *IEEE Access*, **7(2019)**, 27874–27882.
- Zhou, L., Li, H., Chen, Y., Wu, Z., Lu, Y. 2016. VTS feature compensation based on two-layer GMM structure for robust speech recognition. In *2016 8th International Conference on Wireless Communications & Signal Processing (WCSP)* (pp. 1–5). Yangzhou, China.

Araştırma Makalesi / Research Article

Intelligent Quadcopter Control Using Artificial Neural Networks

Celal Onur GÖKÇE¹¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

e-posta: cogokce@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3120-7808>

Geliş Tarihi: 04.01.2023

Kabul Tarihi: 13.02.2023

Abstract

An advanced controller architecture and design for quadcopter control implementation is proposed in this study. Instead of using only the error information as input to the controller, reference and measured outputs are used separately independent from each other. This enhances the performance of the controller of quadcopter being a highly non-linear platform. In this study single layer neural network is directly used as a controller. A complex controller is grown from an initially simple PID controller. This elevates the need for time consuming search in huge parameter space due to very high dimensions. About ten percent improvement over state-of-the-art controllers is observed and results are reported both numerically and graphically. Promising results encourage to use the type of controller proposed for various real applications.

Keywords

Quadcopter control;
PSO; single layer neural
network; PID
Controller.

Yapay Sinir Ağları Kullanarak Akıllı Kuadkopter Kontrolü

Öz

Bu çalışmada ileri seviyede bir kontrolör mimarisi tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Kontrolöre girdi olarak sadece hata sinyali yerine referans ve ölçüm sinyalleri ayrı ayrı girilmiştir. Bu yaklaşım doğrusallıktan yüksek derecede farklı olan kuadkopterin kontrol performansını artırmıştır. Bu çalışmada tek katmanlı sinir ağı doğrudan kontrolör olarak kullanılmıştır. Basitten başlayarak daha karmaşık bir kontrolörü tasarlayarak bir bakıma kontrolör büyütme yapılmıştır. Bu sayede son derece yüksek boyutlu olan parametre uzayında arama zamanı oldukça azaltılmıştır. Literatürdeki mevcut başarılı kontrolörlere göre yüzde on civarında bir performans artışı gözlemlenmiştir. Sonuçlar hem numerik olarak hem de grafiksel olarak verilmiştir. Elde edilen cesaret verici sonuçlar önerilen kontrolör algoritmasının yeni platformlarda da denenmesinin yolunu açacaktır.

Anahtar kelimeler

Kuadkopter kontrolü;
PSO; tek katmanlı sinir
ağı; PID Kontrolör.

1. Introduction

Quadcopters are the most versatile type of drone used in various types of applications. In unmanned aerial vehicle type of applications, current state-of-the-art controllers have enough reliability for safe operation. But for carrying humans, much more reliability under harsh conditions is required in order to guarantee safe flight since the life of humans is of ultimate importance. Quadcopter controllers must exhibit robust disturbance rejection capability in order to operate even under strong wind conditions.

There are several studies for quadcopter control in the literature which are based on various controller

designs. Several controller types are reviewed as a survey study by (Idrissi *et al.* 2022). Park *et al.* (2019) used a PID controller for attitude control of the quadcopter. Parameters of the PID controller are found using neural network-based reinforcement learning. The PID controller is used to control the attitude of the quadcopter while the reinforcement learning-based adaptive controller is used to control the altitude in (Barzegar *et al.* 2022). Adaptive sliding mode control is used to actively reject disturbances in the attitude and altitude control of quadcopters by (Suhail *et al.* 2022). El Gmili *et al.* (2022) used an optimal PD controller to control the orientation and position of quadcopters in their study. Parameters are found using the cuckoo search algorithm. Deep reinforcement learning is

used to control the attitude of quadcopters by (Agarwal and Tewari 2021). Energy efficiency is also considered in controlling the attitude with both stable and low energy-consuming controller designs. Karakaya *et al.* (2022) used two types of controllers, PID and neural network based, are used for controlling the attitude of quadcopters. They have done performance comparisons and reported results accordingly. Position and attitude tracking of quadcopters is done using a neural network-based adaptive controller by (Jin *et al.* 2020). In the study, a numerical simulation is run and results are reported. Quadcopter attitude stabilization and altitude tracking are done using an adaptive sliding mode control strategy by (Bouadi *et al.* 2011). Attitude and altitude dynamics are used for parameter adaptation of the controllers. Numerical simulations are done and results are reported. Long short-term memory (LSTM) was used to evaluate the flight motions of quadcopters controlled with optimal PID controller by (Yoon and Doh 2022). Attitude disturbance is applied and quick stabilization with the optimal controller is observed. It is reported that simulation results agreed with real quadcopter experimental values. PSO-optimized PID control of quadcopter is implemented and tested for various disturbances by (Sonugur *et al.* 2021). The studies in the literature are mostly based on classical controller architecture where the error signal which is the difference between reference and measured output is fed into the controller. One importance of the proposed approach is that the reference and measured output signals are fed separately to the controller independent from each other. Another importance is a new type of controller design, namely intelligent controller growing, is used in this study.

2. Material and Method

Mathematical Model of Quadcopter

Quadcopter is a four-rotor aerial vehicle as shown in Figure 1.

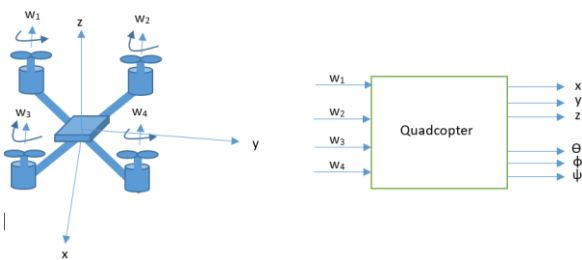


Figure 1. Quadcopter as a four-rotor aerial vehicle.

The quadcopter has four inputs and six outputs. Inputs are four rotor velocities. Three of the outputs are position variables x , y and z , other three of the outputs are orientation variables Θ , ϕ and ψ . The mathematical model of the quadcopter is as follows (Sonugur *et al.* 2021):

The state-space model of the quadcopter can be found as

$$\dot{X} = f(X, U) \quad (1)$$

where the state variables are defined as:

$$x_1 = \phi, x_2 = \dot{\phi}, x_3 = \theta, x_4 = \dot{\theta}, x_5 = \psi, x_6 = \dot{\psi},$$

$$x_7 = x, x_8 = \dot{x}, x_9 = y, x_{10} = \dot{y}, x_{11} = z, x_{12} = \dot{z}$$

Here, x , y and z are 3D position coordinates of the center of the quadcopter. ϕ , θ and ψ are rotational roll, pitch and yaw angles which represent the orientation of the quadcopter with respect to a fixed orientation earth frame. The equations below can be derived using either of two methods: Newton-Euler or Euler-Lagrange. Newton-Euler method is used in this paper.

$$\dot{x}_1 = x_2 \rightarrow \dot{x}_2 = \left[\frac{I_{yy} - I_{zz}}{I_{xx}} \right] x_4 x_6 - \left(\frac{J_r}{I_{xx}} \right) x_4 \Omega_d + \left(\frac{l}{I_{xx}} \right) U_2 \quad (2)$$

$$\dot{x}_3 = x_4 \rightarrow \dot{x}_4 = \left[\frac{I_{zz} - I_{xx}}{I_{yy}} \right] x_2 x_6 - \left(\frac{J_r}{I_{yy}} \right) x_2 \Omega_d + \left(\frac{l}{I_{yy}} \right) U_3 \quad (3)$$

$$\dot{x}_5 = x_6 \rightarrow \dot{x}_6 = \left[\frac{I_{xx} - I_{yy}}{I_{zz}} \right] x_2 x_4 - \left(\frac{1}{I_{zz}} \right) U_4 \quad (4)$$

$$\dot{x}_7 = x_8 \rightarrow \dot{x}_8 = (\cos\phi \sin\theta \cos\psi + \sin\phi \sin\psi) \left(\frac{1}{m} \right) U_1 \quad (5)$$

$$\dot{x}_9 = x_{10} \rightarrow \dot{x}_{10} = (\cos\phi \sin\theta \sin\psi + \sin\theta \cos\psi) \left(\frac{1}{m} \right) U_1 \quad (6)$$

$$\dot{x}_{11} = x_{12} \rightarrow \dot{x}_{12} = -g + (\cos\phi \cos\theta) \left(\frac{1}{m} \right) U_1 \quad (7)$$

where,

$$U_1 = b(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2 + \omega_4^2), \quad U_2 = b(\omega_4^2 - \omega_2^2),$$

$$U_3 = b(\omega_3^2 - \omega_1^2), \quad U_4 = d(\omega_1^2 - \omega_2^2 + \omega_3^2 - \omega_4^2)$$

and $\Omega_d = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_4$

I_{xx} , I_{yy} and I_{zz} are rotational inertias with respect to principal axes of rotation of the quadcopter. J_r is the rotational inertia of motor rotors. m is total mass of the quadcopter and l is distance between two reciprocal motor centers. g is gravity constant and b is the force to rotational speed of each propeller.

Closed-loop Control

Note that quadcopter plant is highly non-linear and inherently unstable. In order to achieve an acceptable performance closed-loop control must

be utilized appropriately. In most of the current closed-loop controllers, error signal which is the difference between reference and measured signals is fed into the controller. In this study, we propose a completely different approach to closed-loop control where we use reference and measured signals separately as two independent sets of variables to be entered to the controller. This is illustrated in the Figure 2 below.

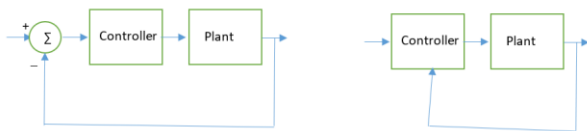


Figure 2. Two broad types of closed-loop control strategies: On the left is classical closed-loop control, on the right is proposed closed-loop control.

Disturbance Generation

The ideal structure given in Figure 2 above is valid only theoretically. In reality, there is always some kind of external disturbance to the system which can not be modeled during the design stage. Disturbance rejection capability is very crucial in the overall performance of the system and should be considered separately. In this study, an external disturbance is modeled using additive noise to input rotor velocities which can model very general types of disturbances. Four different and independent disturbance sources are used in experiments in order to validate the disturbance rejection capability of the system.

PID control

PID control is the most popular control technique in industry and intelligent machines. It is simple to implement and has shown satisfying performance in most applications. In PID control, the control signal is generated using three components: the proportional part, consisting of multiplying the error signal with a constant, the integral part, consisting of multiplying the integral of the error signal with a constant and the derivative part, consisting of multiplying the derivative of the error signal with a constant. There are three parameters for each output to be determined in a PID control system, K_p , K_i , and K_d .

Optimization with PSO

For finding the optimal parameters of the PID controller, the parameters are initialized randomly within acceptable limits and iteratively optimized by

computing the updated points. Optimization is done using the PSO algorithm and satisfying results are obtained.

In the PSO algorithm, there are several particles used to search the parameter space for the optimum point. The position of each particle is updated in each iteration with three pieces of information. The first piece depends on the previous velocity of the particle. The second piece is about the particle’s known optimum point. Third and the last piece of information is about the known global optimum of the swarm.

Neural control

The proposed controller structure consists of a single layer neural network. Input to the controller is the past and current values of measured outputs and past, current, and future values of reference values. A past window and a future window are maintained to form the input to the controller. Outputs of the controller are the reference rotor velocities. In between the inputs and outputs are the weights of the single-layer network. For each output, the following single-layer network is implemented.

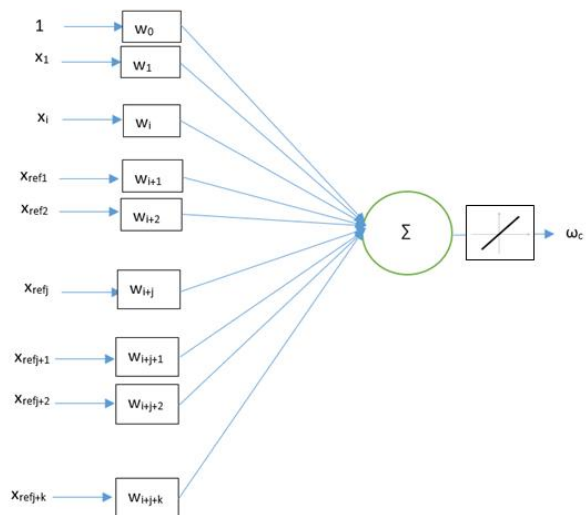


Figure 3. Structure of single layer neural network controller.

Since there are too many parameters to be found, classical PSO is not feasible for single layer neural network controller tuning. A novel solution is proposed in this study for this problem. Initially, a network equivalent to PID controller is designed. So, the parameters of the network are initialized in such a way that input-output relation is equivalent to PID controller tuned by PSO algorithm. After this coarse

initialization, several particles are started from nearby points using random number generation. The performance of each particle is calculated and next point of each particle is computed using standard PSO technique. The results are given in the following section.

3. Results

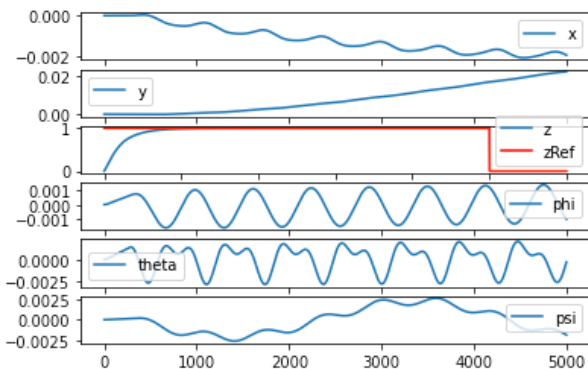


Figure 4. Initial performance of initial pattern vector= 2603.802279047071

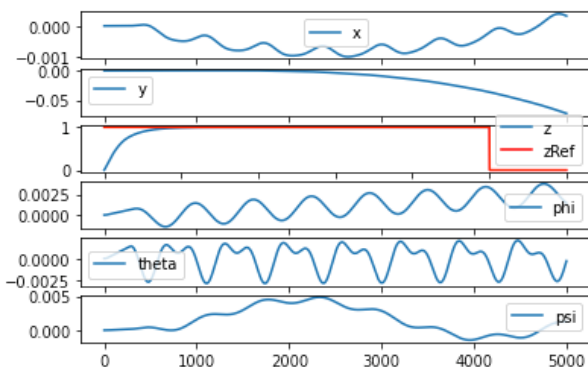


Figure 5. Final performance of optimized LR controller= 2880.3898498702433.

There is more than 10% improvement in performance. Note that this improvement is essential for stability and reliability of the quadcopter. Especially for complex disturbances of high magnitude, this improvement means more flight safety of the quadcopter.

4. Conclusion and Comments

It is clearly seen that the neural controller having more parameters and being more complex than the PID controller shows better performance for complex disturbances. This can be explained by the increased complexity of the controller compensating for complex disturbances which make the system effectively more complex. So, for complex disturbances, the PID controller becomes an underfit. With increased complexity and a much

greater number of parameters, learning becomes a more difficult task requiring a search in parameter space with a much higher dimension. Randomly initializing the parameters results in inhibiting the amount of learning time so starting from a known point of acceptable performance works well as expected.

Starting from a known point of acceptable performance, the controller is grown up to a certain level of complexity to compensate for complex disturbances that cannot be coped enough with a simple PID controller. In further future studies, multilayer neural networks with more than one layer of weights will be designed and tested with more complex disturbances.

5. References

Agarwal, V., & Tewari, R. R., 2021. Improving energy efficiency in UAV attitude control using deep reinforcement learning. *Journal of Scientific Research*, **65**(3), 209-219.

Barzegar, A., & Lee, D. J., 2022. Deep Reinforcement Learning-Based Adaptive Controller for Trajectory Tracking and Altitude Control of an Aerial Robot. *Applied Sciences*, **12**(9), 4764.

Bouadi, H., Cunha, S. S., Drouin, A., & Mora-Camino, F., 2011, November. Adaptive sliding mode control for quadrotor attitude stabilization and altitude tracking. In *2011 IEEE 12th international symposium on computational intelligence and informatics (CINTI)* (pp. 449-455). IEEE.

El Gmili, N., Mjahed, M., Elkari, A., & Ayad, H., 2022. Improved cuckoo search approach based optimal proportional-derivative parameters for quadcopter flight control. *Australian Journal of Electrical and Electronics Engineering*, 1-14.

Idrissi, M., Salami, M., & Annaz, F., 2022. A Review of Quadrotor Unmanned Aerial Vehicles: Applications, Architectural Design and Control Algorithms. *Journal of Intelligent & Robotic Systems*, **104**(2), 1-33.

Jin, X. Z., He, T., Wu, X. M., Wang, H., & Chi, J., 2020. Robust adaptive neural network-based compensation control of a class of quadrotor aircrafts. *Journal of the Franklin Institute*, **357**(17), 12241-12263.

Karakaya, Ş. E., & Goren, A., 2022. Performance Comparison of PID and NARX Neural Network for Attitude Control of a Quadcopter UAV. *Journal of Materials and Mechatronics: A*, **3**(1), 1-19.

Park, D., Yu, H., Xuan-Mung, N., Lee, J., & Hong, S. K. (2019, December). Multicopter PID Attitude

Controller Gain Auto-tuning through Reinforcement Learning Neural Networks. In Proceedings of the 2019 2nd International Conference on Control and Robot Technology (pp. 80-84).

Sonugur, G., Gokce, C. O., Koca, Y. B., Inci, S. S., & Keles, Z., 2021, January. Particle swarm optimization based optimal PID controller for quadcopters. In Dokl Bulg Akad Nauk (**Vol. 74, No. 12**, pp. 1806-14).

Suhail, S. A., Bazaz, M. A., & Hussain, S., 2022. Adaptive sliding mode-based active disturbance rejection control for a quadcopter. Transactions of the Institute of Measurement and Control, 01423312221099366.

Yoon, J., & Doh, J., 2022. Optimal PID control for hovering stabilization of quadcopter using long short term memory. Advanced Engineering Informatics, **53**, 101679.

Doğal Gaz Boru İçi Denetleme Robotları İçin Enerji Depolama Sistemlerinin Tasarlanması

Hüseyin Ayhan YAVAŞOĞLU¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

e-posta: hayhan@yildiz.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8145-719X>

Geliş Tarihi: 05.01.2023 Kabul Tarihi: 13.02.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Boru içi denetleme;
Robotik; Enerji
depolama sistemi;
Doğal gaz boru hattı;

Boru içi denetleme teknolojisi doğal gaz dağıtım hatlarında robotik sistemler ile gerçekleştirilebilmektedir. Robotik sistemlerin tasarlanmasındaki en büyük zorluklar, patlayıcı ortamdan korunma standartlarına (ATEX) uyum ve kritik operasyon sürelerine göre enerji depolama sistemlerinin boyutlandırılmasıdır. Bu çalışmada, robotik sistemler için enerji depolama sisteminin boyutlandırma adımları paylaşılmış, literatürdeki mevcut tasarım yöntemlerinden farklı olarak, tasarım ve üretim aşamalarını kolaylaştıracak iki ayrı maliyet etkin çözüm sunulmuştur. Önerilen tasarım yaklaşımları ATEX Bölge-1 tanımlı modüllere ihtiyaç duymamakta, özellikle küçük çaplı doğal gaz boru hatlarına yönelik tasarım çalışmalarını kolaylaştıracağı değerlendirilmektedir.

Energy Storage Systems for Natural Gas Pipeline In-line Inspection Robots

Abstract

Keywords

In-line inspection;
Robotics; Energy
storage system;
natural gas pipeline;

In natural gas distribution lines, robotic systems can be utilized to implement technology for in-line inspection. Compliance with explosive atmosphere protection standards (ATEX) and sizing energy storage systems for critical operating times are the greatest obstacles when designing robotic systems. In this study, the steps for sizing the energy storage system for robotic systems are outlined, and two cost-effective solutions, distinct from the existing design methods in the literature, are presented to facilitate the design and production phases. The proposed design approaches do not necessitate ATEX Zone-1 defined modules and are believed to facilitate design studies, particularly for natural gas pipelines with small diameters.

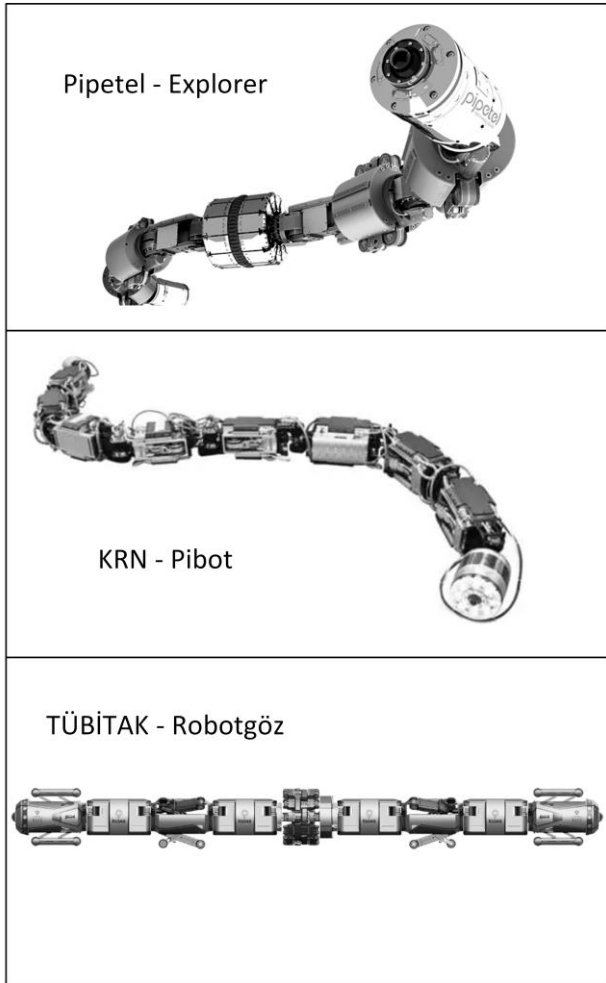
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Doğal gaz enerjisinin kaynaktan tüketim noktalarına taşınması için yaygın olarak boru hatları kullanılmaktadır. Fakat boru hatlarında meydana gelebilecek arıza ve kazalar çevresel etkilere yol açabilir veya insan hayatına sebebiyet verecek kazalara neden olabilirler. Bu nedenle doğal gaz hatları belirli aralıklar ile denetlenmeli, kaza ve arızalar olmadan boru hattı üzerindeki anomaliler erkenden tespit edilmelidir. Gaz arzının devamlılığı ve operasyonel olarak faal olarak tutulabilmesi için yapılan tüm denetim, bakım ve onarım çalışmalarına boru hattı bütünlük programı denmektedir (PIM) (Khan *et al.* 2021). Bu kapsamda denetleme

faaliyetleri için en doğru ve en hassas sonuçlar ise boru içi denetleme (ILI) metodolojisi ile elde edilmektedir (Sheikh, *et al.* 2022). ILI kullanımı doğal gaz boru hattının karakteristiğine, başka bir deyişle iletim veya dağıtım hattı olmasına göre farklılık göstermektedir. İletim hatlarında pig adı verilen akış ile hareket eden cihazlar kullanılmaktadır. Bu cihazlar gelişmiş denetleme sensörlerine sahiptir ve boru içerisinde gaz akışı ile beraber hareket ederler. Hareket için bir enerji ihtiyacı olmadığı için basit bir enerji depolama sistemine (EDS) sahiptirler. Diğer yandan, doğal gaz dağıtım hatlarında ise birçok özel geçiş, arka arkaya dirsekler, sert dönüşler, Tee bağlantılar ve çap değişiklikleri bulunabilmektedir.

Bu nedenle bir uçtan diğer uca akış ile hareket edecek pig benzeri cihazlar, ILI kapsamında dağıtım hatlarında kullanılamamaktadır (Mirshamsi and Rafeeyan, 2019). Bu durumda manyetik akı kaçağı (MFL) sensörü gibi gelişmiş denetleme sensörlerinin dağıtım hatlarında kullanılabilmesi için robotik sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Verma *et al.*, 2022). Boru içi denetleme faaliyetleri için birçok robotik sistem geliştirilmiştir (Yavasoglu, *et al.* 2022). Fakat bu çalışmalar yukarıda bahsi geçen gelişmiş sensör teknolojisine sahip robotlar değildir. Gelişmiş denetleme sensörüne sahip robotların geliştirilmesi ise, istasyon ile haberleşme, birçok modülden oluşan yapının kontrol zorluğu, operasyonel menzil ve standartlar açısından gelişmiş EDS tasarımı gibi birçok zorluk içermektedir. Bu nedenle literatürde bu konu ile ilgili çok fazla çalışmaya rastlanamamaktadır.



Şekil 1. Gelişmiş sensörlü kablosuz boru içi denetleme robotları.

Gelişmiş sensör teknolojisine sahip kablosuz özellikteki ILI robotları için, Şekil-1' de gösterildiği gibi, ticari olarak geliştirilmiş Pipetel firmasına ait Explorer robotu, KNR tarafından geliştirilmekte olan Pibot (Kim *et al.*, 2017) ve TÜBİTAK tarafından geliştirilen Robotgöz çalışmaları bulunmaktadır (Tetik *et al.*, 2019).

Bu çalışmada, yüksek doğrulukta denetleme kabiliyetine sahip ILI teknolojisinin iletim hatlarında olduğu gibi dağıtım hatlarında da kullanılabilmesi için gerekli olan robotik sistemlerin geliştirilmesinde karşılaşılan, büyük zorluklar içeren iki önemli konu ele alınmıştır. MFL sensörüne sahip ILI robotları için EDS'nin boyutlandırılması ve patlamadan korunma standartlarına (ATEX) uygun olarak robotun tasarlanması incelenmiştir. Robotun operasyonlarda yapacağı hareket çeşitliliğine göre enerji tüketim hesaplaması, EDS' nin regülasyonlar açısından tasarım kriterleri ele alınmıştır.

Daha önce doğal gaz denetim robotları için EDS tasarımına yönelik bir çalışma bulunmaması ve ATEX standartlarına uygun tasarım çözümleri sunması açısından, bu makale ile literatüre katkı sağlanmaktadır.

Makale şu şekilde düzenlenmiştir: İkinci bölümde boru içi denetleme ve sensör teknolojileri hakkında bilgiler paylaşılmış, Üçüncü bölümde enerji depolama sistemi boyutlandırması ve güvenliği tartışılmış, dördüncü bölümde patlamadan korunma standartları çerçevesinde tasarım kriterleri tartışılmış, beşinci bölümde maliyet etkin alternatif tasarım önerileri sunulmuş ve altıncı bölümde çalışmanın sonuçları verilmiştir.

2. Boru içi Denetleme (ILI)

Doğal gaz boru hatlarının içeriden muayene edilmesine imkân kılan ILI teknolojileri, tahribatsız muayene (NDT) kapsamında değerlendirilen birçok metodu kapsamakta, bu sayede güvenli bir boru hattı işletmesi mümkün olmaktadır. Elde edilen veriler ile işletme açısından, tamir ve bakımlar için karar destek sistemi oluşturulabilmektedir.

2.1 ILI sensör teknolojileri

NDT kapsamında kullanılan birçok ILI sensör teknolojisi bulunmaktadır. Manyetik kaçak akı (MFL) sensörü, ultrasonik (UT), elektro manyetik akustik transduser (EMAT), girdap akımları (EC), Mekanik temas (MC), lazer profilometre (LP) teknolojileri en yaygın kullanılan sensör teknolojileridir (Feng *et al.*, 2017; Piao *et al.*, 2019).

Boru içi denetleme operasyonları sonrasında boruların hem iç yüzeyindeki, hem de çevresel etkilere daha çok maruz kalan dış yüzeyindeki kusurların tespit edilmesi beklenmektedir. Borunun her iki yüzeyindeki kusurların tespit edilmesi için, EMAT, UT veya MFL sensörlerinin herhangi birinin tek başına kullanımı yeterli olabilir. Fakat anomalilerin içte mi dışta mı olduğunu ayırt etmek için farklı sensör tiplerinin beraber kullanımı veya aynı sensör tipinin farklı ayarlarda kullanılması söz konusudur. Doğalgaz çelik boru hatlarında, boru içi denetleme faaliyetlerinde en çok kullanılan ve olgunlaşmış sensör teknolojisi ise MFL sensörüdür (Bhavani *et al.*, 2022). Bu nedenle bu çalışmada MFL sensörüne sahip ILI robotları temel alınmıştır.

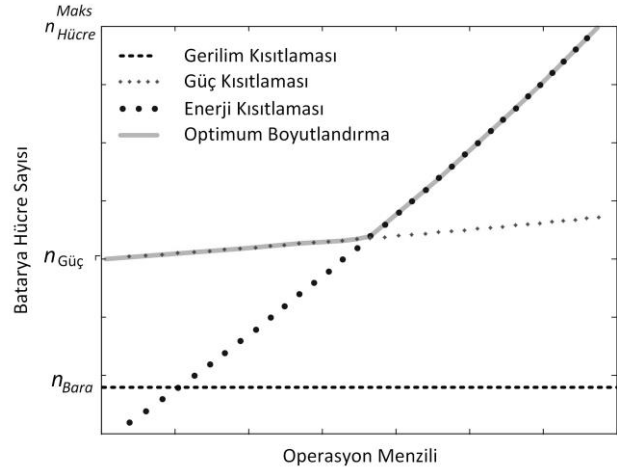
3. Enerji Depolama Sistemi

ILI robotlarında enerji depolama sistemi birden fazla batarya paketinin aynı baraya bağlanması ile oluşmaktadır. EDS'nin boyutlandırılması, batarya yönetim sistemi, hücre korumaları ve enerji ihtiyacının doğru bir şekilde hesaplanması operasyon güvenliği için önem arz etmektedir.

3.1 Batarya paket boyutlandırması

Mevcut ve geliştirilmekte olan gelişmiş sensörlü ILI robotlarının enerji depolama sistemi, genel olarak iki farklı birimden ve kimya olarak lityum bazlı hücrelerden oluşmaktadır. Boru içi denetleme cihazının yer altındaki konumunu, toprak üstünden takip edebilmek için 22 Hz frekansında sinyal yayan acil durum uyarı sistemi kullanılmaktadır. Robotun arıza vermesi durumunda yerinin belirlenmesi açısından bu birim kritik rol oynamaktadır. Robotun arıza vermesi durumunda ana sistemden ayrı olarak, acil durum sisteminin çalışabilmesi için kendine ait bir batarya paketi olması gerekmektedir. Bu birim kendi başına bağımsız çalışmakta ve batarya birimi

çoğu zaman sarf ürünü olarak değerlendirilmekte ve batarya boyutlandırma hesaplamalarına ihtiyaç duyulmamaktadır. Boru içi denetleme cihazının ana enerji depolama sistemi ise, anlık güç gereksinimi, operasyon süresince ihtiyaç duyulan enerji miktarı ve nominal voltaj gereksinimi değerleri göz önünde bulundurularak lityum hücreler kullanılarak optimum değerde boyutlandırılmalıdır. Optimum boyutlandırma tasarım fazında Şekil-2'deki grafikte gösterildiği gibi toplam hücre, paralel ve seri kol sayıları belirlenir ve optimum boyutlandırma eğrisi kısıtlamalar göz önüne alınarak menzile göre değer alan bir fonksiyon olarak oluşturulur. Burada belirli bir seviyeye kadar kısıtlamaların (azami gerilim seviyesinin) ve güç ihtiyacının, eşik değerinden sonra ise enerji ihtiyacının batarya boyutunu belirlediği söylenebilir.



Şekil 2. Batarya boyutlandırma grafiği.

Burada $n_{Hücre}^{Maks}$ modül genişliği ve maliyet gibi kısıtlamalar sebebi ile kullanılacak azami hücre sayısını belirtmektedir. Lityum hücreler, nominal bara gerilimini sağlayacak kadar seri sayıda (n_{Bara}) ve operasyon gereksinimlerini sağlayacak kadar paralel kol sayısında kullanılarak, batarya paketini oluşturmaktadırlar. Tasarım fazında enerji depolama birimi olarak seçilen batarya modülünde hücre sayısı arttıkça robotun ana ağırlığının da artacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Şekil 2'de görüldüğü üzere hücre sayısı arttıkça anlık güç talebinin karşılanması için gerekli batarya hücre sayısında ($n_{Güç}$) da bir miktar artış gözlenmektedir. Özellikle eğimli boru hatlarında robotun hareketi

esnasında toplam çekiş kuvvetine etki eden tırmanma kuvveti (F_{Gr})

$$F_{Gr} = M \cdot g \cdot \sin(\alpha) \quad (1)$$

ve yuvarlanma kuvveti (F_{RR})

$$F_{RR} = M \cdot g \cdot C_r \cdot \cos(\alpha) \quad (2)$$

büyükliklerin hesaplanmasında robotun toplam ağırlığının rolü bulunmaktadır (Fenre and Klein-Paste, 2021). Burada (M) robotun toplam ağırlığını, (α) robotun izleyeceği yoldaki eğimi, (g) yerçekimi ivmesini ve C_r yuvarlanma direnç katsayısını ifade etmektedir. Robot üzerinde N adet bulunan batarya modülü için toplam batarya ağırlığı ($M_{Batarya}$) şu şekilde formülize edilebilmektedir (Yavasoglu *et al.* 2017);

$$M_{Batarya} = n_{paralel} \cdot n_{seri} \cdot m_{hücre} \cdot P_f \quad (3)$$

Burada $m_{hücre}$ hücre ağırlığını, $n_{paralel}$ paralel hücre sayısını, n_{seri} seri hücre sayısını, P_f ise paketleme faktörünü ifade etmektedir. Batarya modülü içerisinde gerilim, akım ve sıcaklık sensörleri bulunmakta ve onlarca hücreden oluşabilmektedir. Batarya modülünde hücrelerarası elektriksel iletiminin sağlanması, aktif veya pasif soğutmanın yapılabilmesi, fiziksel olarak dış ortama karşı dayanıklı olması için çeşitli şekillerde tasarlanmaktadır. Bu tasarım nedeniyle batarya modülünün ağırlığı artmaktadır. Bu ağırlık artışını nitelendiren paketleme faktörü 1.4 değerlerine kadar çıkabilmektedir (Yavasoglu *et al.* 2015).

Pig tarzı ILI cihazlarında batarya paketi tek bir modül içerisinde yer alabilmektedir (Piao *et al.*, 2019). Gelişmiş ILI sensörlü robotlarda ise, robot boyu piglere nazaran daha uzun olmakla beraber özel geçişlerden geçebilecek esnek yapıya sahip olabilmeleri ve tek bir operasyon sırasında birden fazla çapı muayene edebilmeleri için robot çapı piglere nazaran daha düşüktür. Robotlar, hem gerekli fonksiyonların yerine getirilebilmesi hem de istenen serbestlik derecesine sahip olabilmesi için birçok modülün bir araya gelmesi ile uzun ve eklemeli bir yapıdan oluşmaktadır. Bu nedenle gelişmiş ILI robotlarında batarya paketinin tek bir modül

içerisinde bulunması mümkün olamaz. Diğer yandan operasyon güvenliği açısından, batarya modülünün tek bir modül içerisinde yer alması istenen bir tasarım yaklaşımı değildir. Batarya paketlerinin farklı bölgelere dağılmış olması, bir pakette meydana gelen arızanın tüm sistemi etkilemesini engeller. Diğer paketler robotun hareket kabiliyetini sağlayarak, robotun boru içerisinde kalmadan operasyonu tamamlamasını mümkün kılabilir. Doğal gaz iletim hatlarında kullanılan pig cihazının enerjisi operasyon tamamlanmadan tükenmesi durumunda hattın geri kalan kısmı ölçülmeden operasyon tamamlanır. Bu durum hat güvenliği açısından bir sorun teşkil etmez. Sadece pigin enerjisiz kaldığı boru hattı için denetleme yapılamamış olur. Robot operasyonlarında ise batarya paketinden alınan enerji ile tahrik motorları robotun tekerleklerine güç aktarımı sağlamaktadır. Robotun enerjisiz kalması durumunda, robot boru içerisinde hareketini sağlayamaz. Bu durumda robotun acil durum sinyali takip edilerek, yerinin tespit edilmesi ve kazı çalışması sonucu boru hattı kesilerek robotun hat dışına taşınması gerekmektedir. Bu durum robot operasyonlarında en kötü senaryo olarak değerlendirilebilir. Dolayısı ile ILI robotları için EDS tasarımı ve boyutlandırılması büyük önem arz etmektedir.

3.1 Batarya modülü

Batarya modülleri, lityum hücrelerden oluşmaktadır. Her bir batarya modülüne ait verilerin izlenmesi ve güvenlik önlemlerinin alınabilmesi için batarya yönetim sistemi (BMS) kullanılmaktadır (Sylvestrin *et al.*, 2021). BMS aşırı sıcaklık, aşırı gerilim, aşırı akım gibi birçok önemli durumu izleyip gerekli durumlarda enerji akışını kesebildiği gibi, hücrelerin şarj esnasında yüksek gerilime maruz kalmaması için dengeli şarj imkânı sağlamaktadır. Günümüzde bazı batarya hücreleri kendinden koruma sistemlerine sahip olabilmektedir. Batarya hücreleri aşırı akıma karşı koruma sistemi (CID) ve yüksek sıcaklık koruma tertibatı (PTC) gibi güvenlik katmanlarına sahip olarak üretilmektedir (Augeard *et al.*, 2015). CID bir sigorta gibi davranmaktadır. Hücre içinde gaz basıncı daha önceden belirlenmiş olan ve batarya hücresinin

çalışma koşullarını aşan tehlikeli seviyelere ulaştığında akımı keser. PTC daha çok hücre dışında oluşacak kısa devre tehlikelerine karşı tasarlanmış bir koruma metodudur. Hücre içerisinde ince bir metal ile lamine edilmiş polietilen halka olarak tasarlanan bu yapı aşırı akıma maruz kaldığında ısınır ve direnci artar, kısa devre tehlikesi geçtikten sonra PTC soğur ve elektriksel olarak tekrar iletken duruma geri döner. PTC ve CID korumalarına sahip hücre kullanımı, BMS ile sağlanan güvenlik koşullarını arttırmaktadır.

Günümüzde, hücrelerin neredeyse tamamen eşdeğer olmasına imkân verecek üretim teknolojileri ile beraber, yapısal farklılıkların minimize edilmesi hücre dengelemesi ihtiyaçlarını azaltsa da, bataryanın şarj edildiği sabit gerilim evresinde BMS'in hücre dengeleme özelliği batarya ömrü açısından önem teşkil etmektedir (Augeard *et al.* 2015).

Batarya modülleri genel olarak patlamadan korunma tedbirleri gereği kapalı bir muhafaza içerisinde bulunur, basınç ve sızdırmazlık özelliklerine sahip bir yapı içerisine alınırlar. Bölüm 5'de daha detaylı olarak koruma yöntemleri ve önerilen tasarım yaklaşımları sunulmuştur.

3.2 Enerji ihtiyacının hesaplanması

Boru içi denetleme robotlarında enerji ve anlık güç ihtiyacının belirlenmesi operasyon süresi ve menzil ölçütlerinin karşılanması açısından önemlidir.

Teorik olarak boru içi denetleme robotunun enerji ihtiyacı ön tasarım aşamasında şu şekilde hesaplanır. Öncelikle robotun fonksiyonel olarak farklı çalışma şekillerine sahip olabileceği bölgeler belirlenir. Bunlar düz boru hattında ilerleme, tırmanma, dirsek geçme, vb. olarak sıralanabilir. Bu bölgeler için toplam anlık güç ihtiyacı n adet bileşene sahip robot için aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$\sum_{k=1}^n NG_k \cdot KS_k \cdot TF_k \quad (4)$$

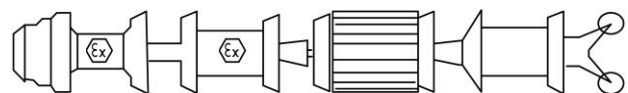
Burada NG , KS ve TF sırası ile bileşene ait nominal gücü, talep faktörünü ve kullanım sıklığını belirtmektedir. Her bir bölgedeki anlık güç ihtiyacı belirlendikten sonra toplam enerji ihtiyacı hangi bölgelerde ne kadar süre ile bulunabileceği göz önüne alınarak hesaplanır. Prototip aşamasında

yapılacak deneyler sonrasında elde edilen verilere göre ön tasarım hesapları güncellenir ve batarya paketi boyutlandırması tamamlanır.

4. Enerji Depolama Sistemleri ve Operasyon Güvenliği

Denetleme robotları ve pigler doğal gaz boruları içerisinde denetim yaptıkları için patlamadan korunma standartlarına (ATEX) uygun olarak dizayn ve imal edilmeleri gerekmektedir (ChenS *et al.*, 2020). Başka bir ifade ile boru içi denetleme cihazları tehlikeli bölgelerde çalışırken tutuşturucu kaynak oluşturmamaları gerekmektedir. Doğal gaz borularının içi yanıcı gazlar ihtiva etmesine karşın, yakıcı madde içermediği için ATEX bölgesi olarak tanımlanmamaktadır. Fakat piglerin ve robotların hatta verilir, hattan alındığı bölgeler ATEX bölgeleri içerisinde kalmakta ve Bölge-1 tanımına göre güvenlik önlemlerinin alınması beklenmektedir (Europe, 2019).

Bu durumda güvenlik standartlarına uygun denetim cihazlarını üretmek için genel olarak iki yol izlenebilmektedir. Birincisi cihaz üzerindeki tüm muhafazaların, açıkta kalan elektronik cihazların ATEX standartları dâhilinde olmasıdır. Bu durumda cihaz operasyon yapacağı ATEX bölgesine yönelik sertifikalı birimler kullanılarak üretilir veya ilgili testler yapılarak ürünün istenen özelliklere sahip olduğu doğrulanır. İkinci yol ise, patlayıcı ortam ile denetleme cihazlarının neden olabileceği tutuşma kaynaklarının olası temaslarından kaçınmaktır. Bu konuda literatür incelendiğinde, ILI teknolojisinde önde gelen firmalardan Rosen Grub'un ATEX yaklaşımı maliyet etkin bir çözüm sunmaktadır. Rosen tasarım yaklaşımında, robot veya pigin kısmen ATEX'e uygun üretilmesi, ATEX'e uygun olmayan modüllerin ise boru içerisinde yani ATEX tarafından bölge olarak tanınmamış alanda çalıştırılarak ATEX'e uyumlandırılmasıdır. Rosen Grup yaklaşımına göre yapılan pig tasarımı aşağıdaki diagram ile verilmiştir (Wolbeck and Beuker, 2011)



Şekil 3. ATEX uyumlu sistem tasarımı.

ATEX uyumlu sistem tasarımında Şekil 3’de ifade edildiği gibi ilk iki modül ATEX standartları kapsamında, geri kalan modüller ATEX standartından bağımsız olarak üretilmiştir. ATEX standartında üretilmeyen modüller boru içine yani tehlikesiz bölgeye alındıktan sonra enerjilendirilmekte böylece tüm sistem için ATEX uyumlandırması sağlanmaktadır. Burada ilk iki modülün batarya ve verici modülleri olduğu diğer modüllerin ise ölçüm ve elektronik komponentleri muhafaza eden modüller olduğu söylenebilir. Böyle bir yapı pigler için uygun bir çözüm olsa da, çok daha fazla modüle sahip robotlar için daha farklı çözümlerin kullanılması gerekmektedir. Birden fazla modül içerisinde batarya paketi bulduran robotlarda, sistemin tamamen ATEX standardı dışında geliştirilerek, ATEX bölgesi dışında enerjilenebilmesi için bataryanın mekanik yollar ile açılıp kapanmasını tetikleyecek unsurlar kullanılabilir.

Bu tetikleyiciler robotun hatta alınıp verildiği kısım olan launcher içerisinde iken mekanik bir kol yardımı ile tetiklenmesini sağlayabilecek bir yol olabileceği gibi belirli bir basınç altında olduğunu başka bir deyiş ile doğal gaz ortamına ulaştığını anlayabilecek basınç anahtarları da kullanılabilir. Ayrıca, Genel olarak modüler yapıda dizayn ve imal edilen boru içi denetleme cihazlarının muhafazaları içerisinde soğutma sıvısı kullanılması, ATEX ortama girdiği takdirde enerjilenen modüllerin içerisinde yakıcı madde bulunmasını engelleyerek standartlara uyumu kolaylaştırmaktadır.

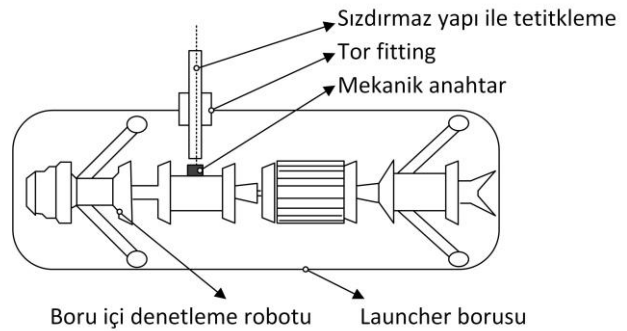
5. Alternatif ATEX’e Uyumluluk Yöntemleri

Bu kısımda, 4. Bölümde anlatılan mevcut ticari sisteme alternatif olarak, ATEX standartlarına uyumluluk sağlayarak robotik sistem geliştirebilmeye imkan sağlayan çözüm yöntemleri önerilmektedir. Robotik sistemlere, Rosen Grubun metodolojisi (Wolbeck and Beuker, 2011) temel alınarak birçok farklı yaklaşım uyarlanabilir. Buradaki amaç ATEX tanımlı bölgelerden kaçınarak operasyonun gerçekleştirilmesini sağlayacak bir yöntem izlenmesi ve bu sayede tasarım, üretim kolaylığı sağlayan maliyet etkin çözümlerin elde

edilmesidir. Bu çalışmada önerilen yöntemlerin Rosen yaklaşımından farkı, ATEX Bölge-1 sertifikalı modüle ihtiyaç duyulmamasıdır.

5.1 Mekanik tetikleyici anahtar kullanımı

Alternatif ilk tasarım önerisi, mekanik anahtar kullanımıdır. Dışarıdan tetiklenecek bir mekanik anahtar ile, robot güvenli ortam olan boru içine alındıktan sonra enerjilenmesi sağlanabilir. Robotik sistemlere boru dışından mekanik olarak müdahale edilebilir. Buna en iyi örnek robotların sandviç vanayı geçebilmek için kullandıkları boru içi yüzey kaplamanın dışarıdan hareket ettirilebilmesidir (Jang *et al.* 2022). Robotlar boru hattına hot-tap adı verilen noktaya sandviç vana ile bağlanan launcher adı verilen bir boru ile girebilmektedir. Sandviç vana açık olduğunda boru iç yüzeyinde büyük bir açıklık oluşturmaktadır. Bu açıklıktan robot kollarının takılmadan geçebilmesi için boru içini kaplayacak dışarıdan hareket ettirilebilen bir mekanik parça kullanılmaktadır. Aynı prensip kullanılarak robot enerjisiz halde hatta alındıktan sonra ve basınç manometreleri ve sensörler yardımı ile launcher biriminin tamamen güvenli olduğu anlaşılınca, şekil-4’te verildiği gibi tor fitting (tor vanası) içerisinde hareket edecek bir mekanik anahtar ile batarya ile ana bara arasındaki elektriksel devre tamamlanarak robot enerjilendirilebilir. Bahsi geçen tor fitting robotun doğal gaz hattına alınacağı sandviç vanaya bağlanacak olan launcher boru hattı üzerinde bulunacaktır.



Şekil 4. Mekanik anahtar kullanımı.

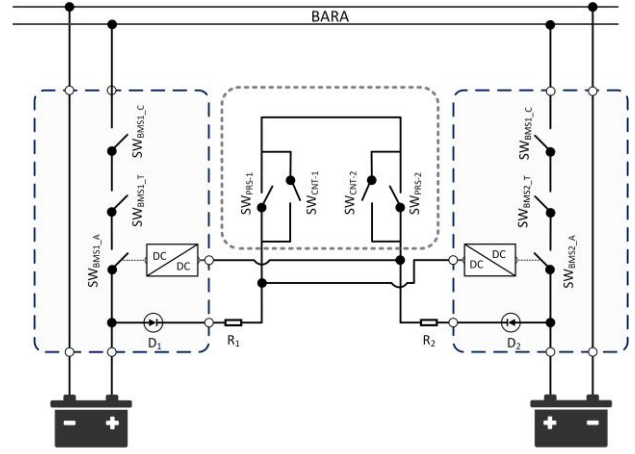
Burada tor fitting denilen yapılar, doğal gaz borularından branşman alabilmek canlı hat üzerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Özel tasarımlar ile bu birimlerden boru içerisine ATEX standartları dahilinde ulaşmak mümkündür.

5.2. Basınç anahtarı kullanımı

5.1' de verilen tasarım önerisi, ILI denetim cihazlarının üretimi açısından kolaylık sağlasa da, operasyon kolaylığı açısından doğal gaz dağıtım işletmeleri tarafından öncelikle tercih edilen bir yaklaşım olmayabilir.

Bu çalışmada sunulan, ikinci tasarım önerisi basınç anahtarı kullanımıdır. Bu tasarım önerisi, ilk sunulan tasarım alternatifine göre operasyonel kolaylığı sağlamaktadır. İkinci tasarım önerisi doğal gaz borularındaki pozitif basınca dayanmaktadır.

En basit manada, ILI cihazları önce launcher borusuna alınmakta, launcher kapağı kaptılmakta sonrasında launcher borusu azot gazı ile süpürülmekte, ortamdaki yakıcı gaz uzaklaştırılmakta, sonrasında doğal gaz launcher borusu basınçlandırılmaktadır. Daha sonra sandviç vana açılarak launcher ve doğal gaz boru hattı birleştirilmekte ve ILI cihazı böylece hatta girebilmektedir. Robot launcher borusuna alınırken ve launcher borusu içerisinde iken atmosfer basıncına maruz kalmaktadır. Ancak boru hattı süpürülüp, içerisi doğal gaz ile doldurulduğu durumda basınçlı ortama maruz kalmaktadır. Ölçülebilir çaplardaki boru hatlarının basıncı, işletme tarafından belirlenmekte ve genel olarak 20 bar ve üzerinde olmaktadır. Dolayısı ile seçilecek belirli bir eşik değeri sonrası tetiklenecek mekanik bir basınç anahtarı batarya ile ana bara arasındaki enerji akışını kontrol edebilir. Böylece robot ortam doğal gaz ile basınçlanıncaya kadar enerjisiz kalacak ve bir tutuşturma kaynağı teşkil etmeyecektir. Birden fazla basınç anahtarının seri bağlanarak bataryaların tetiklenmesi ile güvenlik katsayısı arttırılabilir. Şekil-5'te iki batarya modülüne ve iki basınç anahtarına sahip bir robotik sistem için, Bataryalara bağlı BMS'lerin aktif olmasını sağlayan pinlerini tetikleyen iki basınç anahtarının seri olarak kullanımı gösterilmiştir.



Şekil 5. Basınç anahtarı ile batarya modüllerinin devreye alınması.

Burada $k=1,2$ olmak üzere $SW_{BMSk,T}$ ve $SW_{BMSk,C}$ sırası ile batarya yönetim sisteminin aşırı sıcaklık ve akım koruma anahtarlarını simgelemektedir. $SW_{BMSk,A}$ ise basınç anahtarları vasıtası ile tetiklenerek açılan batarya yönetim sisteminin ana anahtarıdır. SW_{PRS-K} ile belirlenen basınç değerinde robotun aktif olabilmesi için kullanılan basınç anahtarlarını simgelemektedir. SW_{CNT-K} ile ise basınçsız ortamda tamir ve bakımlar için robotun çalıştırılabilmesi için kullanılan manuel anahtarları simgelemektedir. Bu yaklaşım daha fazla basınç anahtarının seri bağlanması ile güvenlik katsayısı arttırılabilir, ikiden fazla batarya modülüne sahip robotlarda ikiyeşerli gruplar veya üçerli gruplar halinde bağlantı devresi güncellenebilir.

6. Tartışma ve Sonuç

Çelik doğal gaz iletim hatlarında, boru içi denetleme faaliyetleri uzun yıllardan beri ülkemizde ve dünyada gerçekleştirilmektedir. Dağıtım hatlarında ise, bu teknolojinin uygulanması olgunlaşmamıştır. Çelik doğal gaz dağıtım hatlarının denetiminde, MFL benzeri gelişmiş sensörlere sahip robot uygulamalarına ihtiyaç olsa da, geliştirilmelerindeki zorluklar nedeni ile günümüzde sadece bir firmanın ticari ürünü bulunmaktadır (Yang *et al.* 2022). Bu robotların geliştirilmesindeki zorluklardan en önemlisi ATEX ortamda çalışacak şekilde tasarlanabilmesi ve EDS'lerinin optimize edilmesidir.

Bu çalışmada batarya paketlerinin optimize edilebilmesi için bir tasarım grafiği oluşturulmuştur.

Diğer yandan robotik sistemin en kritik parçası olan batarya modülünün güvenliği, batarya yönetim sistemi ile beraber PTC ve CID korumalı hücrelerin kullanımı ile arttırılabileceği değerlendirilmiştir.

Robotlar ATEX standartları açısından güvenli bir bölge olan, boru içerisinde operasyon yapmalarına karşın, boru hattına girerken ve boru hattından alınırken kısmi süreli de olsa ATEX tanımlı bölgelerde bulunmaktadır. Bu bölgeler ile temasları tasarım güvenlik standartlarını arttırmakta ve üretimleri zorlaşmaktadır. Bu makalede robotların ATEX bölgelerde enerjisiz kalacağı ve güvenli bölgelerde aktif olacağı kontrol sistemleri önerilmiştir. Bu sistemler ticari olarak kullanılan bir metodolojiyi temel aldığı için güvenilir ve mevcut yöntemlere nazaran daha basit çözümler sunmaktadır.

Bu makale ile önerilen, mekanik anahtar veya basınç anahtarı kullanımı, robotik sistemlerin ancak doğal gaz boru hattı içerisinde aktif olmasını sağlamaktadır. Böylece literatürdeki mevcut yöntemlerde sunulan en az bir modülün ATEX standartlarında olması koşuluna gerek kalmadan, ATEX bölgelerinde çalışmaktan kaçınabilen bir yaklaşım önerilmiştir. Bu şekilde maliyet etkin basit, etkili ve güvenli bir çözüm sunulmaktadır.

Robotlarda kullanılması gereken, ATEX Bölge-1 standartlarında üretilen birçok bileşen, aynı özellikteki standart ticari ürünlere göre 6 kata kadar büyük hacim gerektirebilmektedir. Önerilen alternatif tasarım yaklaşımları, mevcut ticari bileşenlerin kullanımını mümkün kılmakta, bu nedenle özellikle küçük boyutlu boru çapları için ILI teknolojisini kullanan robotların tasarımını kolaylaştırmaktadır.

7. Kaynaklar

Augeard, A., Singo, T. Desperes, P., Perisse, F., Menecier, S. and Abbaoui M., 2015. Arc analysis to the CID of lithium battery cells in high-current applications. *Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts*, New Orleans, USA doi:10.1109/HOLM.2014.7031038.

Bhavani, N., Senthilkumar, G., Kunjumohamad, S.

Pazhani, A. and Kumar R., 2022. Real-Time Inspection in Detection Magnetic Flux Leakage by Deep Learning Integrated with Concentrating Non-Destructive Principle and Electromagnetic Induction. *IEEE Instrumentation and Measurement Magazine*, **25(7)**, pp. 48–54. doi:10.1109/MIM.2022.9908257.

Chen, J., Westwood, S. and Heaney, D., 2020. A Feature-Specific Probabilistic Assessment of Pipeline Defect Size From ILI MFL Signal Using Convolutional Neural Network. *Proceedings of the 2020 13th International Pipeline Conference*. **(1)** .Virtual, Online. September 28–30, doi.org/10.1115/IPC2020-9331.

Europe, W., 2019. ATEX equipment and zones explained *World Pumps*, **2019(3)**, pp. 22–23. doi:10.1016/s0262-1762(19)30034-3.

Feng, Q., Li R., Nie B., Liu, S., Zhao L. and Zhang H., 2017. Literature Review: Theory and Application of In-Line Inspection Technologies for Oil and Gas Pipeline Girth Weld Defection, *Sensors*, **17(1)** doi.org/10.3390/s17010050

Fenre, M.D. and Klein-Paste, A., 2021. Bicycle rolling resistance under winter conditions, *Cold Regions Science and Technology*, **187**, p. 103282. doi:10.1016/j.coldregions.2021.103282.

Jang, H., Kim T., Lee C., Kim J., Lee H. and Choi H., 2021. Journal of Pipeline Science and Engineering Risk-based pipeline integrity management : A road map for the resilient pipelines, *Journal of Pipeline Science and Engineering*, **1(1)**, pp. 74–87. doi:10.1016/j.jpse.2021.02.001.

Kim, D., Yoo, H., Cho, S., Koo, S. Kim, D., Yoo, J. and Rho, Y., 2017. Inspection of Unpiggable Natural Gas Pipelines Using In-Pipe Robot, *AETA 2016: Recent Advances in Electrical Engineering and Related Sciences*, Springer International Publishing, **415** pp. 364–373.

Mirshamsi, M. and Rafeeyan, M. 2019. Speed control of inspection pig in gas pipelines using sliding mode control, *Journal of Process Control*, **77**, pp. 134–140. doi:10.1016/j.jprocont.2019.03.001.

Piao, G., Guo, J., Hu, T., Deng, Y. and Leung, H., 2019. A novel pulsed eddy current method for high-speed pipeline inline inspection, *Sensors and Actuators*, **295**, pp. 244–258. doi:10.1016/j.sna.2019.05.026.

- Sheikh, T., Sampath, S. and Bhattacharya, B., 2022. Sensors and Actuators : A . Physical Bimorph sensor based in-line inspection method for corrosion defect detection in natural gas pipelines, *Sensors and Actuators: A. Physical*, **347**, p. 113940. doi:10.1016/j.sna.2022.113940.
- Sylvestrin, G.R., Scherer, H.F. and Hideo Ando Junior, O., 2021. Hardware and Software Development of an Open Source Battery Management System, *IEEE Latin America Transactions*, **19(7)**, pp. 1153–1163. doi:10.1109/TLA.2021.9461844.
- Tetik, Y.E. Yavasoglu H. A., Gokce, K. ve diğ., 2019. BİDR : Boru İçi Denetleme Robotu, *Türkiye Robotbilim Konferansı*, İstanbul, Türkiye.
- Verma, A., Kaiwart, A., Dubey, D. N., Naseer, F. and Pradhan S., 2022. A review on various types of in-pipe inspection robot, *Materials Today: Proceedings*, **50**, pp. 1425–1434. doi:10.1016/j.matpr.2021.08.335.
- Wolbeck, S. and Beuker, T., 2011. ATEX-Compliant In-Line Inspection Services, *6 th Pipeline Technology Conference*, pp. 1–7, Berlin, Germany.
- Yang, Y., Gao, B., Liu, D., Ma, Q., Li, H. and Woo H., 2022. Electromagnetic Pigging System Based on Sandwich Differential Planar Coil, *IEEE Sensors Journal*, **(22)19**, pp. 18903-18913, 2022, doi: 10.1109/JSEN.2022.3201093.
- Yavasoglu H. A., Ünal İ., Koksoy A., Tetik Y. E., G.K., 2022. *Long Range Wireless Communication for Natural Gas Pipeline Inspection Robot*. 3rd SDEWES LA Conference Sao paulo.
- Yavasoglu, H. A., Shen, J., Shi, C., Gokasan, M. and Khaligh, A., 2015. Power Split Control Strategy for an EV Powertrain With Two Propulsion Machines, *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, **1(4)**, pp. 382–390. doi:10.1109/TTE.2015.2504406.
- Yavasoglu, H. A., Shi, C. and Gokce, K., 2017 Energy storage systems for EVs with two propulsion machines, *IEEE Transportation and Electrification Conference and Expo, Chicago, USA*, pp. 696–700. doi:10.1109/ITEC.2017.7993354.

Some Physicochemical Properties and Fatty Acid Compositions of Different Originated Anatolian Water Buffaloes Milk Samples

Zeki Gürler¹, Senem Güner², Tuğba Dedebaş³, Teslime Ekiz Ünsal⁴

¹ Afyon Kocatepe University, Veterinary Faculty, Department of Food Hygiene and Technology, Afyonkarahisar.

^{2,4} Afyon Kocatepe University, Engineering Faculty, Department of Food Engineering, Afyonkarahisar.

³ Afyon Kocatepe University, Bolvadin Vocational School, Department of Food Technology, Afyonkarahisar.

e-posta¹: zgurler@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9037-2945>

Sorumlu yazar e-posta²: sguner@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6697-5535>

e-posta³: tugbadedebas@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1663-0165>

e-posta⁴: tekiz@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7708-3420>

Geliş Tarihi: 10.01.2023

Kabul Tarihi: 23.02.2023

Abstract

This study was carried out to determine the physicochemical properties and the fatty acid composition of milk samples collected from different originated Anatolian water buffaloes living in the same farm. The fat amounts in samples were ranged between 5.24 and 8.67%. The fatty acids with the highest ratios in buffalo milk fat belonged to C16:0 (palmitic acid), C18:1 (oleic acid), C18:0 (stearic acid) and C14:0 (myristic acid). Saturated fatty acids (SFA) (62.6 to 67.3 %) were found to be more dominant in buffalo milk fat than monounsaturated fatty acids (MUFA) (28.1 to 32.99 %) and polyunsaturated fatty acids (PUFA) (3.22 to 9.57%). Conjugated linoleic acid contents of the samples were determined between 1.46 % and 2.11 %. The conjugated linoleic acid ratios of the samples were similar. It was concluded that origin difference was effective on the physicochemical properties and the fatty acid composition of buffalo milk. It is thought that the results obtained from this study will contribute to obtaining information about the nutritional properties of Anatolian buffalo milk and to improve the nutritional and technological properties of products.

Keywords

Water buffalo; Milk fat; Milk composition; FAME analysis

Farklı Orijinli Anadolu Mandalarına Ait Süt Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri ve Yağ Asidi Bileşimleri

Öz

Bu çalışma, aynı çiftlikte yaşayan farklı orijinli Anadolu mandalarından toplanan süt örneklerinin fizikokimyasal özelliklerini ve yağ asidi kompozisyonunu belirlemek amacıyla yapılmıştır. Örneklerdeki yağ miktarları % 5,24 ile % 8,67 arasında değişmiştir. Manda sütü yağında en yüksek oranlara sahip yağ asitleri C16:0 (palmitik asit), C18:1 (oleik asit), C18:0 (stearik asit) ve C14:0 (miristik asit) yağ asitlerine aittir. Doymuş yağ asitlerinin (SFA) (% 62,6 ila % 67,3) manda sütü yağında, tekli doymamış yağ asitlerinden (MUFA) (%28,1 - % 32,99) ve çoklu doymamış yağ asitlerinden (PUFA) (% 3,22 -% 9,57) daha baskın olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, örneklerin konjuge linoleik asit içerikleri % 1,46 ile % 2,11 arasında belirlenmiş ve konjuge linoleik asit oranları benzer bulunmuştur. Menşe farkının manda sütünün fizikokimyasal özellikleri ve yağ asidi bileşimi üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmadan elde edilen verilerin Anadolu manda sütünün besinsel özellikleri hakkında bilgi edinilmesine ve ürünlerin besinsel ve teknolojik özelliklerinin iyileştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler

Manda; Süt yağı; Süt kompozisyonu; FAME analizi

1. Introduction

Milk has high nutritional values and various health benefits and is an animal food that is heavily consumed by the society in all development and life stages (Nicolaou *et al.* 2011). Buffalo milk is a type of milk with a higher protein, fat and mineral (especially calcium and phosphorus) content than cow milk (Dame *et al.* 2010). Buffalo milk, which cannot be considered as drinking milk directly due to its intense aroma and taste, can be used in the productions of kaymak (similar to the clotted cream), butter, yoghurt and cheese (Kara *et al.* 2018, Aydın and Güneşer 2021, Salzano *et al.* 2021). Their intense aroma and taste are mainly occurred by high amounts of fats. Kaymak, which has a high milk fat content from these products, is a high nutritious food used as a breakfast food, alongside desserts, or as a condiment in some confectionery (Pamuk 2017).

Fat is one of the most important fractions of milk and also liable for the high energy and nutritional value of the milk. In addition, its high fat content makes buffalo milk extremely convenient for the milk product processes (Ménard *et al.* 2010). Within the same species, the circumferential conditions, including climate, feeding diet, number and stage of lactation, and genetic factors can significantly affect the chemical composition of the milk (Kanwal *et al.* 2004, Garau *et al.* 2021). Considering both intra- and inter-species differences, the most variable component of the milk is the lipid fraction (Aganga *et al.* 2002, Jensen *et al.* 2002). The fatty acid composition of the milk determines the texture, color and flavor which are some of its significant parameters (Gürsoy *et al.* 2021).

It has been reported that the fatty acid composition of buffalo milk varies as a function of breed, lactation stage, season, and animal diet (Arumughan and Narayanan 1981, Patiño *et al.* 2008, Talpur *et al.* 2007, Talpur *et al.* 2008). Conjugated linoleic acid is one of the important milk fatty acids. The main sources of CLA and its isomers are milk, meat and their products from ruminant animals (Fleck *et al.* 2021). About 80 to 90% of CLA

in milk fat is found as the isomer of cis-9, trans-11 (Zongo *et al.* 2021). It is stated that the conjugated linoleic acid has various physiological properties such as anticarcinogen, antidiabetogen, antiadipogen, and antiatherosclerotic agent etc. (Belury 2002, Jiao *et al.* 2021, Wang *et al.* 2022). The milk and milk products are quite important in worldwide. The milk composition and its attributes of common milks (such as cow, sheep, and goat) have been studied in detail. However there are few studies conducted for the buffalo milk and for the comparison of the origin differences. Thus, the Anatolian buffalo milk has not been studied in detail. The aim of this study was to compare the milk of different originated Anatolian water buffaloes living in the same farm in terms of the physicochemical and fatty acid (especially conjugated linoleic acid) content.

2. Material and Method

2.1 Material

Buffalo milk samples were collected from Anatolian water buffaloes belonged to four different regions (Afyonkarahisar, Çorum, Balıkesir, and Diyarbakır) in Turkey living in the same farm. The animals were located in Afyon Kocatepe University, Faculty of Veterinary Medicine, Education Research and Application Farm. Milk fats extracted from these milks were used to determine their fatty acid composition and conjugated linoleic acid (CLA) contents of different regions.

2.2 Milk fat extraction

The extraction of milk fat was conducted according to Güner *et al.* (2021) with some modifications. The 20 ml of milk was mixed with the 40 ml of methanol-chloroform solution (1:1, v/v). The mixture was shaken vigorously for a min and then kept at ambient temperature for 1 h. The lower phase was collected and dried under vacuum using a rotary evaporator. The obtained milk fat samples were stored at 4°C until further use (Güner *et al.* 2021).

2.3 Determination of physicochemical compositions of buffalo milk samples

Buffalo milk samples compositions (fat, protein, lactose, total dry matter and non-fat dry matter) were determined using the Milk Analyzer MID - Infrared (MIRIS).

2.4 Determination of fatty acid compositions of milk fats

The fatty acid compositions of the milk fat samples were obtained using fatty acid methyl esters (FAME) analysis (Güner *et al.* 2021). For the FAME analysis, the milk fat samples were diluted using hexane and following that mixed with potassium hydroxide. The methylated fatty acids of samples were analyzed with a GC HP 6890N system, assembled with a flame ionization detector (FID) and a HP-88 capillary column (Agilent J&W Scientific, Santa Clara, CA, USA; 60 m x 0.25 mm). The split rate was 70:1 and the carrier gas (hydrogen) was 0.4 ml/min. The injection and detector temperatures were 270°C and 290°C, respectively. The initial oven temperature was 60°C, gradually heated to 103°C at a rate of 10°C /min, gradually heated to 170°C at a rate of 6.5°C /min, gradually heated to 215°C at a rate of 3°C /min and held for 10 min. Later the oven was heated to 235°C at a rate of 5°C /min and held at this temperature for 5 min. The peaks of the compounds were identified using the FAME Mix 37 standards (Supelco, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA).

2.5 Statistical analysis

Data were fabricated as the averages of duplicates and expressed with the standard deviations. The One-way ANOVA (analysis of variance) was used to compare the groups ($P < 0.5$) and Tukey's studentized range test was done to observe the differences in the groups using JMP Pro 11 statistical analysis system (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

3. Results and Discussion

3.1. Physicochemical compositions of buffalo milk samples

The physicochemical properties (fat, protein, lactose, total dry matter, non-fat dry matter) of the

different originated Anatolian water buffaloes milk samples were shown in Table 1.

The fat level in samples was in the range of 5.24 and 8.67%. In the present experiment, the lowest fat content was identified for the OR2 (5.24%) while for the sample OR3 showed the highest value (8.67%) (Table 1). The fat amount in the sample OR2 was statistically different ($P < 0.05$) from the others ($P < 0.05$). Similar fat amounts were found for the buffalo milk samples (Varricchio *et al.* 2007, Han *et al.* 2012, Kashwa 2016, Çinar *et al.* 2019, Gürler *et al.* 2021). The results show that, the fat amount in the samples other than the sample OR2, are in agreement with the reported literature.

For the protein, the lowest level was obtained for the OR4 (3.38%) and the highest level belonged to the OR3 (4.73%). In the literature, the amount of protein of the buffalo milk was found as 5.53% (Gürler *et al.* 2021), 4.70% (Han *et al.* 2012), 4.71% (Kashwa 2016) and 4.5% (Varricchio *et al.* 2007). Compared to the literature, the protein content of the samples of the OR2 was lower, while the others are compatible with previously recorded data. In this study, the protein amounts of the provinces OR1/OR2 and others showed significantly difference.

In all investigated buffalo milk samples, the OR4 contained the lowest and the OR1 highest amounts of lactose. In the studies of (Han *et al.* 2012, Kashwa 2016, Çinar *et al.* 2019, Gürler *et al.* 2021) reported that the lactose in the milk was 4.60%, 4.84%, 4.84% and 4.97%, respectively. In the current study, amount of lactose of the sample OR4 was found to be much lower compared to the previous studies. All province sample groups exposed similar lactose amounts, except for the OR4, which was the lowest. The concentration range of total solids was from 13.55 to 18.46% as given in Table 1. The lowest value (13.55%) was found for the OR4 and the highest value (18.46%) was found for the OR3. Han *et al.* (2012), Kashwa (2016) and Gürler *et al.* (2021)] reported that the total solids in the milk was ranged from 17.11 to 18.83% which was higher than the OR4 and OR2 province samples in the current study. In general, the milk samples of OR3 and OR1 were in accordance with the literature.

Among all samples, the OR4 had the lowest amount of non-fat dry matter (6.73%), followed by the OR2 (8.86%) and the highest value was found in the OR1 (9.82%). In the current study, the amount of non-fat dry matter of the sample OR4 was found to be lower than reported values of Çınar *et al.* (2019) and Gürler *et al.* (2021), while the others were compatible with the literature.

3.2. Fatty acid compositions of milk fats

The fatty acid profiles of milk fat samples obtained from different buffalo origin were given in Table 2. Regarding the short chain fatty acids (C4-C10), no significant differences were observed between origins (Table 2). The sample OR2 had the highest contents of both FAs (4.99 % of butyric acid and 2.40 % of caproic acid), whereas the OR4 had the lowest level (3.58 % and 1.67 %, respectively). The highest caprilic (C8:0) and capric (C10:0) fatty acid amounts were determined in the OR1, while the lowest values of these fatty acids were determined in the OR4. These results were in accordance with the literature (Qureshi *et al.* 2010, Saroha *et al.* 2014). Insignificant differences may be caused mainly by the environmental and seasonal differences between studies.

In all investigated buffalo milk fats, the highest concentrations were belonged to C14:0 (myristic acid), C16:0 (palmitic acid), C18:0 (stearic acid), and C18:1 (oleic acid), shown in Table 2 and were in parallel with the literature (Penchev *et al.* 2016, Garau *et al.* 2021). Commonly, the palmitic acid (C16:0) was the most abundant long fatty acid (from 29.14 % of OR2 to 30.83 % of OR1) ($P>0.05$). In addition, the oleic acid (C18:1), was the most abundant MUFA, with a very similar levels in all the samples (ranged from 25.49 to 29.34 %); the OR3 had the highest palmitoleic acid content (2.17 %, C16:1), when compared to the other origin samples. The total levels of SFAs, MUFAs and PUFAs were shown in Table 2. As expected, the SFA levels were the highest in all tested milk samples. The PUFAs of the milk samples were low as expected and parallel with the literature (Garau *et al.* 2021). Among all samples, the OR2 had the highest content of PUFAs. The PUFAs results showed that, the OR1 had the

highest amount of linoleic (C18:2) and the OR2 had the highest amount of linolenic (C18:3n-3) acids. These differences may be caused by the genetic differences of the sampled animals regardless of the similar environmental conditions.

The conjugated linoleic acid isomers are gained some attention due to their promising health gains such as anticarcinogenic, antiatherogenic, antidiabetic, and immune modulating (Talpur *et al.* 2007). They are believed to be positively effective on the reduction of the body fat mass. The CLA are produced from oleic acid through the ruminal biohydrogenation (Han *et al.* 2012). The higher levels of CLA of this study may be basically related to the diet of the animals since the variety, concentration, and intake levels of unsaturated FAs can dramatically affect the final levels of produced CLA. The presence of high levels of linoleic acid in plant oils can favor the production of CLA by ruminant animals (Talpur *et al.* 2007). Table 2 shows the levels of isomer c9, t11 linoleic acid (conjugated linoleic acid, CLA) obtained from milk samples. CLA in the OR2 were higher (2.11%) than the other origin samples had ($P>0.05$). As for the CLA content in the milk samples, it resulted in higher CLA contents than studies in buffalo milk (Miyavlova and Peeva 2007, Talpur *et al.* 2007, Varricchio *et al.* 2007, Çınar *et al.* 2019, Garau *et al.* 2021). The CLA levels of each origin sample were insignificantly different from each other and found as approximately 2%. These levels show the importance of the buffalo milk as a source for CLA.

The physicochemical and fatty acid compositions greatly determine the biological and nutritive values of milk. Milk fat mainly consists of triacylglycerols, containing fatty acids mixed as short, medium and long chain (Alonso *et al.* 1999). Of the approximately 400 different fatty acids, identified in milk fat, which play a major role in maintaining good health, only 10 of them are present at concentrations greater than 1% (Creamer and Macgibbon 1996).

The lactation stage and age are some factors that significantly affect the milk composition and fatty acid concentration in buffaloes (Qureshi *et al.* 2015). In our study, there are differences in the milk composition and fatty acid profiles of samples belonging to the different origins. It is thought that

the reason for this is mostly due to the differences in age and lactation stages, since we obtained from breeds living in the same farm. Although the fat levels were significantly different in each origin, the

fatty acid compositions were not significantly different from each other.

Table 1. Physicochemical parameters of different originated Anatolian water buffaloes milk samples*

Origin	n	Fat (%)	Protein (%)	Lactose (%)	Total dry matter (%)	Non-fat dry matter (%)
OR1	8	7.81±0.99 ^a	4.27±0.28 ^b	4.90±0.39 ^a	17.61±0.90 ^a	9.82±0.76 ^a
OR2	8	5.24±2.70 ^b	3.90±0.34 ^b	4.27±0.74 ^a	14.10±1.99 ^b	8.86±0.95 ^a
OR3	8	8.67±2.12 ^a	4.73±0.65 ^a	4.36±1.13 ^a	18.46±2.89 ^a	9.79±1.58 ^a
OR4	8	7.41±2.19 ^a	3.38±0.63 ^c	2.82±1.61 ^b	13.55±4.25 ^b	6.73±2.28 ^b

Note: Means with different letters are significantly different ($P \leq 0.05$).

* Data are expressed as the mean ± standard deviation (SD); n: sample size.

OR1: Afyonkarahisar originated Anatolian water buffaloes milk samples, OR2: Balıkesir originated Anatolian water buffaloes milk samples, OR3: Çorum originated Anatolian water buffaloes milk samples, OR4: Diyarbakır originated Anatolian water buffaloes milk samples.

Table 2. Fatty acid compositions of different originated Anatolian water buffaloes milk samples*

Fatty acids (%) (n:8)	Origin			
	OR1	OR2	OR3	OR4
C4:0	3.87±0.34 ^b	4.99±0.97 ^a	3.77±0.42 ^b	3.8±0.53 ^b
C6:0	2.31±0.24 ^a	2.40±0.65 ^a	2.20±0.24 ^{ab}	1.67±0.55 ^b
C8:0	1.34±0.25 ^a	1.25±0.41 ^{ab}	1.21±0.24 ^{ab}	0.84±0.35 ^b
C10:0	2.69±0.61 ^a	2.47±0.72 ^a	2.46±0.35 ^a	1.56±0.65 ^b
C12:0	3.25±0.67 ^a	2.85±0.64 ^{ab}	3.04±0.37 ^a	2.06±0.71 ^b
C14:0	12.14±0.96 ^a	11.02±3.32 ^a	11.39±1.36 ^a	9.71±2.64 ^a
C14:1	1.42±0.12 ^b	1.59±0.51 ^{ab}	1.83±0.21 ^a	1.82±0.17 ^a
C15:0	1.40±0.11 ^b	1.50±0.41 ^{ab}	1.76±0.25 ^{ab}	1.85±0.35 ^a
C16:0	30.83±4.24 ^a	29.14±7.13 ^a	30.24±2.31 ^a	30.37±3.95 ^a
C16:1	1.40±0.19 ^a	1.02±0.48 ^a	2.17±1.64 ^a	1.83±0
C18:0	9.52±1.65 ^a	8.80±3.43 ^a	9.45±1.38 ^a	10.99±4.06 ^a
C18:1	26.86±2.60 ^a	25.49±9.79 ^a	27.38±2.72 ^a	29.34±4.89 ^a
C18:2, 9c 11 t (CLA)	1.69±0.39 ^a	2.11±0.98 ^a	1.46±0.43 ^a	2.02±0.30 ^a
C18:2n6	0.26±0.06	ND	ND	ND
C18:3n-3	0.75±0.37 ^b	1.45±0.57 ^a	0.57±0.26 ^b	0.90±0.26 ^{ab}
C18:3n-6	ND	1.70±1.48	1.99	ND
C20:4	0.52±0.29 ^b	4.31±4.08 ^a	0.77±0.57 ^b	0.39±0.21 ^b
ΣSFA	67.35	64.42	65.52	62.63
ΣMUFA	29.68	28.1	31.38	32.99
ΣPUFA	3.22	9.57	4.02	3.31

Note: Means with different letters are significantly different ($P \leq 0.05$).

ND: Non detectable; n: sample size.

* Data are expressed as the mean ± standard deviation (SD).

OR1: Afyonkarahisar originated Anatolian water buffaloes milk samples, OR2: Balıkesir originated Anatolian water buffaloes milk samples, OR3:Çorum originated Anatolian water buffaloes milk samples, OR4: Diyarbakır originated Anatolian water buffaloes milk samples.

4. Conclusion

In this study, the physicochemical and fatty acid compositions of the milk obtained on different days from different originated buffaloes living in the same farm were investigated. The physicochemical properties and FA compositions of buffalo milk samples were generally compatible with the previous literature. It is thought that, the reasons for the differences with other study results may have occurred due to the origin, age, lactation period, seasonal and climatic characteristics, feed, etc. of the animal from which the milk was obtained. Studies on the determination of the composition of buffalo milk are fewer when compared to the studies conducted with milk of other species. It is thought that, our results may assist in selecting an appropriate feed source with a desirable fatty acid profile (especially CLA) and contribute in obtaining a general data, determining and improving the current situation, and preparing for future studies.

5. References

- Aganga, A.A., Amarteifio, J.O. and Nkile, N. 2002. Effect of stage of lactation on nutrient composition of tswana sheep and goat's milk. *Journal of Food Composition and Analysis*, **15(5)**,533–543.
- Alonso, L., Fontecha, J., Lozada, L., Fraga, M.J and Juárez, M.1999. Fatty acid composition of caprine milk: major, branched-chain, and trans fatty acids". *Journal of dairy science*, **82(5)**,878–884.
- Arumughan, C. and Narayanan, K.M. 1981. Influence of stage of lactation on the triacylglycerol composition of buffalo milk fat. *Lipids*, **16(3)**, 155–164.
- Aydın, B. and Güneşer, O. 2021. Manda sütünden elde edilen bazı ürünlerin duyuşal özellikleri. *Uşak University Journal of Science and Natural Sciences*, **5(1)**,110-123.
- Belury, M.A. 2002. Dietary conjugated linoleic acid in health: "Physiological effects and mechanisms of action. *Annual Review of Nutrition*, **22**, 505–531.
- Çınar, M.U, Özsoy, T., Beyzi, S.B, Kaliber, M. and Konca Y. 2019. Milk and fatty acid composition of anatolian water buffalo (*Bubalus bubalis*) from different provinces. *Buffalo Bulletin*, **38(1)**,107–118.
- Creamer, L.K and Macgibbon, A.K.H. 1996. Some recent advances in the basic chemistry of milk proteins and lipids. *International Dairy Journal*, **6(6)**,539–568.
- Dame, M.C., Lima, C.T.S. de., Marcondes, C.R., Ribeiro, M.E.R. and Garneró, A.D.V. 2010. Preliminary study on buffalo (*Bubalus bubalis*) milk production in Southern Brazil. *Revista Veterinaria*, **21(1)**, 582-584.
- Fleck, A., Hucke, S., Teipel, F., Eschborn, M., Janoschka, C., Liebmann, M., Wami, H., Korn, L., Pickert, G., Hartwig, M., Wirth, T., Herold, M., Koch, K., Falk-paulsen, M., Dobrindt, U., Kovac, S., Gross, C.C, Rosenstiel, P., Trautmann, M., Wiendl, H., Detlef Schuppan, D., Kuhlmann, T. and Klotz L. 2021. Dietary conjugated linoleic acid links reduced intestinal inflammation to amelioration of CNS autoimmunity. *Brain*, **144(4)**,1152–1166.
- Garau, V., Manis, C., Scano, P. and Caboni, P. 2021. Compositional characteristics of mediterranean buffalo milk and whey. *Dairy*, **2(3)**, 469–488.
- Güner, S., Boz, Z., Yağız, Y., Topalcengiz, Z., Welt, B.A, Sarnoski, P., Simonne, A., Kristinsson, H.G. and Marshall, M.R. 2021. Investigation of phenolic compounds and antioxidant activity in red and yellow onions and a synergistic utilization of skin extract in modified atmosphere packaging of salmon (*Salmo salar*). *Packaging Technology and Science*, **34(6)**,371–382.
- Gürler, Z., Karadaş, E., Kozan, E., Çelik, H.A, Birdane, F.M, Kara, R. and Acaröz, U. 2021. Investigation of effect of somatic cell count and seasons on buffalo milk. *Kocatepe Veterinary Journal*, **14(2)**, 268–273.
- Gürsoy, O., Fakı, R., Kocatürk, K., Eşgin, G. and Yılmaz, Y. 2021. Fatty acid composition and conjugated linoleic acid content of cheeses produced with goat

- milk. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, **27(7)**, 835-841.
- Han, X., Lee, F.L., Zhang, L., and Guo, M.R. 2012. Chemical composition of water buffalo milk and its low-fat symbiotic yogurt development. *Functional Foods in Health and Disease*, **2(4)**, 86–106.
- Jensen, R.G. 2002. The composition of bovine milk lipids: January 1995 to December 2000. *Journal of Dairy Science*, **85(2)**, 295–350.
- Jiao, Q., Liu, Z., Li, B., Tian, B., Zhang, N., Liu, C., Feng, Z. and Jiang, B. 2021. Development of antioxidant and stable conjugated linoleic acid pickering emulsion with protein nanofibers by Microwave-Assisted self-assembly. *Foods*, **10(8)**, 1892.
- Kanwal, R., Ahmed, T, and Mirza, B. 2004. Comparative analysis of quality of milk collected from buffalo, cow, goat and sheep of Rawalpindi/Islamabad region in Pakistan. *Asian Journal of Plant Sciences*, **3(3)**, 300–305.
- Kara, R., Acaröz, U., Gürler, Z., İnce, S. and Arslan Acaröz, D. 2018. Manda Sütlerinde ICP-MS ile metal ve ağır metal seviyelerinin belirlenmesi. *Kocatepe Veterinary Journal*, **11(4)**, 468-471.
- Kashwa, M. 2016. Composition of water buffalo milk during the first period of lactation - Relation to mozzarella cheese properties- Relation to mozzarella cheese properties. Swedish University of Agricultural Sciences. *Department of Animal Nutrition and Management*, **548**, 1-43.
- Ménard, O., Ahmad, S., Rousseau, F., Briard-Bion, V., Gaucheron, F. and Lopez, C. 2010. Buffalo vs. cow milk fat globules: Size distribution, zeta-potential, compositions in total fatty acids and in polar lipids from the milk fat globule membrane. *Food Chemistry*, **120(2)**, 544–551.
- Mihaylova, G. and Peeva, T. 2007. Trans fatty acids and conjugated linoleic acid in the buffalo milk. *Italian Journal of Animal Science*, **6**, 1056–1059.
- Nicolaou, N., Xu, Y. and Goodacre, R. 2011. MALDI-MS and multivariate analysis for the detection and quantification of different milk species. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **399(10)**, 3491–3502.
- Pamuk, Ş. 2017. Production of traditional Afyon kaymağı. *Journal of Veterinary Sciences*, **12(1)**, 84–89.
- Patiño, E.M., Judis, M.A., Guanziroli, Stefani, C., Ponchon, D.O., Cedres, J.F., Doval, M.M., Romero, A., Faisal, E.L., Crudeli, G. and Rebak, G. Determinación de ácidos grasos en leche bubalina (*Bubalus bubalis*) producida en Corrientes, Argentina 2008. *Italian Journal of Animal Science*, **19(1)**, 28–32.
- Penchev, P., Ilieva, Y., Ivanova, T., and Kalev, R. 2016. Fatty acid composition of buffalo and bovine milk as affected by roughage source – silage versus hay. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, **28(4)**, 264–270.
- Qureshi, M.S, Mushtaq, A., Jan, S. and Rahman, I.U. 2015. Effect of age and lacion on milk fatty acid profile in dairy buffaloes. *Buffalo Bulletin*, **34(3)**, 275–283.
- Qureshi, M.S., Mushtaq, A., Khan, S., Habib, G. and Swati, Z.A. 2010. Variation in milk fatty acid composition with body condition in dairy buffaloes (*Bubalus bubalis*). *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, **23(3)**, 340–346.
- Salzano, A., Neglia, G., D'Onofrio, N., Balestrieri, M.L., Limone, A., Cotticelli, A., Marrone, R., Anastasio, A., D'Occhio, M.J. and Campanile, G. 2021. Green feed increases antioxidant and antineoplastic activity of buffalo milk: A globally significant livestock. *Food Chemistry*, **344**, 128669.
- Saroha, V., Kumar, D., Sharma, A., Jayakumar, S., Tyagi, A.K., Nagda, R.K. and Dixit, S.P. 2014. Quantitative analysis of fatty acid in Indian goat milk and its comparison with other livestock. *Journal of Livestock Science*, **5**, 1-8.
- Talpur, F.N, Bhanger, M.I., Khooharo, A.A. and Memon, G.Z. 2008. Seasonal variation in fatty acid composition of milk from ruminants reared under the traditional feeding system of Sindh, Pakistan. *Livestock Science*. **118(1-2)**, 166-172.
- Talpur, F.N, Memon, N.N and Bhanger, M.I. 2007. Comparison of fatty acid and cholesterol content of Pakistani water buffalo breeds". *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, **8(1)**, 6.

Varricchio, M.L., Di Francia, A., Masucci, F., Romano, R., and Proto, V. 2007. Fatty acid composition of Mediterranean buffalo milk fat. *Italian Journal of Animal Science*, **6(1)**, 509-511.

Wang, J., Li, H., Meng, X., Tong, P. and Liu X. 2022. Biosynthesis of c9, t11-conjugated linoleic acid and the effect on characteristics in fermented soy milk. *Food Chemistry*, **368**, 130866.

Zongo, K., Krishnamoorthy, S., Moses, J.A., Yazici, F., Çon, A.H. and Anandharamakrishnan, C. 2021. Total conjugated linoleic acid content of ruminant milk: The world status insights . *Food Chemistry*, **334**, 127555.

Araştırma Makalesi / Research Article

6 Şubat 2023 Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) ve Ekinözü Kahramanmaraş (Mw:7.6) Depremlerinin GNSS Gözlemlerine Bağlı Öncül Sonuçları

Eda Esma EYÜBAGİL¹, Şeyma ŞAFAK YAŞAR², Ece Bengünaz ÇAKANŞİMŞEK¹, Hüseyin DUMAN³, Halil İbrahim SOLAK^{2,4}, Ali ÖZKAN⁵, Cemil GEZGİN⁶, Hasan Hakan YAVAŞOĞLU⁷, İbrahim TİRYAKİOĞLU^{1,4*}, Fatih POYRAZ³, Bahadır AKTUĞ⁸, Cemal Özer YİĞİT⁹, Çağlar ÖZKAYMAK^{10,4}, Haluk ÖZENER¹¹

¹ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Uzaktan Eğitim Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Afyonkarahisar.

³ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Sivas.

⁴ Afyon Kocatepe Üniversitesi Deprem Uygulama ve Araştırma Merkezi, Afyonkarahisar

⁵ Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Osmaniye Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Osmaniye.

⁶ Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Aksaray.

⁷ İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Geomatik Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

⁸ Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Ankara.

⁹ Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Gebze/Kocaeli.

¹⁰ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

¹¹ Boğaziçi Üniversitesi, Kandilli Rasathanesi ve Araştırma Enstitüsü, Çengelköy/İstanbul.

edaeyubagil@gmail.com.

ssafak@aku.edu.tr

ece-bengunaz.cakansimsek@usr.aku.edu.tr

hduman@cumhuriyet.edu.tr.

hisolak@aku.edu.tr.

aliozkan@osmaniye.edu.tr

cemilgezgin@aksaray.edu.tr

yavasoglu@itu.edu.tr

Sorumlu yazar e-posta*: itiryakioglu@gmail.com

fpoyraz@cumhuriyet.edu.tr

aktug@ankara.edu.tr

cyigit@gtu.edu.tr

caglarozkaymak@aku.edu.tr

ozener@boun.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4790-0543>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7616-5915>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9926-0264>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7340-7800>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5286-0369>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6315-7011>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5951-0107>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3139-4327>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4954-7109>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9471-7261>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7995-4477>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1942-7667>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0377-1324>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2531-3030>

Geliş Tarihi: 15.02.2023

Kabul Tarihi: 25.02.2023

Öz

Bu çalışmada 6 Şubat 2023 tarihinde sırasıyla yerel saat ile 04:17 ve 13:24'te artarda meydana gelen Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) ve Ekinözü Kahramanmaraş (Mw:7.6) depremlerinin öncül jeodezik sonuçları verilmiştir. Öncül jeodezik sonuçları elde etmek için deprem odak merkezleri etrafındaki ve etkili olduğu alandaki TUSAGA-Aktif istasyonlarına ait GNSS alıcılarından 30 sn (0,033 Hz) ve 1 sn'lik (1 Hz) GNSS gözlemleri kullanılmıştır. Deprem kaynaklı kosismik yer değiştirmeleri belirlemek için bağıl statik çözümler GAMIT/GLOBK yazılım takımında 30 sn'lik RINEX verileri kullanılarak yapılmıştır. Statik çözümlerde değerlendirmeye alınan istasyonlarda Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep depreminde doğu bileşende atımın 1.1-23.4 cm, kuzey bileşende 1.1-30.9 cm aralığında değiştiği görülmüştür. Ekinözü Kahramanmaraş depreminde ise atım miktarı doğu bileşende 1.2-440.4 cm, kuzey bileşende 1.4-69.6 cm aralığında değişmiştir. Kinematik çözümler ise PPP yöntemiyle CSRS-PPP ve PRIDE PPP-AR yazılımları ile 1 sn'lik RINEX verileri kullanılarak elde edilmiştir. Her iki yazılımda seçilen istasyonlardaki deprem anı yer değiştirmeler (deplasman) ve ardışık epok farkları (hız) hesaplanmıştır. Seçilen tüm istasyonlarda hızlar Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep depreminde doğu bileşen için 3-12.5 cm/sn, kuzey bileşen için 3.8 - 37.7 cm/sn aralığında; Ekinözü Kahramanmaraş depreminde ise doğu bileşende 3.7-20.5 cm/sn, kuzey bileşende 4.1-20.1 cm/sn tespit edilmiştir. Öncül sonuçların elde edilmesinden sonra bölgenin daha

Anahtar kelimeler

GNSS; PPP-AR;

GAMIT/GLOBK;

Kosismik deplasman;

Sofalaca Gaziantep

depremi; Ekinözü

Kahramanmaraş

depremi.

yakından takibi ve yeni noktalarda atımların tespiti için yeni bir GNSS ağı kurulmuştur. Kurulan yeni ağda TÜBİTAK 1002-C Doğal Afetler Odaklı Saha Çalışması Acil Destek Programı çağrısı kapsamında arazi çalışmalarına başlanmıştır.

Preliminary Results of the Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) and Ekinözü Kahramanmaraş (Mw:7.6) Earthquakes Based on GNSS Observations on February 6, 2023

Abstract

In this study, the earthquakes which took place on 6 February 2023, respectively at local time 04:17 and 13:24 preliminary geodetic results are given that occurred of Sofalaca-Şehitkamil (Gaziantep) (Mw:7.7) and of Ekinözü (Kahramanmaraş) (Mw: 7.6). In order to obtain preliminary geodetic results the GNSS observations were used at 30 s (0.033 Hz) and 1 s (1 Hz) intervals from the GNSS receivers in the network of Continuously Operating Reference Stations, Turkey (CORS-TR). Relative static solutions to determine earthquake-induced coseismic displacements were performed using 30-second RINEX data in the GAMIT/GLOBK software. In the GNSS stations evaluated in the static solutions, it was observed that the coseismic displacement in the Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep earthquake varied between 1.1 - 23.4 cm in the eastern component and 1.1 - 30.9 cm and northern component. In the Ekinözü Kahramanmaraş earthquake, the amount of coseismic displacement varied between 1.2 - 440.4 cm in the eastern component and 1.4-69.6 cm in the northern component. Kinematic solutions were obtained by PPP method using CSRS-PPP and PRIDE PPP-AR software and 1 second RINEX data. In both software, earthquake displacements and consecutive epoch differences (velocity) at selected stations were calculated. During the Sofalaca Şehitkamil-Gaziantep earthquake velocities for all selected stations were detected approximately between 3.0-12.5 cm/s for the eastern component and 3.8 - 37.7 cm/sn for the northern component; during the Ekinözü Kahramanmaraş earthquake were detected approximately between 3.7-20.5 cm/sn for the eastern component and 4.1-20.1 cm/sn for the northern component. After the preliminary results were obtained, a new GNSS network was established to observation the region more closely and to detect displacement at new GNSS points. In study area has started new GNSS observations within the scope of TÜBİTAK 1002-C Natural Disasters Focused Field Study Emergency Support Program call in the new network established.

Keywords

GNSS; PPP-AR;
GAMIT/GLOBK;
Coseismic
displacement; Sofalaca
Gaziantep earthquake;
Ekinözü
Kahramanmaraş
earthquake.

1. Giriş

Anadolu ve çevresinin kinematiği tektonik çeşitlilik nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Anadolu ve yakın çevresinde, dalma batma zonları, normal faylar, doğrultu atımlı ve bindirme/ters fayları ve bunlarla ilişkili sıkışmalı ve genişlemeli tektonizmanın etkili olduğu alanlar bulunmaktadır (Barka and Kadinsky-Cade 1988, Sengor vd. 1985). Bu sebeple çok sayıda aktif fay zonlarına sahip olan Türkiye ve yakın çevresi; aktif tektonik ve sismoloji konulu çalışmalar için dünyanın en iyi bölgelerinden birisidir. Anadolu plakasının batıya doğru ortalama 21 mm/yıl hızla hareketinin karşılandığı iki eşlenik ana neotektonik yapıdan birisi sağ yönlü doğrultu atımlı Kuzey Anadolu Fay Zonu (KAFZ) diğeri ise sol yönlü doğrultu atımlı Doğu Anadolu Fay Zonu (DAFZ)'dur (Mckenzie 1970, Arpat ve Saroglu 1972, Sengor vd. 1985, Emre vd. 2018, Duman vd. 2018). DAFZ, kuzeydoğuda Karlıova, güneybatıda ise

Antakya arasında KD-GB doğrultusu boyunca yaklaşık 600 km uzunluğa sahip olan Türkiye'nin en önemli deprem kaynaklarından birisidir (McKenzie 1970, Arpat ve Saroglu 1972, Westaway 1994). Bu fay zonu, Arap ve Anadolu plakalarının yapısal sınırını temsil eder ve çok sayıda fay segmentinden oluşur (Emre vd. 2018, Duman vd. 2018). Doğu Anadolu Fay Zonu'nun kuzeydoğu Akdeniz Bölgesi'nin karmaşık tektonik yapısı içinde yer alan Karasu segmenti ile Toprakkale, Karataş ve Yumurtalık Fayları sismisite açısından bölgenin önemli fay segmentlerini oluşturmaktadır (Emre vd. 2018, Yıldız vd. 2020). Ayrıca bu faylar Türkiye diri fay haritasında diri fay olarak gösterilmektedir (Emre vd. 2018). DAFZ, güneyde Afrika ile Arap Plakaları arasındaki sınırı oluşturan sol yönlü doğrultu atımlı Ölü Deniz Fay Zonu (ÖDFZ) ile birleşme eğilimi göstermektedir. DAFZ'nun aletsel dönem boyunca nispeten sessiz olmasına karşın tarihsel süreç içinde yıkıcı depremler üretilbildiği

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

bilinmektedir (örn. Ergin vd. 1967, Karabacak vd. 2007). Ayrıca Anadolu levhasının da kinematiğini anlamak için Doğu Anadolu Fay Zonu'nun daha yakından incelenmesi gerektiği belirtilmektedir (Aktug vd. 2016). Bu diri fayların kinematiğini araştırmak için yapılan jeodezik çalışmaların yetersiz olması, bu fayların yapısının anlaşılmasını ve deprem tehlike analizlerinin yapılmasını oldukça zorlaştırmaktadır (Aktug vd. 2016, Mahmoud vd. 2012, Nocquet 2012, Meghraoui vd. 2011, Reilinger vd. 2006).

Son yıllarda teknolojiye bağlı olarak levhaların hareketlerinin izlenmesi amacıyla kullanılan jeodezik teknikler önem kazanmıştır. Bu noktada gelişen GNSS teknolojisi, diri fayların izlenmesinde kullanılan en uygun tekniklerden biri haline gelmiştir. GNSS tekniği sayesinde deprem öncesi, deprem anı ve deprem sonrası fay boyunca meydana gelen yer değiştirmeler üzerine yüksek doğrulukta ve oldukça hassas sonuçlar elde edilebilmektedir. GNSS verileri sağladıkları yüksek duyarlık, yüzey örtüsünden bağımsız çalışması, üç boyutlu yüksek duyarlık sağlaması ile benzer yöntemlerden ayrılmaktadır. InSAR (Interferometric Synthetic Aperture Radar) yüksek mekânsal çözünürlük sağlamakla birlikte çalışma yapılan alanın özellikleri ve zemin örtüsüne bağlı olarak zaman zaman koherans sağlanamamaktadır. Farklı nedenler (deniz için depremler, yüzey örtüsü vb.) ile enterferogramda kesiklik bulunması halinde yeterli duyarlıkta faz açma işlemi yapılamayabilmektedir. Diğer yandan kosmik jeolojik gözlemler ancak yüzey faylanması oluşması durumunda yapılabilen, yerel faktörlere bağlı olarak yüzeyde ölçülen atımlar büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Bu durumda GNSS ölçüleri her durumda belirli duyarlıkta sonuç veren güvenilir bir gözlem sistemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle deprem sonrası dönemde yer değiştirme miktarlarının da hızlı bir şekilde belirlenmesinde GNSS verileri kullanılarak yapılan statik ve kinematik değerlendirmeler önemli bir yere sahiptir ve birçok çalışmada kullanılmıştır (Yavasoglu vd. 2011, Tiryakioğlu vd. 2017, Tiryakioğlu vd. 2017a, Tiryakioğlu vd. 2017b, Tiryakioğlu vd. 2017c, Tiryakioğlu vd.2019, Yıldız vd. 2020, Aktug vd. 2021,

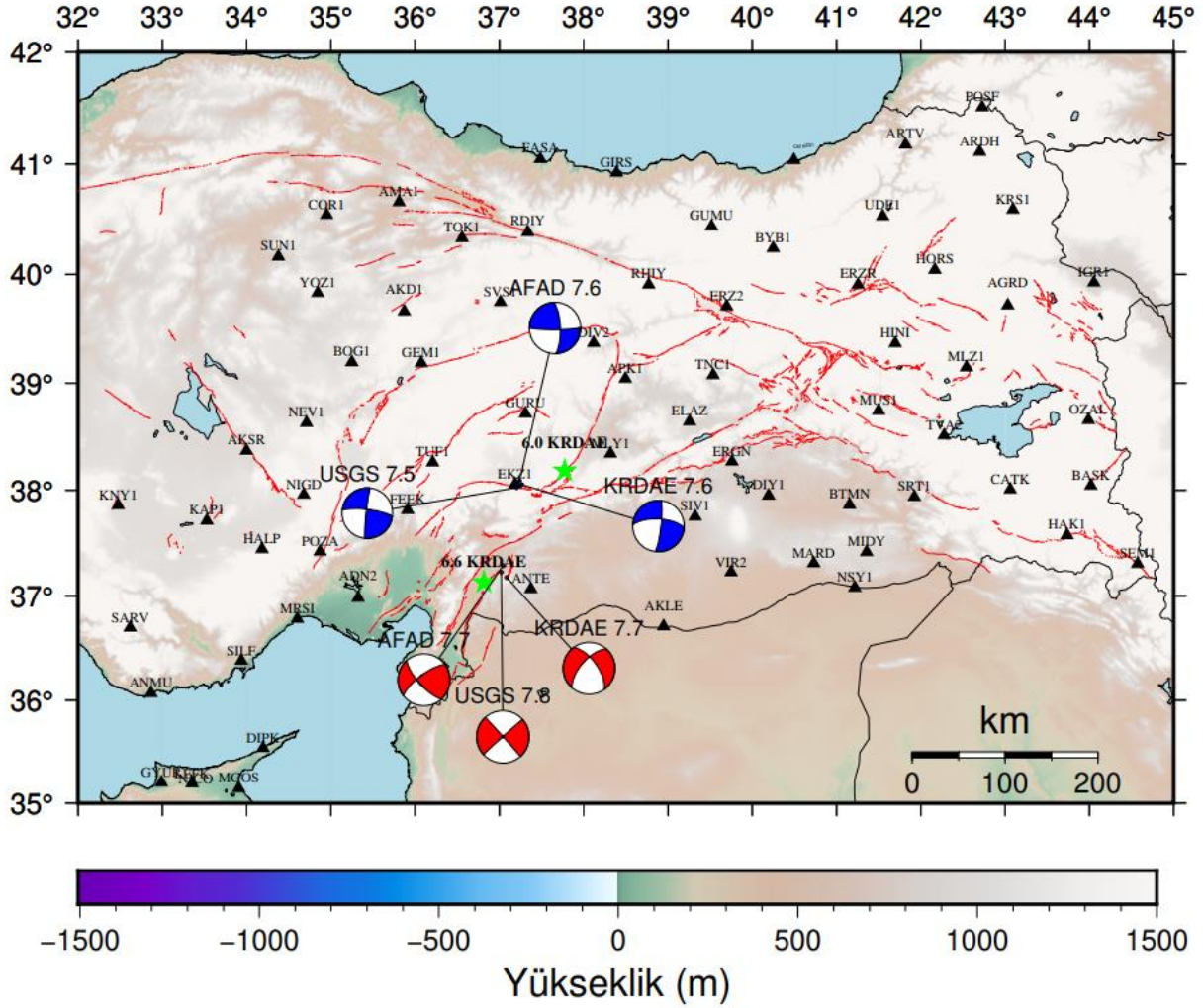
Doğan vd. 2021, Yigit vd. 2021, Yigit vd. 2022, Bezcioglu vd. 2023).

Aktug vd. (2016), güneyde ÖDFZ'ndan DAFZ'nun kuzeyine kadar olan bölgeyi kapsayan bir GNSS veri seti ile bölgeyi analiz etmiştir. Analizler sonucunda DAFZ'nda yatay bileşende hareketlerin; Türkoğlu'nun kuzeyinde ~10 mm/yıl, güneyinde ise ~4,5 mm/yıl olduğu ölçülmüştür. Ölüdeniz Fay Zonu'nun kuzeyinde ise ~4,2 mm/yıl olarak elde edilmiştir. Sonuçlar ayrıca DAFZ'nda iki sismik boşluğun Palu-Sincik ve Çelikhan-Türkoğlu segmentlerinde bulunduğunu ve sırasıyla Mw:7.4 ile Mw:7.7 büyüklüğünde depremler üretme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Adana, Osmaniye, Hatay ve Gaziantep illeri yakınlarındaki üçlü fay bağlantı noktasının kinematiğinin araştırılması için Yıldız vd. (2020)'de jeodezik yöntemlerden biri olan yarı uzay modellemesi kullanmıştır. Bölge sabit istasyonlar ve kampanya tipindeki noktalar ile bir GPS ağı oluşturularak izlenmiştir. Diri faylar boyunca gerinimler ve fay kinematikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki bölgede önemli ve büyük depremlerin olma olasılığı fazladır.

6 Şubat 2023 tarihinde Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep dışmerkezli yerel saat ile 04:17'de oldukça şiddetli bir deprem meydana gelmiştir. Depremin moment büyüklüğü (Mw), Boğaziçi Üniversitesi Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü (KRDAE) ve T.C. İçişleri Bakanlığı Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı (AFAD) tarafından 7.7 ve Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırma Dairesi (USGS) tarafından 7.8 olarak açıklanmıştır (Şekil 1). Bu depremin odak derinliği ise 5 km (KRDAE), 8.6 km (AFAD), 10 km (USGS) olarak verilmiştir (Int Kyn. 1, Int Kyn 2, Int Kyn 3). Farklı kurumlara ait odak derinlikleri göz önünde bulundurulduğunda depremin sığ bir deprem olduğu görülmektedir. Meydana gelen deprem Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi, Güneydoğu Anadolu Bölgesi, İç Anadolu Bölgesi ve Akdeniz Bölgesi'nde yer alan 10 ilde şiddetli şekilde hissedilmiştir. Bölgede; 6 Şubat 2023 tarihinde dışmerkezi Ekinözü Kahramanmaraş olan yerel saat ile 13:24'de oldukça şiddetli bir deprem daha

meydana gelmiştir. Depremin moment büyüklüğü KRDAE tarafından Mw: 7.5, AFAD tarafından 7.6, USGS tarafından ise 7.5 olarak verilmiştir (Şekil 1). Bu depremin odak derinliği ise 5 km (KRDAE), 7 km (AFAD), 10 km (USGS) olarak açıklanmıştır (Int Kyn. 2, Int Kyn. 3, Int Kyn. 4). Ekinözü (Kahramanmaraş) depreminin, meydana gelen Sofalaca-Şehitkamil (Gaziantep) depreminde olduğu gibi odak derinlikleri incelendiğinde sıg bir deprem olduğu görülmüştür. Bu deprem Doğu Anadolu Bölgesi,

Güneydoğu Anadolu Bölgesi, İç Anadolu Bölgesi ve Akdeniz Bölgesi'ni kapsayacak şekilde geniş bir alanda, birçok ilde şiddetli olarak hissedilmiştir. KRDAE verilerine göre 14 Şubat 2023 günü 20:30 itibarı ile kayıt altına alınan artçı deprem sayısı 4093'tür. Bunlardan ikisi 6.0 ve 6.6 moment büyüklüklerinde, 34 tanesi ise 5.0 ile 5.7 büyüklükleri arasındadır.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan 72 adet TUSAGA-Aktif GNSS istasyonunun konumları ile Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw=7.7) ve Ekinözü Kahramanmaraş (Mw=7.6) depremlerinin odak mekanizma çözümleri (14.02.2023 tarihi USGS, AFAD ve KRDAE verilerine odak mekanizma çözümlerine göre elde edilmiştir).

Mw: 7.7 Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep depremi ile Ekinözü Kahramanmaraş depremi, Kahramanmaraş, Kilis, Diyarbakır, Adana, Osmaniye, Gaziantep, Şanlıurfa, Adıyaman, Malatya ve Hatay illeri başta olmak üzere bu illerde büyük bir yıkıma neden olmuştur (Şekil 2). 21.02.2023 tarihi itibarı ile can kaybı 42 bin 310, yaralı sayısı 80 bin 278, yıkılan bina

sayısı 20 bin 662 olarak açıklanmıştır (Int. Kyn. 7, Int. Kyn. 8).



Şekil 2. Depremlerin a) Hatay ve b) Gaziantep illerinde meydana getirmiş olduğu yıkım (İnt Kyn. 6).



Şekil 3. Depremlerin (a,c) karayollarında ve (b) demiryollarında meydana getirmiş olduğu sol yanal deformasyon.

Şekil 3 incelendiğinde ise yapılan arazi çalışmalarında depremin neden olduğu deformasyonun sol yönlü doğrultu atımlı baskın olduğu görülmüştür. Bu çalışmada 72 adet TUSAGA-Aktif istasyonuna ait RINEX veriler statik ve kinematik olarak değerlendirilmiş ve her iki depreme ilişkin GNSS gözlemlerine bağlı elde edilen öncül jeodezik sonuçlar sunulmuştur (Şekil 1).

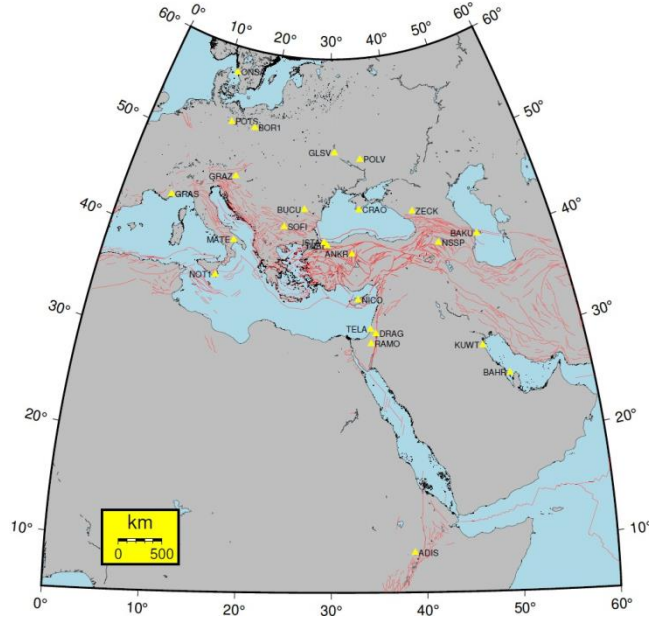
2. GNSS Ölçüleri ve Değerlendirilmesi

06.02.2023 tarihinde meydana gelen Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (UTC 01:17:31, Mw:7.7) ve Ekinözü Kahramanmaraş (UTC 10:24:49, Mw= 7.6)

depremlerinin yer kabuğunda meydana getirdiği hareketleri incelemek amacıyla TUSAGA-Aktif GNSS ağına ait 72 adet istasyon seçilmiştir. İstasyonların; Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) depreminin merkez üssünden uzaklığı yaklaşık 32 ile 700 km, Ekinözü Kahramanmaraş (Mw:7.6) depreminin merkez üssünden uzaklığı ise yaklaşık 2.5 ile 700 km arasında değişmektedir (Şekil 1). Bu istasyonların 26.01.2023 ile 07.02.2023 tarihleri arasındaki (GPS gününe göre 026-037) 24 saatlik GNSS verileri 30 s aralıklı olarak RINEX formatında Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü (TKGM) internet sitesinden elde edilmiştir. Aynı gün içinde meydana gelen iki farklı depremin istasyonlardaki atım miktarlarını ayrı ayrı hesaplamak için; istasyonların 06.02.2023 tarihine ait 24 saatlik RINEX verileri depremlerin meydana geliş saatlerine göre iki farklı RINEX dosyasına bölünmüştür. Bölünen bu dosyalar incelenerek HAT2, KMAR, KLS1, MAR1 ve ONIY istasyonlarında depremin meydana geldiği dakikalarda veri kaybı olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle söz konusu istasyonlara ait veriler değerlendirmeye alınmamıştır. Verilerin statik değerlendirmeleri akademik bir yazılım olan GAMIT/GLOBK yazılım takımında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca TKGM internet sitesi üzerinden yayınlanan TUSAGA-Aktif istasyonlarına ait 1 saniyelik (1-Hz) deprem RINEX verileri de her iki deprem için elde edilmiştir. Elde edilen 1 sn verilerin, depremlerin meydana geldiği anı kapsayan 1 saatlik oturumları (Sofalaca UTC 01:17:31-02:17:31, Ekinözü UTC (10:24:49- 11:24:49) Web tabanlı, çevrimiçi veri değerlendirme servisi CSRS-PPP ve açık kaynak kodlu PRIDE PPP-AR yazılımı ile kinematik PPP yöntemiyle değerlendirilmiştir. GNSS istasyonlarında deprem sırasında meydana gelen anlık koordinat değişimleri ve hızları incelenmiştir.

Verilerin GAMIT/GLOBK ile değerlendirilmesi aşamasında stabilizasyon için International GNSS Service (IGS) küresel ağına ait ve düzenli zaman serisine sahip 25 IGS istasyonu seçilmiştir. Uydu yörünge bilgisi ise Scripps Orbit ve Permanent Array Center (SOPAC) veri tabanından hızlı yörünge bilgisi (IGS-R) olarak elde edilmiştir. Şekil 4'de GAMIT/GLOBK çözümlerinde sabit nokta olarak

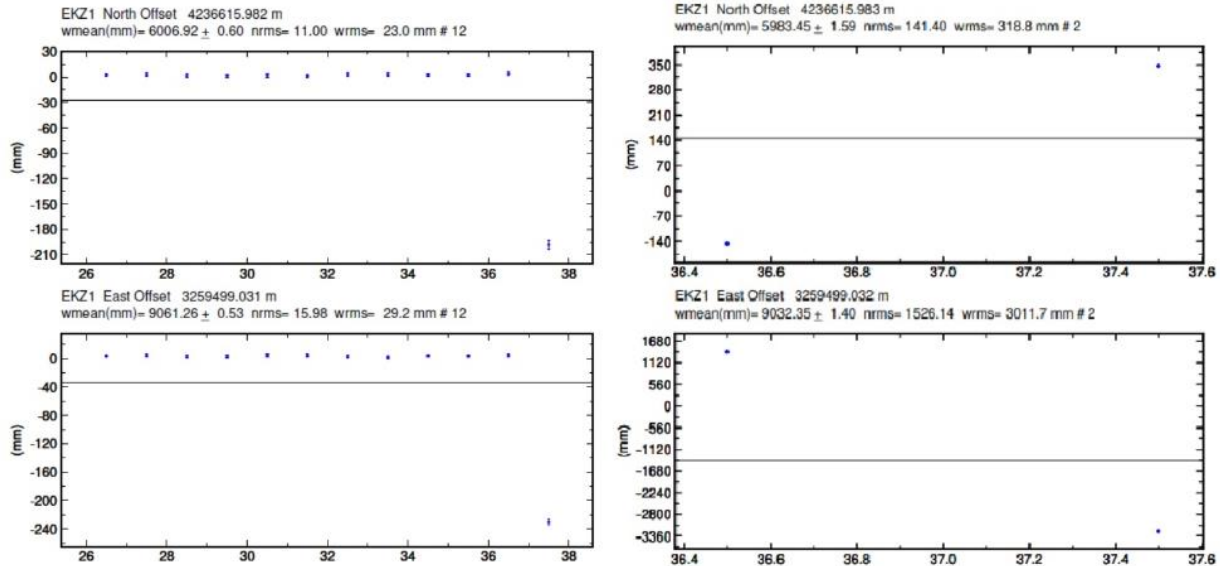
değerlendirmeye dâhil edilen IGS istasyonları verilmiştir.



Şekil 4. GAMIT/GLOBK çözümlerinde sabit olarak kullanılan IGS istasyonları.

GAMIT/GLOBK değerlendirmeleri sonucunda her bir istasyonun deprem öncesi (presismik) ve deprem sonrasına (kosismik) ait Avrasya Sabit Uluslararası Karasal Referans Çerçevesi (ITRF14_EURA) koordinatları elde edilmiştir. İki depremin etkisini

belirlemek için deprem gününe ait tüm istasyonların RINEX verileri depremlerin oluş saatine göre bölünmüştür. Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep depreminin etkisini belirlemek için deprem gününe ait RINEX verisi UTC 00:01:30-10:19:00 aralığında alınarak değerlendirilmiştir. Ekinözü Kahramanmaraş depreminin etkisini görebilmek içinse deprem gününe ait RINEX verisi UTC 10:35:00-23:59:59 alınarak değerlendirilmiştir. Sofalaca ve Ekinözü depremlerinin neden olduğu atım miktarları hesaplanırken; RINEX verilerinin belirlenen zaman dilimlerinde bölünerek değerlendirilmesinin nedeni iki depremin neden olduğu atım miktarını birbirinden bağımsız şekilde hesaplamak amacıyla. Bir başka ifadeyle, bu çalışmada ikinci depremden sonra meydana gelen atım miktarlarıdır. Tüm istasyonlara ait elde edilen dengelenmiş koordinatların farkları alınarak her iki depremin neden olduğu atım miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca her bir istasyonun iki depreme göre ayrı ayrı üç koordinat bileşeni için zaman serileri elde edilmiştir. Şekil 5'de 06.02.2023 tarihinde meydana gelen iki depremin etkilerini belirlemek üzere değerlendirme sonucu elde edilen EKZ1 istasyonuna ait zaman serileri verilmiştir.



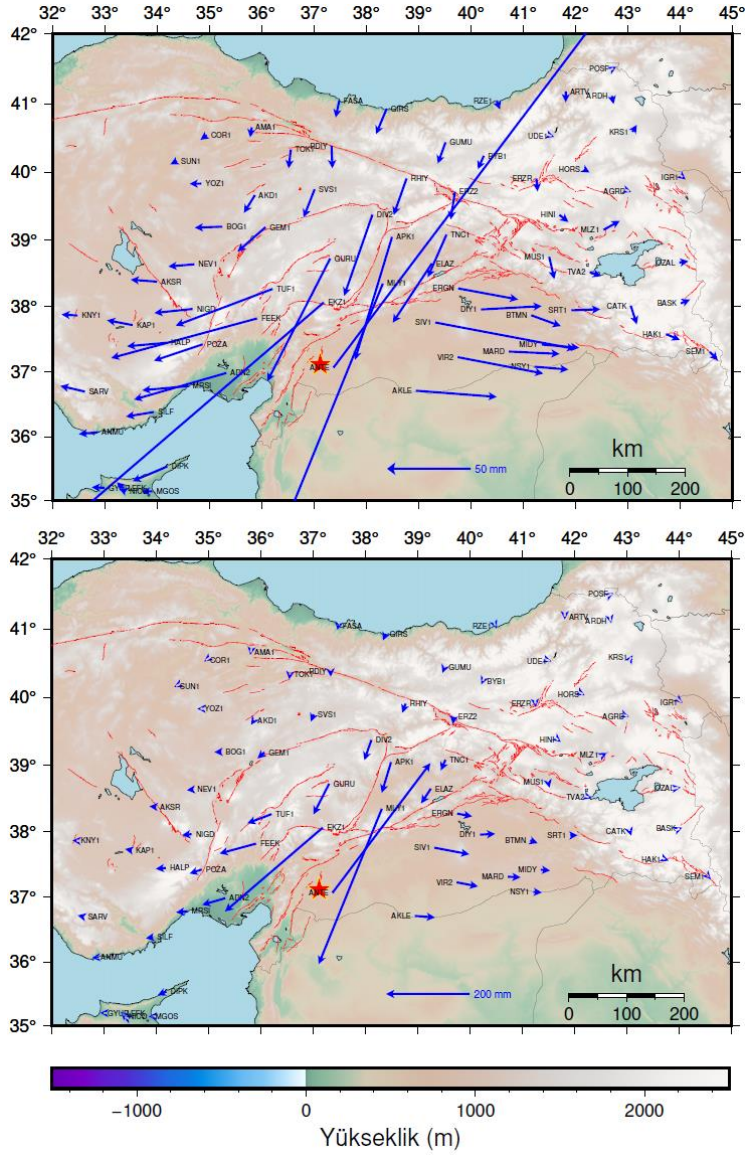
Şekil 5: EKZ1 istasyonunun Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) ve Ekinözü Kahramanmaraş (Mw: 7.6) depremleri için ayrı ayrı değerlendirilmesi sonucu elde edilen zaman serileri.

Şekil 5 incelendiğinde Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) depreminin EKZ1 istasyonunun kuzey ve doğu bileşeninde sırasıyla 20.0, 23.3 cm

atıma neden olduğu görülmektedir. Aynı istasyonda Ekinözü Kahramanmaraş (Mw= 7.6) depreminin neden olduğu atım miktarı ise kuzey bileşende 69.3

cm, doğu bileşende 440.4 cm elde edilmiştir. Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) deprem merkez üssüne yaklaşık 20-580 km uzaklıkta konumlanan istasyonlarda neden olduğu atım miktarları Şekil 6'da

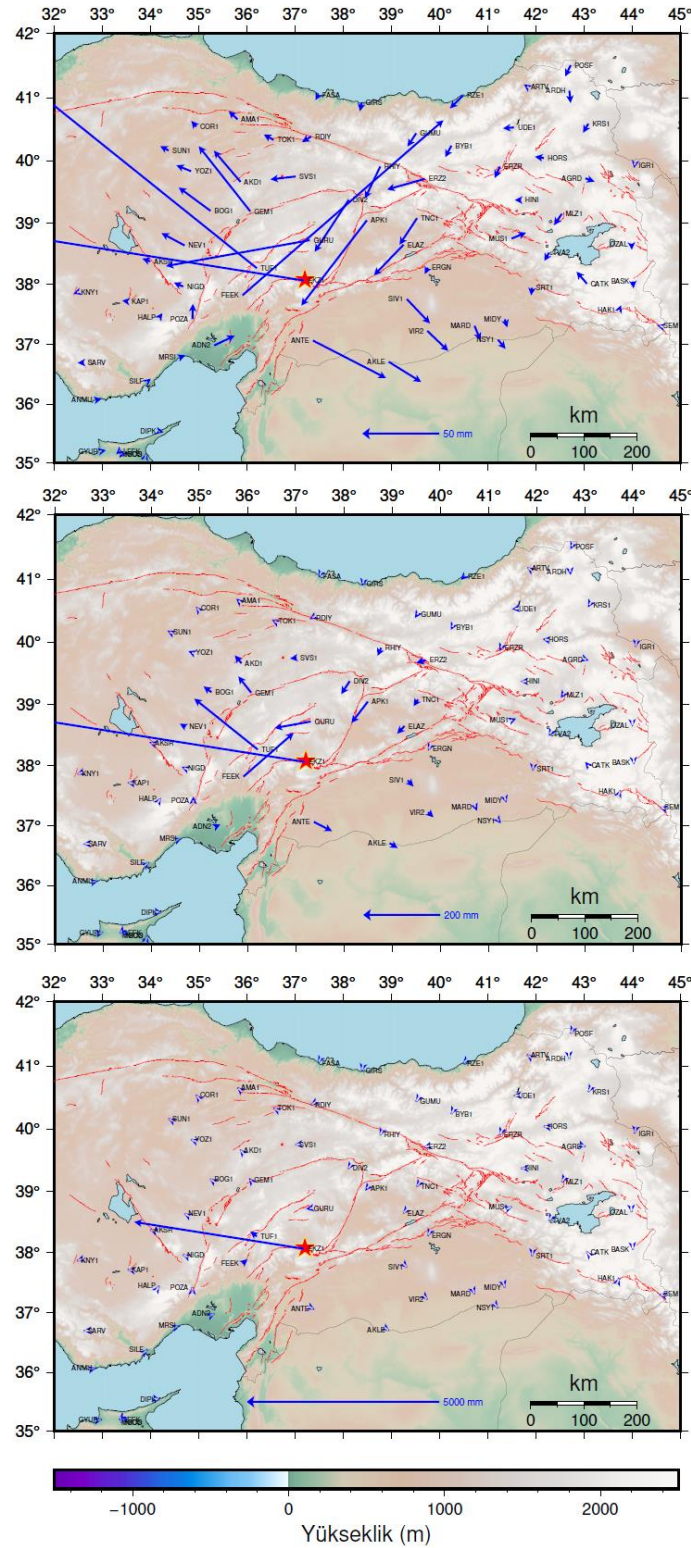
üstteki haritada verilmiştir. Atım miktarları 100 cm'den fazla olan istasyonlar ise ölçeklendirilerek Şekil 6'da alttaki haritada verilmiştir.



Şekil 6. Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw:7.7) depreminin neden olduğu atım miktarları

Ekinözü Kahramanmaraş (Mw: 7.6) depreminin deprem merkez üssüne yaklaşık 2-650 km uzaklıkta konumlanan istasyonlarda neden olduğu atım miktarları Şekil 7'da üstte yer alan haritada

verilmiştir. Atım miktarları 100 cm'den fazla olan istasyonlar ise ölçeklendirilerek Şekil 7'de alttaki harita verilmiştir.



Şekil 7. Ekinözü Kahramanmaraş (Mw: 7.6) depreminin neden olduğu atım miktarları

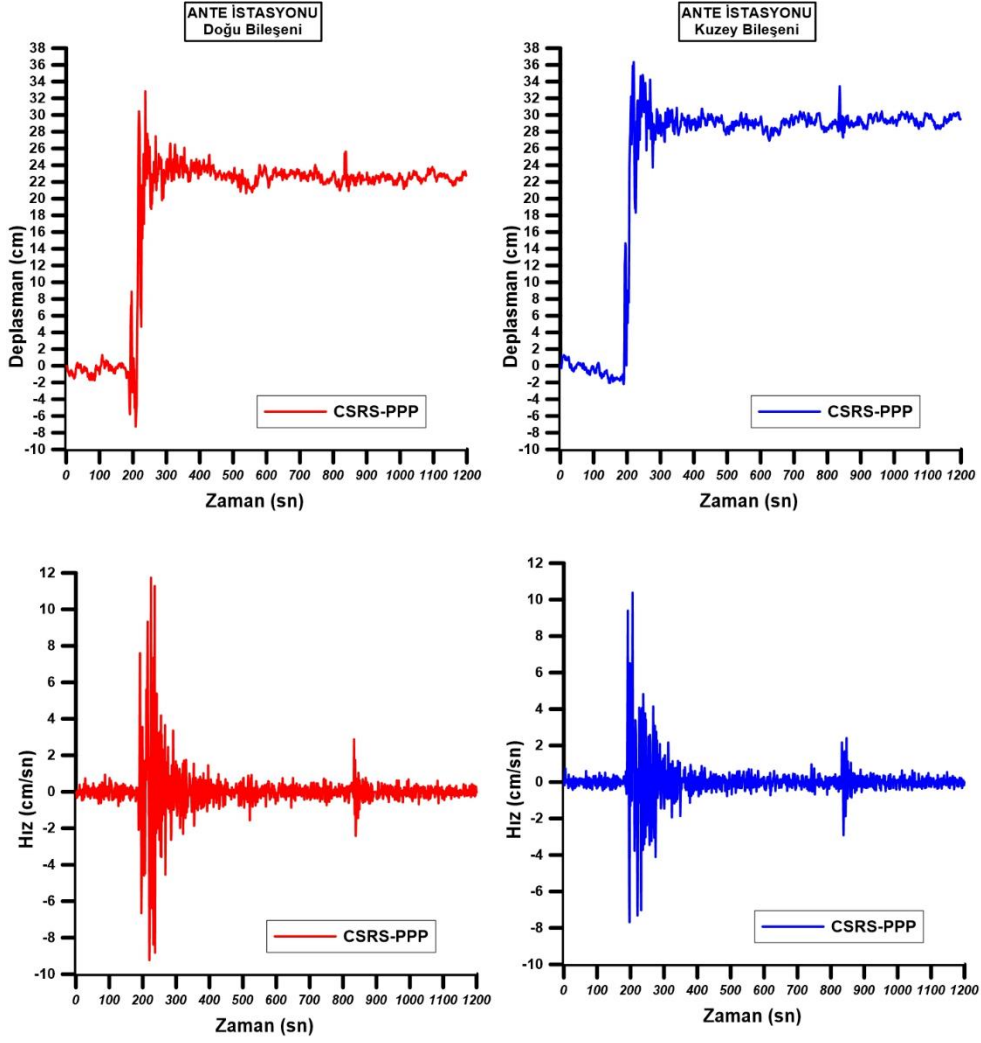
Kosmik yer değiştirmelerin yanı sıra, deprem anında GNSS istasyonlarında meydana gelen yer değiştirmeler ve hızları incelemek için CSRS-PPP ve PRIDE PP-AR yazılımları kullanılarak kinematik PPP çözümleri elde edilmiştir. Kinematik çözümlerin her iki yazılımda yapılmasının temel gerekçesi elde edilen deprem anı yer değiştirmelerin ve hızların

birbirini doğrulamasıdır. CSRS-PPP yazılımı ile çözümlerde Natural Resources Canada (NRCAN)'nın ürettiği hızlı (Rapid) uydu yörünge ve saat bilgileri kullanılmıştır. PRIDE PPP-AR yazılımı ile gerçekleştirilen PPP-AR değerlendirilmelerinde ise Wuhan Üniversitesi tarafından hesaplanan ve yayınlanan multi-GNSS uydu yörünge, saat ve faz

kayıklığı (bias) ürünleri kullanılmıştır. CSRS-PPP ve PRIDE PPP-AR ile depremlerin meydana geldiği anı içeren 1 saatlik oturumların kinematik değerlendirmeleri sonucunda istasyonların her bir epoktaki (1 sn) koordinatları elde edilmiştir. Değerlendirmeye alınan tüm istasyonların elde edilen koordinatları incelenerek; Sofalaca depremi için meydana geldiği UTC zaman dilimine göre 01:17:31-01:37:31 aralığı, Ekinözü depremi için ise 10:24:49-10:29:49 aralığı belirlenmiştir. GPS ile UTC saati arasında 18 saniye fark bulunmaktadır. Her iki zaman dilimini eşitlemek için 18 saniyelik artık saniye (leap sec.) hatası giderilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarına göre Sofalaca depremi esnasında CYL2, KLS1, MAR1 ve SURF istasyonlarında, Ekinözü depremi esnasında ise EKZ1 ve CYL2 istasyonunda veri kesikliği olduğu belirlenmiştir. Veri kesikliği gözlemlenen bu istasyonların özellikle büyüklüğü Mw:7 üzeri meydana gelen iki depremden sonra olumsuz etkilendiği düşünülmektedir. Verisi kesik olduğu belirlenen istasyonlarda belirlenen epoklar kontrol edilerek istasyonların deprem anını içeren

ve yukarıda belirtilen zaman aralığına ait koordinatlarının birbirleri arasındaki (ardışık epoklar arasındaki) farklar elde edilmiştir. Aynı zamanda her iki deprem anını içerecek şekilde belirlenen zaman dilimlerinde, ilk epoktan tüm epoklar çıkarılarak deplasmanları hesaplanmıştır.

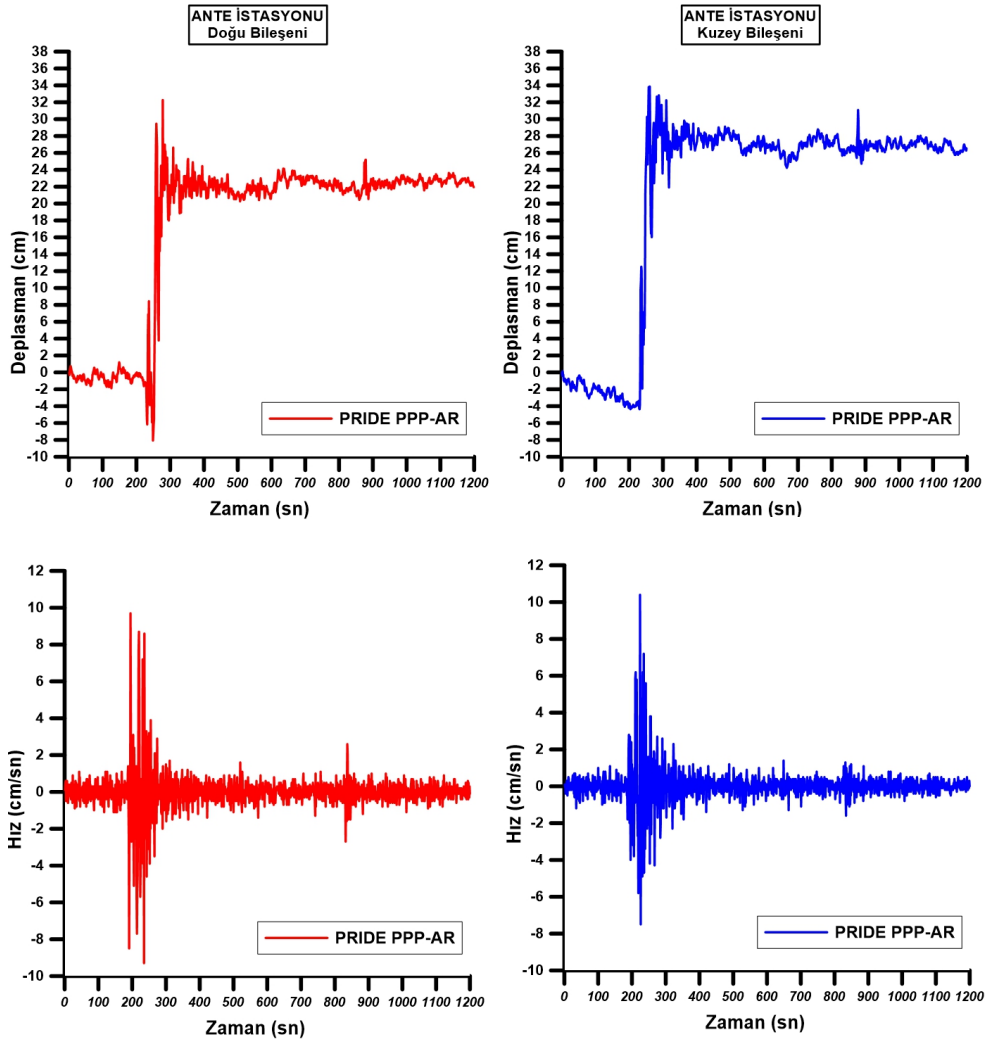
Şekil 8 ve Şekil 9'da ANTE istasyonunun Sofalaca-Şehitkamil depremi için CSRS-PPP ve PRIDE PPP-AR değerlendirmesi sonucuna göre elde edilen kuzey, doğu bileşenlerine ait deplasman ve hızlar (ardışık epok farkları) verilmiştir. ANTE istasyonunda Sofalaca-Şehitkamil depreminde doğu bileşeni için maksimum hız değeri her iki yazılımda da 11.7 cm/sn, kuzey bileşen için ise 10.4 cm/sn civarında elde edilmiştir. ANTE istasyonunda deprem anındaki toplam yer değiştirme aralığı ise her iki yazılımda doğu bileşen için 40 cm civarında olurken; kuzey bileşen için 38 cm civarında bulunmuştur (Şekil 8, Şekil 9). Deplasman sonuçları ayrıca istasyondaki atım miktarını da göstermektedir.



Şekil 8. ANTE istasyonunun Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep depremi için CSRS-PPP değerlendirmesi sonuçlarına göre elde edilen doğu, kuzey bileşen deplasman ve hız değerleri.

UTC 01:17:31-01:37:31 aralığında, Sofalaca depreminden sonra meydana gelen Mw:6.6 büyüklüğündeki Nurdağı (Gaziantep) artçı

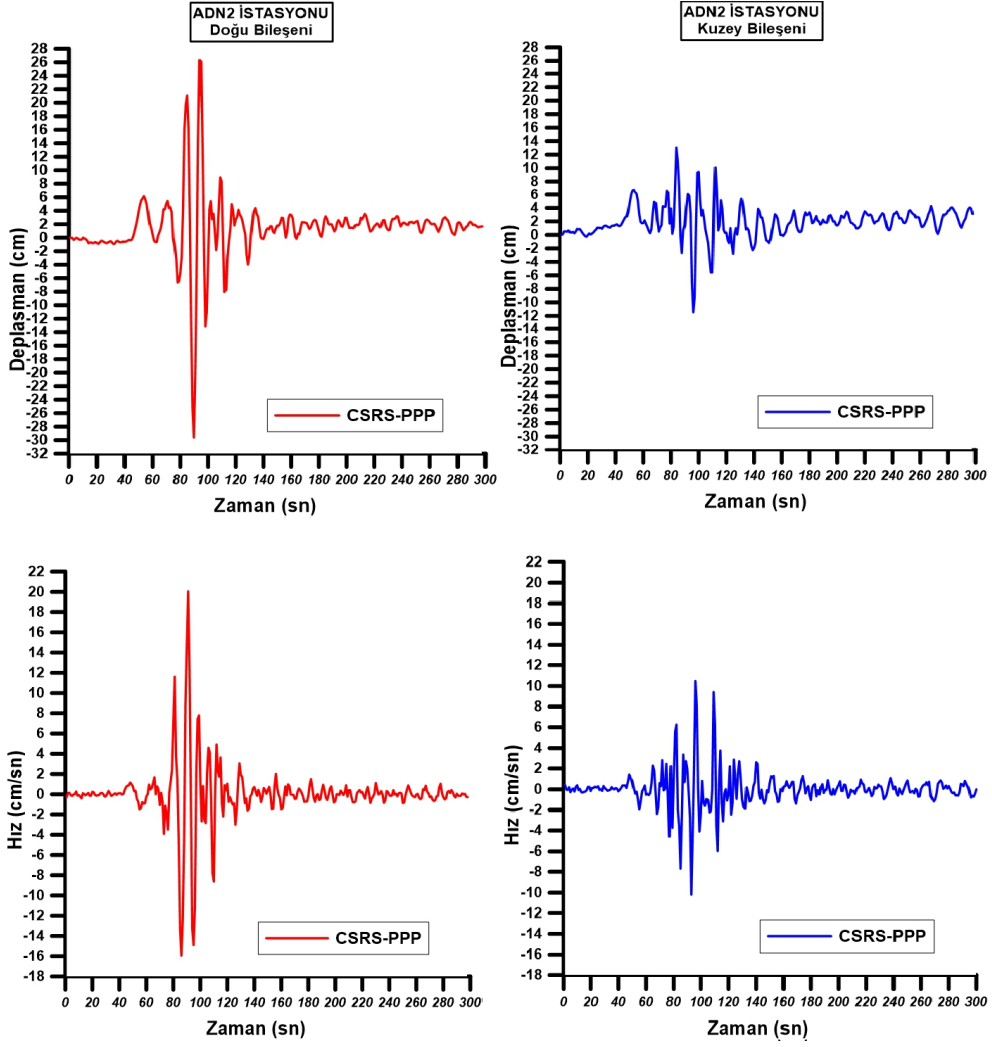
depreminin etkisi kinematik olarak değerlendirilen birçok istasyonun kuzey ve doğu bileşenlerinde görülmüştür (Şekil 8, Şekil 9).



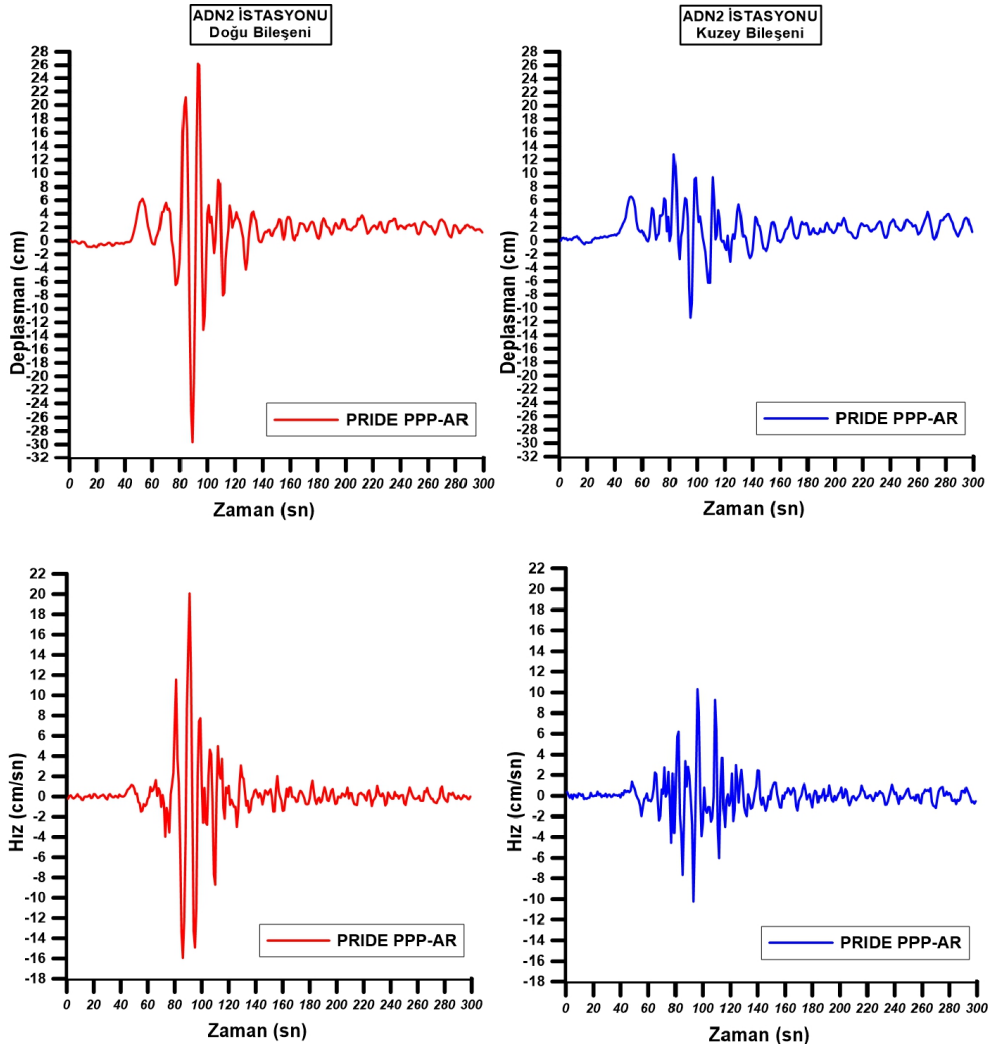
Şekil 9. ANTE istasyonunun Sofalaca-Şehitkamil depremi için PRIDE PPP-AR değerlendirmesi sonuçlarına göre elde edilen doğu, kuzey bileşen deplasman ve hız değerleri.

ADN2 istasyonunun Ekinözü Kahramanmaraş depremi için CSRS-PPP ve PRIDE PPP-AR değerlendirmesi sonuçlarına göre elde edilen kuzey ve doğu bileşenlerine ait farklar Şekil 10 ve Şekil 11’de verilmiştir. Bu deprem için elde edilen maksimum hız değerleri her iki yazılımda doğu

bileşeni için 20.5 cm/sn, kuzey bileşen için 16.3 cm/sn civarındadır. ADN2 istasyonunda deprem anındaki toplam yer değiştirme aralığı ise her iki yazılımda doğu bileşen için 56 cm civarında olurken; kuzey bileşen için 25 cm civarında elde edilmiştir (Şekil 10, Şekil 11).



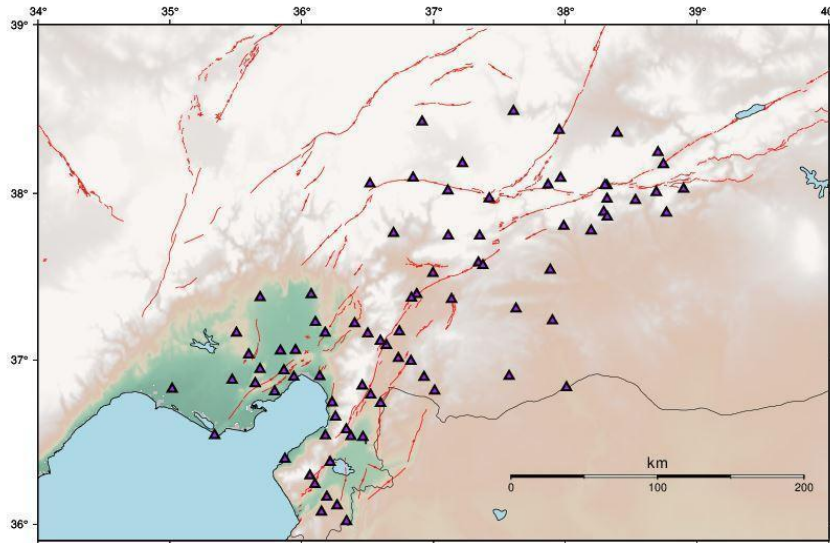
Şekil 10. ADN2 istasyonunun Ekinözü Kahramanmaraş (Mw:7.6) depremi için CSRS-PPP değerlendirmesi sonuçlarına göre elde edilen doğu, kuzey bileşen deplasman ve hız değerleri.



Şekil 11. ADN2 istasyonunun Ekinözü Kahramanmaraş (Mw:7.6) depremi için PRIDE PPP-AR değerlendirmesi sonuçlarına göre elde edilen doğu, kuzey bileşen deplasman ve hız değerleri.

Statik ve kinematik olarak değerlendirilen TUSAGA-Aktif verileri yardımıyla elde edilen sonuçlar incelenmiş ve meydana gelen yeni atımların tespit

edilebilmesi için bir jeodezik ağ kurulmuştur (Şekil 12). Kurulan yeni ağda arazi çalışmalarına başlanmıştır (Şekil 13).



Şekil 12. Arazi çalışmaları için kurulan yeni ağa ait noktalar ve yaklaşık konumları.



Şekil 13. TÜBİTAK 1002-C Doğal Afetler Odaklı Saha Çalışması Acil Destek Programı çağrısı kapsamında ölçümü gerçekleştirilen noktalara ait görüntüler.

3. Sonuç

Bu çalışmada 06.02.2023 tarihinde meydana gelen Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep (Mw=7.7) ve Ekinözü Kahramanmaraş (Mw= 7.6) depremleri sonrası öncül jeodezik sonuçlara, Şekil 1’de verilen GNSS ağında yer alan 72 adet TUSAGA-Aktif istasyon verisinin değerlendirilmesi ile ulaşılmıştır. GAMIT/GLOBK yazılım takımında yapılan statik değerlendirmeler ile istasyonlarda meydana gelen atım miktarları hesaplanmıştır. GAMIT/GLOBK yazılımı ile gerçekleştirilen statik değerlendirmeler sonucunda elde edilen zaman serileri incelendiğinde en fazla atım EKZ1 istasyonunda görülmüştür. Bu istasyonda atım Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep depreminde kuzey bileşende yaklaşık 20 cm iken, doğu bileşende yaklaşık 23.3 cm olarak elde edilmiştir. Ekinözü Kahramanmaraş depreminde ise atım kuzey bileşende yaklaşık 69.6 cm olurken; doğu bileşende ise 440.44 cm olarak hesaplanmıştır. Değerlendirilen tüm istasyonların statik çözümleri incelendiğinde, en fazla hesaplanan atım miktarı; Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep depreminde ANTE istasyonunun doğu bileşeninde 23.4 cm, kuzey bileşeninde ise 30.9 cm olarak hesaplanmıştır. Ekinözü depreminde en fazla hesaplanan atım miktarı ise EKZ1 istasyonunun doğu bileşeninde 440.4 cm, kuzey bileşeninde ise 69.6 cm olarak tespit edilmiştir. Sofalaca-Şehitkamil depreminin statik değerlendirmelerinde tüm istasyonlarda doğu bileşende 1.1-23.4 cm, kuzey bileşende 1.1-30.9 cm

aralığında değiştiği görülmüştür. Ekinözü depreminde ise doğu bileşende 1.2-440.4cm, kuzey bileşende 1.4-69.6 cm aralığında değiştiği elde edilmiştir.

CSRS-PPP ve PRIDE PPP-AR yazılımları ile gerçekleştirilen kinematik değerlendirmeler ile her bir saniyede deprem anındaki koordinat ve hız değişimleri elde edilmiştir. Ek olarak ana şoklar sonrası gerçekleşen Mw>6 olan artçı depremlerin etkileri de incelenmiştir. Sofalaca-Şehitkamil depremi sonrası yerel saat ile 04:28’de meydana gelen Mw:6.6 artçı depremin etkisi ise hem CSRS-PPP ve hem de PRIDE PPP-AR değerlendirmelerinde görülmektedir (Şekil 8, Şekil 9). Sofalaca-Şehitkamil deprem anını içeren 1200 epok ve Ekinözü deprem anını içeren 300 epokta yapılan değerlendirmeler sonucunda tüm istasyonların bu zaman dilimlerine bağlı doğu ve kuzey bileşenlerinde deprem anı yer değiştirmeler ve hızlar elde edilmiştir. Kinematik değerlendirmeler sonucunda tüm istasyonlara ait elde edilen yer değiştirme ve hız değerlerinin her iki bileşende de PRIDE PPP-AR ve CSRS-PPP yazılımlarının birbirini teyit ederek uyumlu olduğu görülmüştür.

Kinematik değerlendirme sonuçlarında tüm istasyonlarda Sofalaca-Şehitkamil Gaziantep

depreminde doğu bileşende hız (epoklar arası değişim) en fazla MLY1 istasyonunda yaklaşık 12.5 cm/sn iken; kuzey bileşende ise ONIY istasyonunda yaklaşık 37.7 cm/sn olarak hesaplanmıştır. Ekinözü Kahramanmaraş depreminde doğu bileşende hız (epoklar arası değişim) en fazla ADN2 istasyonunda yaklaşık 20.5 cm/sn iken; kuzey bileşende ise TUF1 istasyonunda yaklaşık 20.1 cm/sn olarak belirlenmiştir. Değerlendirilen tüm istasyonların kinematik çözümleri her iki yazılımda incelendiğinde hesaplanan hız (epoklar arası değişim) doğu bileşende Sofalaca depremi için 3.3-12.5 cm/sn, kuzey bileşende ise 3.8-37.7 cm/sn olarak elde edilmiştir. Ekinözü depremi için doğu bileşende 3.7-20.5 cm/sn, kuzey bileşende ise 4.1-20.1 cm/sn olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen öncül sonuçlar ile jeodezik ters çözümler yapılarak fay modellemesi mümkün olmadığından bölgede yeni atımların tespit edilmesi için TÜBİTAK 1002-C Doğal Afetler Odaklı Saha Çalışması Acil Destek Programı çağrısı kapsamında proje başvurusu yapılmıştır. 09.02.2023 tarihinde kabul edilen "6 Şubat 2023 Kahramanmaraş Depremlerinin Kosmik Deformasyon Etkilerinin Araştırılması" proje kapsamında bu çalışmada yer alan TUSAGA-Aktif verilerinin öncül statik ve kinematik değerlendirme sonuçları doğrultusunda başlatılan arazi çalışmalarında kosmik etkinin belirlenmesi için yeni bir GNSS ağı kurulmuştur. Depremler ulaşım ağlarında büyük bir tahribata yol açmıştır. Proje kapsamında kurulan ağda ölçü yapılacak noktaların seçiminde her bir nokta için güvenli güzergahlar belirlenerek noktaların ulaşılabilirliği ve mevsimsel koşullar dikkate alınarak arazi çalışmaları gerçekleştirilmiş olup veri analiz süreci devam etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 1002-C Doğal Afetler Odaklı Saha Çalışması Acil Destek Programı çağrısı kapsamında desteklenmektedir. Çalışmada kullanılan TUSAGA-AKTİF verileri için Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü'ne (TKGM) ve Harita Genel Müdürlüğü'ne (HGM) teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Aktug, B., Ozener, H., Dogru, A., Sabuncu, A., Turgut, B., Halicioğlu, K., Yılmaz, O., Havazlı, E., 2016. Slip rates and seismic potential on the East Anatolian Fault System using an improved GPS velocity field. *Journal of Geodynamics*, **94-95**, 1-12
- Aktug, B., Tiryakioğlu, İ., Sozibilir, H., Ozener, H., Ozkaymak, Ç., Yiğit, C.O., Solak, H. İ., Eyubagil, E. E., Gelin, B., Tatar O., Softa M., 2021. GPS derived finite source mechanism of the 30 October 2020 Samos earthquake, Mw = 6.9, in the Aegean extensional region. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **30**, 718-737
- Arpat, E., Saroglu, F., 1972. The East Anatolian Fault System: thoughts on its development. *Min. Res. Explor. Inst. Turkey Bull*, **78**, 33-39.
- Barka, A.A., Kadinsky-Cade, K., 1988. Strike-slip fault geometry in Turkey and its influence on earthquake activity. *Tectonophysics*, **7**, 362-373.
- Bezioglu M., Yigit C.O., Karadeniz B., Dindar A.A., El-Mowafy A., Avci, Ö., 2023. Evaluation of real-time variometric approach and real-time precise point positioning in monitoring dynamic displacement based on high-rate (20 Hz) GPS Observations. *GPS Solutions*, **27(1)**, 43.
- Doğan, O., Solak, H. İ., Eyübagil, E. E., Özkaymak, Ç., Tiryakioğlu, İ., 2021. Bozkurt (Denizli) depremi sonrası (Mw=6.0, 08.08.2019) GNSS ölçüleri ile kosmik deformasyonların belirlenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 362-373.
- Duman TY, Çan T, Emre O, Kadirioglu FT, Başarır Basturk N et al. 2018. Seismotectonic database of Turkey. *Bulletin of Earthquake Engineering* 16 (8): 3277-3316.
- Emre, O., Duman, T.Y., Ozalp, F., Saroglu, F., Olgun, S., 2018. Active fault database of Turkey. *Bull. Earthq. Eng.*, **16(8)**, 3229-3275.
- Ergin K, Guclu U, Uz Z, 1967. A catalogue of arthquakes for Turkey and surrounding area (11AD to 1964AD). İstanbul Technical University, Publications, no. 24, 189.

- Karabacak, V., Altunel, E., Yönlü, Ö., Meghraoui, M., 2007. Karasu Fay Zonu Geç Kuvaterner Aktivitesi, Esen Arpat Doğu Anadolu Fay Zonu Sempozyumu Bildiri özlery, s46-47.
- Mahmoud, Y., Masson, F., Meghraoui, M., Cakir, Z., Alchalbi, A., Yavasoglu, H., Yonlu, O., Daoud, M., Ergintav, S., Inan, S., 2012. Kinematic study at the junction of the East Anatolian fault and the Dead Sea fault from GPS measurements. *Journal of Geodynamics*, **67**, 30–39.
- Meghraoui, M., Cakir, Z., Masson, F., Mahmoud, Y., Ergintav, S., Alchalbi, A., Inan, S., Daoud, M., Yonlu, O., Altunel, E., 2011. Kinematic modelling at the triple junction between the Anatolian, Arabian, African plates (NW Syria and in SE Turkey). *EGU2011*, **13**, 12599.
- Nocquet, J.M., 2012. Present-day kinematics of the Mediterranean: a comprehensive overview of GPS results. *Tectonophysics*, **579(4)**, 220-242.
- Mckenzie, D., 1970. Plate Tectonics of the Mediterranean Region. *Nature*, **226**, 239–243.
- Reilinger, R., McClusky, S., Vernant, P., Lawrence, S., Ergintav, S., Cakmak, R., Ozener, H., Kadirov, F., Guliev, I., Stepanyan, R., 2006. GPS constraints on continental deformation in the Africa–Arabia–Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **111(B5)**.
- Sengor, A.M.C., Gorur, N., Saroglu, F., 1985. Strike-slip faulting and related basin formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study. Strike-Slip Deformation, Basin Formation, and Sedimentation. *SEPM Society for Sedimentary Geology*, **0**
- Tiryakioglu, I., Yavasoglu, H., Ugur, M.A., Ozkaymak, C., Yilmaz, M., Kocaoglu, H., Turgut, B., 2017. Analysis of October 23 (Mw 7.2) and November 9 (Mw 5.6), 2011 Van Earthquakes Using Long-Term GNSS Time Series. *Earth Science Research Journal*, **21(3)**, 147-156.
- Tiryakioglu, I., Yigit, C.O., Yavasoglu, H., Saka, M.H., Alkan, R.M., 2017a. The Determination of interseismic, coseismic and postseismic deformations caused by the Gökçeada-Samothraki earthquake (2014, Mw: 6.9) Based On GNSS Data. *Journal of African Earth Sciences* **133**, 86-94
- Tiryakioglu, I., Yavasoglu, H., Ugur, M.A., Ozkaymak, C., Yilmaz, M., Kocaoglu, H., Turgut, B., 2017b. Analysis of October 23 (Mw 7.2) and November 9 (Mw 5.6), 2011 Van earthquakes using long-term GNSS time series.. *Earth Science Research Journal*, **21(3)**, 147-156.
- Tiryakioglu, I., Aktug, B., Yigit, C.O., Yavasoglu, H. H., Sozibilir, H., Ozkaymak, C., Poyraz, F., Taneli, E., Bulut, F., Dogru, A., Ozener, H., 2017c. Slip distribution and source parameters of the 20 July 2017 Bodrum-Kos earthquake (Mw6.6) from GPS observations. *Geodinamica Acta*, **30(1)**, 1-14.
- Tiryakioglu, I., Yigit, C.O., Ozkaymak, C., Baybura, T., Yilmaz, M., Ugur, M.A., Yalcin.M.A., Poyraz, F., Sozibilir, H., Gulal, E., 2019. Active Surface Deformations Detected By Precise Levelling Surveys In The Afyon-Akşehir Graben Western Anatolia. *GEOFIZIKA*, **36(1)**, 33-52.
- Yavasoglu, H., Tari, E., Tuysuz, O., Cakir, Z., Ergintav, S., 2011. Determining and modeling tectonic movements along the central part of the North Anatolian Fault (Turkey) using geodetic measurements. *Journal of Geodynamics*, **51(5)**, 339-343.
- Yıldız, S. S., Ozkan, A., Yavasoglu, H.H., Masson, F., Tiryakioglu, I., Alkan, M.N., Bilgi, S., 2020. Determination of recent tectonic deformations in the vicinity of Adana–Osmaniye–Hatay–Gaziantep triple junction region by half-space modeling. *Comptes Rendus. Géoscience*, **352(3)**, 225-234.
- Yigit, C.O., El-Mowafy, A. , Dindar, A. A., Bezcioglu, M., Tiryakioglu, İ., 2021. Investigating Performance of High-Rate GNSS-PPP and PPP-AR for Structural Health Monitoring – Dynamic Tests on Shaking table. *Journal of Surveying Engineering*, **147(1)**, 360-383.
- Yigit C.O., Bezcioglu M., Ilci V., Ozulu I.M., Alkan R.M., Dindar A.A., Karadeniz B., 2022. Assessment of Real-Time PPP with Trimble RTX correction service for real-time dynamic displacement monitoring based on high-rate GNSS observations. *Measurement*, **201**, 111704.

Westaway, R., 1994. Present-day kinematics of the Middle East and eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **99(B6)**, 12071-12090.

internet kaynakları

1-<http://www.KRDAE.boun.edu.tr/sismo/2/06-subat-2023-ml7-4-sofalaca-sehitkamil-gaziantep-depremi/>, (10.02.2023)

2-<https://depem.afad.gov.tr/event-catalog>, (10.02.2023)

3-<https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/search/>, (10.02.2023)

4-<http://www.KRDAE.boun.edu.tr/sismo/2/06-subat-2023-ml7-5-ekinozu-kahramanmaras-depremi/>, (10.02.2023)

5-<https://www.ntv.com.tr/galeri/turkiye/yuzyilin-felaketi-kahramanmaras-merkezli-depremlerde-can-kaybi-ve-yarali-sayisinda-son-durum,PuIEUTHvEEGnugRgTIFyDA>, (10.02.2023)

6-
https://www.google.com/search?q=y%C4%B1k%C4%B1c%C4%B1+mara%C5%9F+depremi&sxsrf=AJOqlzXHVfNNjSPRg1-0SQctWlj-PKpNZQ:1676112066414&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjb28mCpl39AhVURPEDHasEBzoQ_AUoAXoECAIQAw&biw=1360&bih=657&dpr=1, (11.02.2023)

7-<https://www.afad.gov.tr/kahramanmarasta-meydana-gelen-depremler-hk-34>, (21.02.2023)

8-<https://www.csb.gov.tr/depem-bolgelerinde-830-bin-783-binadaki-3-milyon-273-bin-605-bagimsiz-birimde-hasar-tespit-calismasi-yapildi-bakanlik-faaliyetleri-38439>, (21.02.2023)

Investigation of Domestic Wastewater Treatment and Electricity Generation Using A Two Chambered Microbial Fuel Cell with Composite Anode Electrode

Gizem Hazan AKÇAY^{1*}, İrfan AR²

¹Muş Alparslan University, Faculty of Engineering and Architect, Department of Mechanical Engineering, Muş/Turkey.

²Gazi University, Faculty of Engineering and Architect, Department of Chemical Engineering, Ankara/Turkey.

Corresponding Author E-mail: g.hazan.caglayan@gmail.com*

irfanar@gazi.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5885-7934>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6473-9205>

Geliş Tarihi: 23.11.2021

Kabul Tarihi: 25.01. 2023

Abstract

Microbial fuel cell is a bioelectrochemical system that generate electricity with the oxidation of organic substrates by exoelectrogenic microorganisms. It can be said that the studies on microbial fuel cells (MFCs) are generally aimed to increase the amount of energy produced. In this study, domestic wastewater treatment was investigated by using a two-chamber microbial fuel cell. Ankara Tatlar Wastewater Treatment Plant influent water was used as substrate. In order to reduce the diffusional resistance by reducing the distance between the anode and cathode electrode, the cathode chamber was placed in the middle of the anode chamber. Anode and cathode chambers separated by Nafion 117 membrane. In addition, an anode consisting of a stainless-steel mesh and a graphite supported catalyst has been developed to increase the electricity generation potential. During the experiment, the maximum voltage and the maximum power density values were obtained as 595 mV and 205.867 mW/m² respectively. COD value is a criteria which indicates the waste treatment ability of the systems. For this experiment COD values of the wastewater were measured both the beginning and the end of the experiment as 451 mg/L O₂ and 361 mg/L O₂. These results proved that the developed electrode structure is at a comparable level with the values reported in the literature for two-chamber MFC studies.

Keywords

Microbial Fuel Cell;
Composite Electrode;
Domestic Wastewater
Treatment;
Electricity Generation

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Kompozit Anot Elektrotlu İki Bölmeli Mikrobiyal Yakıt Pili Kullanılarak Evsel Atıksu Arıtımı ve Elektrik Üretiminin Araştırılması

Öz

Mikrobiyal yakıt hücresi, ekzoelektrojenik mikroorganizmalar tarafından organik substratların oksidasyonu ile elektrik üreten bir biyoelektrokimyasal sistemdir. Mikrobiyal yakıt pilleri (MYH) üzerine yapılan çalışmaların genel olarak üretilen enerji miktarını artırmaya yönelik olduğu söylenebilir. Bu çalışmada, iki bölmeli bir mikrobiyal yakıt hücresi kullanılarak evsel atıksu arıtımı araştırılmıştır. Substrat olarak Ankara Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi giriş suyu kullanılmıştır. Anot ve katot elektrotu arasındaki mesafeyi azaltarak difüzyon direncini düşürmek için katot bölmesi anot bölmesinin ortasına yerleştirilmiştir ve bu bölmeler Nafion 117 membranı ile ayrılmıştır. Ayrıca elektrik üretim potansiyelini artırmak için paslanmaz çelik kafes ve grafit destekli bir anot elektrodu geliştirilmiştir. Deney sırasında maksimum voltaj 595 mV ve maksimum güç yoğunluğu değerleri 205.867 mW/m² olarak elde edilmiştir. KOİ değeri, sistemlerin atıksu arıtma kabiliyetini gösteren bir kriterdir. Bu deney için atıksuların KOİ değerleri deney başlangıcında ve sonunda 451 mg/L O₂ ve 361 mg/L O₂ olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, geliştirilen elektrot yapısının iki bölmeli MYH çalışmaları için literatürde bildirilen değerlerle karşılaştırılabilir düzeyde olduğunu kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler

Mikrobiyal yakıt
hücresi;
Kompozit elektrot;
Evsel atıksu arıtımı;
Elektrik üretimi

1. Introduction

The increasing energy demand and depletion of fossil fuels can cause a global energy crisis that will

affect both environmental quality and human health (Palanisamy *et al.* 2019). These problems have led to the search for alternative renewable energy sources (Priya and Setty 2019). Studies on alternative renewable energy sources are increasing day by day

in the fields of tidal, solar, geothermal, biomass and wind power generation (Slate *et al.* 2019). The biofuel cell technologies are known as both renewable and eco-friendly technology, aiming to be applied as a power source for fuel cell application (Nasar and Perveen 2019) These cells convert fuel

into electrical energy through electrocatalysts performing separated electrode reactions. Biofuel cells use either cells, enzymes, microorganisms or organelles as biocatalysts to accelerate anodic fuel

oxidation and cathodic oxidant reduction (Scheiblbrandner *et al.* 2022). Biofuel cells tend to operate under mild conditions (20–40°C, near-neutral pH). These properties make biofuel cells an attractive development prospect for use in applications where generating high temperatures is difficult, or where harsh reaction conditions are undesirable (Bullen *et al.* 2006). The energy production levels of electrochemical sources such as biofuel are shown in Figure 1.

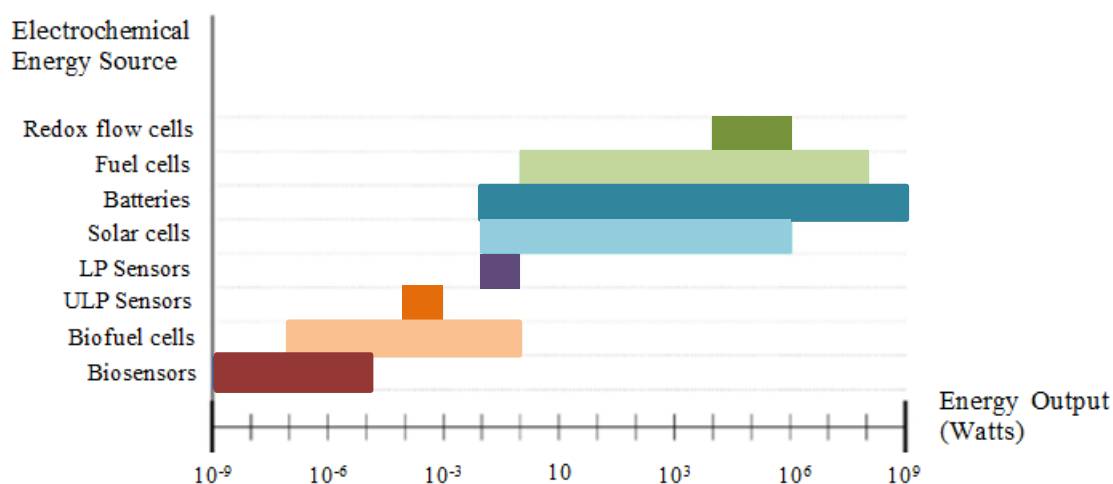


Figure 1. Energy production levels of electrochemical sources (Serra *et al.* 2020).

It is stated in Figure 1 that the energy production levels of fuel cells are an effective level among many types of cells and sensors. Generally, fuel cells are defined as electrochemical devices capable of converting a substrate into electrical energy (Ramesh *et al.* 2021). Besides that, the microbial fuel cell is accepted as a green technology for both biological treatment of pollutant and energy recycling (Tacas *et al.* 2021) that can convert organic materials into electrical energy and provide electrochemical wastewater treatment (Zhao *et al.* 2021). MFC is made up of anode and cathode chamber. It is generally divided by a semi-impermeable membrane (Bagchi and Behera 2021). In the anode chamber, electroactive microorganisms break down the substrates in an anaerobic environment and release electrons in the substrates. These electrons are transferred to the anode electrode via either a direct electron transfer mechanism or mediated electron transfer

mechanism (Arkatkar *et al.* 2021). Electrons are transferred to the anode electrode by these mechanisms. Afterwards, these electrons are transferred to the cathode electrode by passing through an external circuit (Aiyer 2021) and energy generation occurs when this process complete (Arkatkar *et al.* 2020).

The applications and architectural structures of MFC have changed over the time (Gustave *et al.* 2021). Various examples of these structures can be given: Plant-MFC (Helder *et al.* 2010), benthic MFC (Karra *et al.* 2013), PEM MFC (Chakraborty *et al.* 2020) and soil MFC (Casula *et al.* 2021). In recent years, MFC technology has been successfully improved with different types of organic substrates such as farming (Ma *et al.* 2016), refinery (Srikanth *et al.* 2016), municipal wastewater (Liang *et al.* 2018) and dairy wastewater (Choudhury *et al.* 2021).

Table 1. A view of the performance of MFCs with different substrates.

Substrate	MFC Configuration	Anode	Power Density	Reference
Dairy wastewater	Annular single chamber MFC	The Ss mesh with graphite coating	20.2 W/m ³	Mardanpour <i>et al.</i> 2012
Dairy wastewater	Dual chamber MFC	Graphite plates	2.7 W/m ³	Elakkiya and Matheswaran 2013
Synthetic	Single chamber MFC	Titanium	57 μ W·m ⁻²	Zhou <i>et al.</i> 2016
Food factory wastewater	Single chamber MFC	Karbon örtü	1007 mWm ⁻³	Mohamed <i>et al.</i> 2016
Textile wastewater	Single chamber MFC	Carbon fibres	123.2 \pm 27.5 mW m ⁻³	Logroño <i>et al.</i> 2017
Domestic wastewater	Algal biofilm-assisted MFC	Carbon cloth	62.93 mW·m ⁻²	Yang <i>et al.</i> 2018
Nitrobenzene synthetic wastewater	MFC coupled constructed wetland	Graphite	1.53 mW/m ²	Xie <i>et al.</i> 2018
Activated sludge	Dual chamber air cathode MFC	Copper braid	75.64 W/m ³	Hayder and Dinçer 2019
Synthetic	Dual chamber MFC	Graphite fibre brush	3006 mW/m ³	Ali <i>et al.</i> 2019
Anaerobic sludge	MFC-Constructed wetlands reactors	Granular active carbon	0.27 W m ⁻³	Zhang <i>et al.</i> 2020
Sulfate-laden wastewater.	Dual chamber MFC	Graphite sheets	1188 mW/m ³	Kumar <i>et al.</i> 2020
Synthetic	Photosynthetic MFC	Graphite felt	15.21 W m ⁻³	Sharma and Chhabra 2021
Dairy wastewater	Single chamber MFC	Pt/C cloth	50 mW/m ²	Choudhury <i>et al.</i> 2021
Electroplating industry wastewater	Dual chamber anaerobic MFC	Carbon veil	260 mW/m ²	Karuppiah <i>et al.</i> 2021

The parameters that affect MFC performance are; fuel cell architecture, electrode materials, distance between electrodes, membrane or non-membrane systems, microorganisms, substrates and electron transfer mechanisms (Mohan *et al.* 2014). In full-scale applications, parameters such as modifications of MFCs and anode and cathode materials greatly affect the efficiency (Munoz-Cupa *et al.* 2021).

In this study carried out under the light of the above information both electricity generation and domestic wastewater treatment were investigated in a two chambered MFC design. The cathode chamber was placed inside the anode chamber. Thus, more electron flow was aimed at decreasing the intracellular diffusion resistance. Because it is aimed to increase the electric potential by more collection of electrons; metal and carbon materials

were used together for composite anode electrode design.

2. Material and Method

2.1. Reactor Configurations

In the study, a two chambered MFC was designed from plastic material. The anode chamber was rectangular and 2.5 L. The cathode chamber was circular and 200 mL. The cathode chamber was placed in the middle of the anode chamber and the anode and cathode chamber were physically separated by the Nafion 117 membrane (Ion Power Company, 720 Governor Lea Rd, New Castle, DE 19720). Before starting the experiment, the Nafion 117 membrane used in the reactor was activated by membrane conditioning and cut into 1 cm x 4 cm size and impedance analysis was performed.

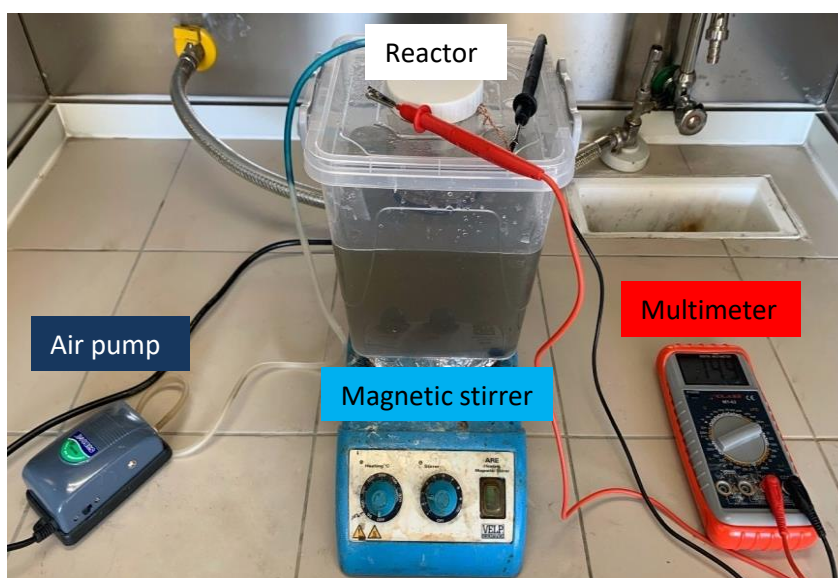


Figure 2. The experimental setup.

The reactor and experimental setup used in the study are shown in Figure 2. Ankara Tatlar Wastewater Treatment Plant influent water (2 liters) was used as a substrate in the anode chamber. The anode chamber was completely closed and maintained at anaerobic conditions.

The carbon rod is used as cathode electrode. The cathode chamber was filled with deionized water and vented with an air pump during the experiment. The reactor was stirred at the lowest speed during the operating period to ensure a homogeneous content.

2.2. Anode Electrode Design and Modification

Stainless steel (SS) mesh and graphite powder were used as anode electrode material. Stainless steel mesh was used as the current collector. This mesh properties can be expressed that 1.11 mS/m conductivity, plain weave, 40 mesh. Graphite powder (104206, Merck) properties can be expressed that 12.01 g/mol molar mass, 2.2136 g/cm³ (25 °C) density, 5-6 (50 g/l, H₂O, 20 °C) (slurry) pH value and ≥ 99.5 % particle size (<50 μm). Ethyl cellulose, terpineol and cyclohexanone binders were applied to half of the SS mesh. Then, graphite powder was poured on both surfaces of the mesh and the prepared electrode was left to dry for two days. The designed anode electrode is shown in Figure 3.



Figure 3. Stainless steel mesh + graphite electrode.

2.3. Electrochemical Analysis and COD Analysis

The current and voltage values were measured manually by a digital multimeter (Class MY-62) at 15 minutes intervals. The power density values are calculated using Equation (1).

$$P = I \cdot V / A \quad (1)$$

where, P: Power Density W/m², I: Current, amper, V: Voltage, volt, A: Anode electrode area, m² (Aktan *et al.* 2011).

Impedance analysis of the membrane was performed by using combined Solartron 1260-

Solartron 1287 device, which has the ability to measure in the range of 1 Hz-1000 MHz.

Matriks MD-600 test kits were used for COD analysis of domestic wastewater used in the reactor. Before the reactor was put into operation, an initial COD analysis was performed by taking 2 mL sample from the wastewater. At the end of the experiment, 2 mL sample was taken again from the anode chamber and the COD analysis was repeated.

3. Results and Discussion

Impedance analysis was performed to determine whether the conditioned Nafion 117 membrane had sufficient ionic conductivity before the operation. The result of the impedance test is given in Figure 4.

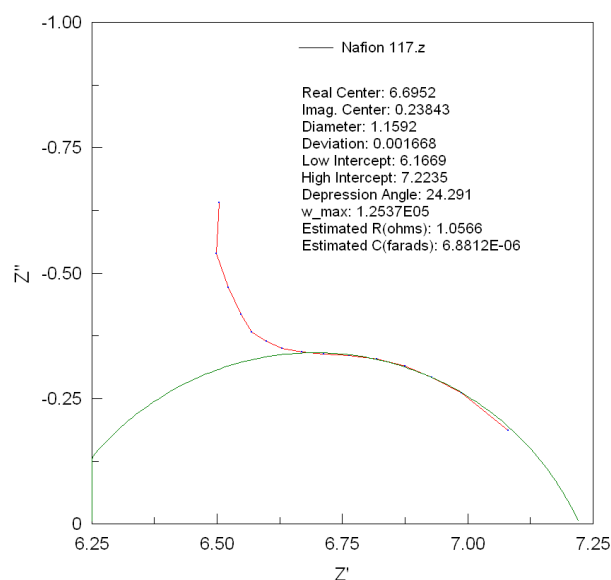


Figure 4. Nafion 117 impedance analysis graph.

When the impedance analysis graph is examined, it can be said that the activated membrane is conditioned (Rohm: 1.0566) and ready for use in the MFC. After all processes are completed, the MFC was operated for 7th day and the study was finished at the end of the 7th day since no current/voltage values were measured. During the experiment, voltage measurements were made only between 10:00 and 17:00 (every 15 min).

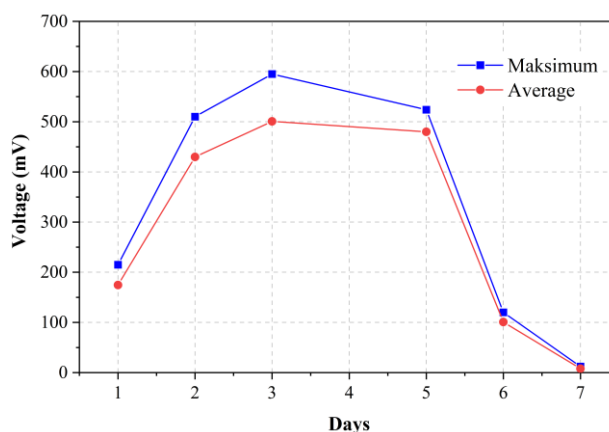


Figure 5. Voltage values graph.

Figure 5 shows that the substrate consumption increased with the adaptation of exoelectrogenic microorganisms to the environment and it was observed that the voltage values increased significantly on the 2nd day. This situation shows that an electrochemical biofilm structure occurred on the anode electrode. Electricity generation was observed several hours after the reactor was started and the maximum voltage value was reached on the 3rd day as 595 mV. Since the nutrient decreases in the wastewater, the voltage values started to decrease fluctuating after the 3rd day. At the end of the 7th day, the experiment was finished since no values were observed. The cathode chamber was placed in the middle of the anode chamber, reducing the distance between electrodes. The relatively small distance between the anode and cathode electrode is effective in the amount of electricity obtained in the study.

In the literature, Chandhuri and Lovley (2003) used graphite felt as the anode electrode and glucose as the substrate in their study. During the study, the maximum voltage was measured as 620 mV [25]. Wu *et al.* (2017), measured about 460 mV as the maximum voltage using combined small graphite fiber brush and carbon mesh as anode and municipal wastewater as substrate, in their study [26]. Nquyen and Min (2020) used carbon fiber brush as anode electrode, leachate wastewater as a substrate in their study and maximum voltage value was measured as 330 mV. Yu *et al.* (2021) investigated electricity generation with a graphite felt anode electrode in an SMFC using petroleum

hydrocarbon contaminated soils as a substrate. The stable voltage 345 mV was measured [27]. When the literature studies were examined, it was seen that the maximum voltage value is quite high compared to other studies. Additionally, this value shows that the new composite electrode makes an important contribution to electricity generation. The mesh structure of the anode electrode increased the biofilm rate and provided high voltage. The power density was calculated by using current values and voltage values in Eq (1) and given in Figure 6.

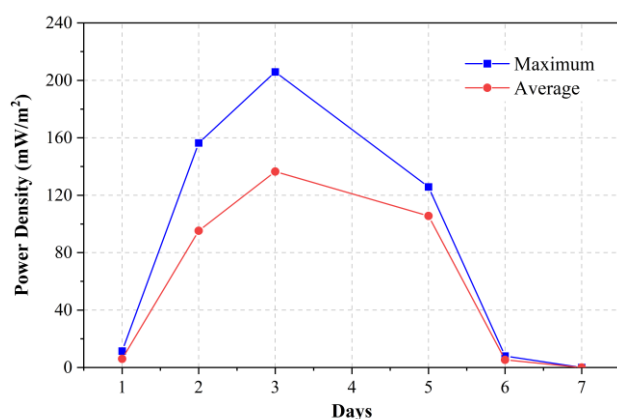


Figure 6. Power density values graph.

Decreasing the distance among the anode and cathode electrode was also effective in reducing the intracellular resistance. In this experiment, the increase in electricity generation continued until the end of the 3rd day and the maximum power density was reached on this day. Figure 6 shows that the maximum power density was calculated as 205.867 mW/m². High results were obtained by the current reactor design. Exoelectrogens transferred electrons from composite electrodes through some mechanisms and provided high power density. Rahimnejad *et al.* (2011) used graphite plates as anode electrode and glucose as a substrate. During the study, its maximum power density was calculated as 283 mW/m². Lakshmidevi *et al.* (2020) used as a substrate municipal solid waste landfill leachate and graphite as anode electrode and maximum power density was calculated as 95.63 mW/m². Various studies on power density have also been mentioned in Table 1. It is seen that the maximum power density value is comparable with

literature. Finally, COD values were calculated at the begin/end of the experiment were measured as 451 mg/L O₂ and 361 mg/L O₂, respectively.

4. Conclusions

In this paper, electricity generation and domestic wastewater treatment performance were investigated using a two-chambered microbial fuel cell. Domestic wastewater was used as substrate in the reactor. A composite anode electrode was used which was designed by using graphite powder and SS mesh. The maximum voltage and power density were measured as 595 mV and 205.867 mW/m², respectively. The voltage and power density values are comparable with the literature. It can be said that the stainless steel mesh and graphite powder composite electrode will be an alternative anode electrode to other electrode types in the literature. Besides that the domestic wastewater causes serious environmental pollution and needs to be treated to a certain extent for discharge to surface waters. MFC can be also helpful for this problem. Improvements on the reactor configurations and electrodes can increase the efficiency of the MFC including electricity generation and wastewater treatment ability.

5. References

- Aiyer, K.S., 2021. Synergistic effects in a microbial fuel cell between co-cultures and a photosynthetic alga *Chlorella vulgaris* improve performance. *Heliyon*, **7(1)**, e05935.
- Aktan, S., Ubay Çokgör, E. and Gücin, F., 2011. Electricity generation from organic substrates by a microbial fuel cell using *Shewanella putrefaciens*. *ITU Journal Series E: Water Pollution Control*, **21(2)**, 79-87.
- Ali, J., Wang, L., Waseem, H., Sharif, H.M.A., Djellabi, R., Zhang, C. and Pan, G., 2019. Bioelectrochemical recovery of silver from wastewater with sustainable power generation and its reuse for biofouling mitigation. *Journal of Cleaner Production*, 235.
- Arkatkar, A., Mungray, A.K. and Sharma, P., 2020. Bioelectrochemical behaviour of a sequentially added

- biocatalytic coculture in a microbial fuel cell. *Journal of Basic Microbiology*, **60(7)**, 562-573.
- Arkatkar, A., Mungray, A.K. and Sharma, P., 2021. Study of electrochemical activity zone of *Pseudomonas aeruginosa* in microbial fuel cell. *Process Biochemistry*, **101**, 213-217.
- Arun, S., Sinharoy, A., Pakshirajan, K. and Lens, P.N., 2020. Algae based microbial fuel cells for wastewater treatment and recovery of value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **132**, 110041.
- Bagchi, S. and Behera, M., 2021. Evaluation of the effect of anolyte recirculation and anolyte pH on the performance of a microbial fuel cell employing ceramic separator. *Process Biochemistry*, **102**, 207-212.
- Bullen, R. A., Arnot, T.C., Lakeman, J.B. and Walsh, F.C., 2006. Biofuel cells and their development. *Biosensors and Bioelectronics*, **21(11)**, 2015-2045.
- Casula, E., Kim, B., Chesson, H., Di Lorenzo, M. and Mascia, M., 2021. Modelling the influence of soil properties on performance and bioremediation ability of a pile of soil microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, **368**, 137568.
- Chakraborty, I., Das, S., Dubey, B.K. and Ghangrekar, M.M., 2020. Novel low cost proton exchange membrane made from sulphonated biochar for application in microbial fuel cells. *Materials Chemistry and Physics*, **239**, 122025.
- Chaudhuri, S.K. and Lovley, D.R., 2003. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, **21(10)**, 1229-1232.
- Chen, S., Jing, X., Tang, J., Fang, Y. and Zhou, S., 2017. Quorum sensing signals enhance the electrochemical activity and energy recovery of mixed-culture electroactive biofilms. *Biosensors and Bioelectronics*, **97**, 369-376.
- Choudhury, P., Ray, R.N., Bandyopadhyay, T.K., Basak, B., Muthuraj, M. and Bhunia, B., 2021. Process engineering for stable power recovery from dairy wastewater using microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46(4)**, 3171-3182.
- Elakkiya, E. and Matheswaran, M., 2013. Comparison of anodic metabolisms in bioelectricity production during treatment of dairy wastewater in microbial fuel cell. *Bioresource technology*, **136**, 407-412.
- Erable, B., Byrne, N., Etcheverry, L., Achouak, W. and Bergel, A., 2017. Single medium microbial fuel cell: stainless steel and graphite electrode materials select bacterial communities resulting in opposite electrocatalytic activities. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42(41)**, 26059-26067.
- Gustave, W., Yuan, Z., Liu, F. and Chen, Z., 2021. Mechanisms and challenges of microbial fuel cells for soil heavy metal (loid)s remediation", *Science of The Total Environment*, **756**, 143865.
- Hayder, M.A.H. and Dincer, K., 2019. Experimental investigation of 11x11 cm² membrane microbial fuel cell performance. *Materials Today: Proceedings*, **18**, 1903-1909.
- Helder, M., Strik, D., Hamelers, H., Kuhn, A., Blok, C. and Buisman, C., 2010. Concurrent bio-electricity and biomass production in three plant-microbial fuel cells using *spartina anglica*, *arundinella anomala* and *arundo donax*. *Bioresource Technology*, **101(10)**, 3541-3547.
- Karra, U., Huang, G., Umaz, R., Tenaglier, C., Wang, L. and Li, B., 2013. Stability characterization and modeling of robust distributed benthic microbial fuel cell (DBMFC) system. *Bioresource Technology*, **144**, 477-484.
- Karuppiah, T., Uthirakrishnan, U., Sivakumar, S. V., Authilingam, S., Arun, J., Sivaramakrishnan, R. and Pugazhendhi, A., 2021. Processing of electroplating industry wastewater through dual chambered microbial fuel cells (MFC) for simultaneous treatment of wastewater and green fuel production. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Kumar, S. S., Kumar, V., Gude, V. G., Malyan, S. K. and Pugazhendhi, A., 2020. Alkalinity and salinity favor bioelectricity generation potential of *Clostridium*, *Tetrathlobacter* and *Desulfovibrio* consortium in microbial fuel cells (MFC) treating sulfate-laden wastewater. *Bioresource technology*, **306**, 123110.

- Lakshmidēvi, R., Gandhi, N.N. and Muthukumar, K., 2020. Carbon neutral electricity production from municipal solid waste landfill leachate using algal-assisted microbial fuel cell. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **191**, 852-866.
- Li, J., Liu, C., Liao, Q., Zhu, X. and Ye, D., 2013. Improved performance of a tubular microbial fuel cell with a composite anode of graphite fiber brush and graphite granules. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38(35)**, 15723-15729.
- Liang, P., Duan, R., Jiang, Y., Zhang, X., Qiu, Y. and Huang, X., 2018. One-year operation of 1000-L modularized microbial fuel cell for municipal wastewater treatment. *Water Research*, **141**, 1-8.
- Lim, C. Y-X, Leong, H.M, Chandra, A.D. Phua, W., 2021. Exploring the use of apple skin to boost the energy efficiency of microbial fuel cells. *IRC-SET 2020 Springer, Singapore*, 317-326.
- Ma, J., Ni, H., Su, D. and Meng, X., 2016. Bioelectricity generation from pig farm wastewater in microbial fuel cell using carbon brush as electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41(36)**, 16191-16195.
- Mardanpour, M. M., Esfahany, M. N., Behzad, T. and Sedaqatvand, R., 2012. Single chamber microbial fuel cell with spiral anode for dairy wastewater treatment. *Biosensors and Bioelectronics*, **38(1)**, 264-269.
- Mohamed, H. O., Obaid, M., Khalil, K. A. and Barakat, N. A., 2016. Power generation from unconditioned industrial wastewaters using commercial membranes-based microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41(7)**, 4251-4263.
- Mohan, S.V., Velvizhi, G., Krishna, K.V. and Babu, M.L., 2014. Microbial catalyzed electrochemical systems: a bio-factory with multi-facet applications. *Bioresource Technology*, **165**, 355-364.
- Munoz-Cupa, C., Hu, Y., Xu, C.C. and Bassi, A., 2021. An overview of microbial fuel cell usage in wastewater treatment, resource recovery and energy production. *Science of The Total Environment*, **754**: 142429.
- Nasar, A. and Perveen, R., 2019. Applications of enzymatic biofuel cells in bioelectronic devices—A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44(29)**, 15287-15312.
- Nguyen, H. T. and Min, B., 2020. Leachate treatment and electricity generation using an algae-cathode microbial fuel cell with continuous flow through the chambers in series. *Science of the Total Environment*, **723**, 138054.
- Palanisamy, G., Jung, H.Y., Sadhasivam, T., Kurkuri, M.D., Kim, S.C. and Roh, S.H., 2019. A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. *Journal of Cleaner Production*, **221**, 598-621.
- Priya, A.D. and Setty, Y.P., 2019. Cashew apple juice as substrate for microbial fuel cell. *Fuel*, **246**, 75-78.
- Rahimnejad, M., Ghoreyshi, A.A., Najafpour, G. and Jafary, T., 2011. Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. *Applied Energy*, **88(11)**, 3999-4004.
- Ramesh, M., Balakrishnan, P., Dhanaprabhu, S. S., Ramanan, A. and Maniraj, J., 2021. Enzyme-modified electrodes for biofuel cells: A comprehensive review. *Materials Today: Proceedings*, **(46,9)**, 3495-3501
- Scheiblbrandner, S., Csarman, F. and Ludwig, R., 2022. Cellobiose dehydrogenase in biofuel cells. *Current Opinion in Biotechnology*, **73**, 205-212.
- Serra, P. M. D., Espirito-Santo, A. and Magrinho, M., 2020. A steady-state electrical model of a microbial fuel cell through multiple-cycle polarization curves. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **117**, 109439.
- Sharma, A. and Chhabra, M., 2021. Performance evaluation of a photosynthetic microbial fuel cell (PMFC) using *Chlamydomonas reinhardtii* at cathode. *Bioresource Technology*, **338**, 125499.
- Slate, A.J., Whitehead, K.A., Brownson, D.A. and Banks, C.E., 2019. Microbial fuel cells: An overview of current technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **101**, 60-81.
- Srikanth, S., Kumar, M., Singh, D., Singh, M.P. and Das, B.P., 2016. Electro-biocatalytic treatment of petroleum refinery wastewater using microbial fuel cell (MFC) in continuous mode operation. *Bioresource Technology*, **221**, 70-77.

Tacas, A.C.J., Tsai, P.W., Tayo, L.L., Hsueh, C.C., Sun, S.Y. and Chen, B.Y., 2021. Degradation and biotoxicity of azo dyes using indigenous bacteria-acclimated microbial fuel cells (MFCs). *Process Biochemistry*, **102**: 59-71.

Wu, S., He, W., Yang, W., Ye, Y., Huang, X. and Logan, B.E., 2017. Combined carbon mesh and small graphite fiber brush anodes to enhance and stabilize power generation in microbial fuel cells treating domestic wastewater. *Journal of Power Sources*, **356**, 348-355.

Xie, T., Jing, Z., Hu, J., Yuan, P., Liu, Y. and Cao, S., 2018. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by a microbial-fuel-cell-coupled constructed wetland. *Ecological Engineering*, **112**, 65-71.

Yang, Z., Pei, H., Hou, Q., Jiang, L., Zhang, L. and Nie, C., 2018. Algal biofilm-assisted microbial fuel cell to enhance domestic wastewater treatment: nutrient, organics removal and bioenergy production. *Chemical Engineering Journal*, **332**, 277-285.

Yu, B., Feng, L., He, Y., Yang, L. and Xun, Y., 2021. Effects of anode materials on the performance and anode microbial community of soil microbial fuel cell. *Journal of Hazardous Materials*, **401**, 123394.

Zhang, K., Wu, X., Luo, H., Li, X., Chen, W., Chen, J., Mo, Y. and Wang, W., 2020. CH₄ control and associated microbial process from constructed wetland (CW) by microbial fuel cells (MFC). *Journal of environmental management*, **260**, 110071.

Zhao, C., Wei, D., Fan, D., Meng, S., Bian, S., Zhang, X. and Wei, Q., 2021. Coupling of nitrifying granular sludge into microbial fuel cell system for wastewater treatment: system performance, electricity production and microbial community shift. *Bioresource Technology*, **326**, 124741.

Zhou, X., Chen, X., Li, H., Xiong, J., Li, X. and Li, W., 2016. Surface oxygen-rich titanium as anode for high performance microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*, **209**, 582-590.

Karma Tam Sayılı Doğrusal Olmayan Programlama (MINLP) ile Bir Mikro Şebekenin Optimum Tasarımı ve Uzun Vadeli Elektrik Üretim Planının Oluşturulması

Handan AKÜLKER*^{1,2}, Hasan ŞILDİR³, Erdal AYDIN^{1,4,5}

¹Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bebek, İstanbul

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Atakum, Samsun

³Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli

⁴Koç Üniversitesi, Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Sarıyer, İstanbul

⁵Koç Üniversitesi TÜPRAŞ Enerji Merkezi (KUTEM), Sarıyer, İstanbul

*Sorumlu yazar e-posta: handan.akulker@omu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2036-5678>

hasansildir@gtu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1016-9865>

eaydin@ku.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8498-4830>

Geliş Tarihi: 02.02.2022

Kabul Tarihi:19. 01.2023

Öz

Karma tam sayılı doğrusal olmayan programlama (MINLP), enerji şebekelerinin optimum tasarımı ve uzun ya da kısa vadeli enerji üretim planlarının oluşturulması için kullanılacak bir optimizasyon yöntemidir. Literatürdeki pek çok yayın, doğrusal olan karma tam sayılı doğrusal programlama metotlarını kullanırken, önemli detayları bünyesinde bulundurabilen MINLP, çözümünün daha zor olmasından dolayı pek tercih edilmemiştir. Ancak, detaylı ve güvenilir karar verme mekanizmalarının oluşturulabilmesi için, MINLP optimizasyon metotlarının kullanılması kritiktir. Mikro şebeke; geleneksel ya da yenilenebilir ya da hibrit enerji kaynakları kullanan dağıtık güç jeneratörlerinden, depolama birimlerinden ve yüklerden oluşan bir çeşit enerji şebekesidir. Bir mikro şebeke, ana şebekeyi desteklemek amacıyla kurulabileceği gibi yalnızca belli bir lokasyonun elektrik talebini karşılamak amaçlı da kurulabilir. Türkiye'nin hem enerji kaynakları yönünden ithalata bağımlı oluşu hem de şebekelerde üretilen elektriğin iletimi sırasında meydana gelen enerji açıklarından dolayı, mikro şebekelerin optimum tasarımı ve uzun vadeli elektrik üretim planlarının oluşturulması son yıllarda elzem hale gelmiştir. Bu çalışmada, yirmi yıllık proje ömrüne sahip bir mikro şebekenin optimum tasarımının yapılması ve uzun vadeli elektrik üretim planının yapılması hedeflenmiştir. Yenilenebilir ve geleneksel kaynaklı 14 adet güç jeneratörü, 1 adet elektrolizör ve 1 adet metanasyon reaktöründen oluşan sentetik doğalgaz üretim sistemi ve 1 adet enerji depolama birimi içeren aday ekipman havuzu oluşturulmuştur. MINLP ile bu havuzdan proje maliyetini minimize edecek kurulum ekipmanları seçilmiş ve seçilen ekipmanlar ile yarım saatlik periyotlarla elektrik üretim planlaması yapılmıştır. Paris Antlaşması'nı imzalayan bazı ülkelerde uygulanmaya başlanan karbondioksit emisyonu vergisi hesaplamalara dahil edilmiştir. Bu verginin eklendiği ve eklenmediği iki durum incelenmiş, optimum ekipman seçimleri ve üretim planlamaları karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler

Karma tam sayılı doğrusal olmayan programlama (MINLP); Mikro şebeke optimizasyonu; Karbondioksit emisyonu; Hibrit enerji şebekeleri; Elektrik üretim planlaması

Optimum Design of a Microgrid and Establishment of a Long-Term Electricity Generation Plan with Mixed Integer Nonlinear Programming (MINLP)

Keywords

Mixed integer nonlinear programming (MINLP); Microgrid optimization; Carbon dioxide emission;

Abstract

Mixed integer nonlinear programming (MINLP) is a frequently used optimization method for the optimum design of power grids and the creation of long or short-term power generation plans. Microgrid is a kind of energy grid consisting of storage units, distributed power generators consuming conventional or renewable or hybrid energy sources, and loads. A microgrid can be installed to support the main grid, or it can be installed only to meet the electricity demand of a particular location. The optimum design of micro-grids and the creation of long-term electricity generation plans have become

Hybrid energy grids; Electricity production scheduling	essential in recent years due to Turkey's dependence on imports in terms of energy resources and the energy deficits that occur during the transmission of the electricity produced in the networks. In this study, it is aimed to make the optimum design of a micro-grid with a project life of twenty years and to make a long-term electricity generation plan. A candidate equipment pool including 14 renewable and conventional sourced power generators, 1 electrolyzer and 1 methanation reactor, a synthetic natural gas production system and 1 energy storage unit was created. With MINLP, installation equipment that will minimize the project cost was selected from this pool and electricity generation planning was made with the selected equipment in half-hourly periods. The carbon dioxide emission tax, which has been implemented in some countries that signed the Paris Agreement and and Green Deal is included in the calculations. Two cases where this tax is added and not added are examined, optimum equipment selections and production planning are compared.
--------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

1. Giriş

Son yıllarda tüm ülkeler bir yandan iklim değişikliği ve küresel ısınmayla baş etmeye çalışırken bir yandan da her sene katlanarak artan enerji taleplerini karşılamaya çalışmaktadır. Enerji üretim kaynaklarında başı çeken fosil kaynaklı yakıtlar, yan ürün olarak sera gazı meydana getirdiğinden, yenilebilir ve çevre dostu kaynak arayışları hızlanmıştır (Abo-Elyousr and Elnozahy 2018, Shi *et al.* 2019, Talebi *et al.* 2016). Mikro şebeke; yenilenebilir ya da yenilenemez kaynaklı dağıtık güç jeneratörlerinden, depolama birimlerinden ve yüklerden oluşan bir çeşit enerji ağıdır. Bir mikro şebeke, ana şebekeyi desteklemek amacıyla ya da tek başına belli bir yerleşim alanının elektrik talebini karşılamak amacıyla kurulabilir (Aghaei and Alizadeh 2013, Tenfen and Finardi 2015).

Türkiye, doğal gaz ve petrol gibi büyük ölçüde yenilenemeyen enerji kaynaklarını ithal etmek zorunda kalmaktadır. Bununla birlikte, elektrik iletim ve dağıtım şebekelerinde göz ardı edilemez enerji kayıpları bulunmaktadır. Yürütülen çalışmalarda, uzun dönemli üretim planı yapılmasının bu gibi kayıpları azaltmada etkili olduğu görülmüştür. Planlama yapılırken, talep tarafının ve dağıtık üretim jeneratörlerinin birlikte düşünülmesi gerekmektedir (Babacan and Unvan 2020, Onat 2010). Böylece, bir elektrik üretim şebekesinin optimum tasarımı ve optimum enerji üretim planlaması, şebekenin bulunduğu yerleşimde enerji açığını ve kaybını minimize edebilir.

Bu çalışmada, Karışık (Karma) Tam Sayılı Doğrusal Olmayan Programlama (MINLP) ile hem yenilenebilir hem de geleneksel jeneratörler içeren

hibrit bir mikro şebekenin optimum tasarımı ve üretim planlaması incelenmiştir. Enerji sistemleri optimizasyonunda çözüm kolaylığından dolayı çoğunlukla Karışık (Karma) Tam Sayılı Doğrusal Programlama (MILP) kullanılır; fakat bu çalışmalar jeneratörlere ait ampirik model denklemlerindeki doğrusal olmayan kısımları doğrusalmış gibi kabul etmektedir (Farrokhifar *et al.* 2020, Feng *et al.* 2019, Ren and Gao 2010). MINLP ile şebeke optimizasyonu yapılırken modellerdeki doğrusal olmayan denklemler gerçekte olduğu haliyle ele alındığı için doğrusallaştırmadan kaynaklanan hesapsal kayıplardan kaçınılır. Bu gibi çalışmalara, problemlerin çözümü zor olduğu için literatürde sıklıkla rastlanmaz.

Yine de, MINLP ile şebeke optimizasyonu yapma çalışmalara olan ilgi, son yıllarda MINLP çözücülerinin gelişmesiyle birlikte artmaya başlamıştır. Honarmand vd. (2021) çalışmalarında, yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip bir enerji şebekesinin işletme problemini çözmek için bir optimizasyon modeli geliştirmiştir. MINLP problemini, DICOPT çözücüsü kullanarak GAMS'te çözmüşlerdir. Başka bir çalışmada, yenilenebilir kaynaklı adalı mikro şebekelerin optimum şekilde çalışması için stokastik bir MINLP modeli önerilmiştir ve MINLP problemi doğrusallaştırılmıştır. Problem AMPL'de CPLEX çözücüsü kullanılarak çözülmüştür (Vergara *et al.* 2020). Diğer bir çalışmada, pratik kısıtlara sahip yerleşim binalarının enerji talebini karşılamak için optimum tasarım yapmak amaçlanmıştır. Bu çok amaçlı MINLP modeli GAMS'te Lindo çözücüsü kullanılarak çözülmüştür (Zheng *et al.* 2018). Amir vd. (2019) çalışmalarında, çok taşıyıcılı bir mikro şebekenin bileşenlerinin

optimum tipini, boyutunu ve optimum enerji seviyatını bulmak için bir MINLP modeli önermiştir. Çok taşıyıcı mikro şebekelerin en cazip olanlarından biri de, elektrik ve doğal gaz üretiminin entegre edildiği sistemlerdir. Bu sistemler, doğalgaz kaynak sorununun tüm dünyada etkisini arttırmasıyla daha da önem kazanmıştır. Mansouri vd. (2020) çalışmalarında, parçacık sürüsü optimizasyonu (PSO) algoritması ve MINLP kullanarak bu tip bir entegre enerji şebekesinin tasarımını ve işletim planını gerçekleştirmiştir. Entegre enerji şebekeleri üzerine diğer bir çalışma Alipour vd. (2018) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, talep-yanıt programı ile MINLP kullanılmıştır. Başka bir çalışmada, hibrit bir mikro şebekenin günlük üretim planı stokastik MINLP modeli oluşturulmuştur. Çalışmada yük tahmin hatasının etkisi ve enerji depolamanın kullanılabilirliği gibi etmenler incelenmiştir (Alvarado-Barrios *et al.* 2020).

Türkiye, Paris Antlaşması'nı 2016 yılında imzalamış; 2021'de onaylamıştır. Türkiye, ülkenin sera gazı emisyonunun 2030 yılına kadar %21'e kadar düşeceğini beyan etmiştir (Int Kyn. 1). Paris Antlaşması hükümlerince, antlaşmayı imzalayan ülkeler enerji şebekelerinin karbondioksit salınımlarını düzenleyen yaptırımlar getirmeye başlamıştır. Emisyon vergisi, karbondioksit salınımını düzenleyecek yaptırımlardan biridir (Fu *et al.* 2021). Türkiye'de enerji üreticileri için getirilmiş emisyon vergisi henüz mevcut değildir; fakat antlaşmanın onaylanması ile emisyon vergisinin yürürlüğe kısa zamanda girmesi beklenmektedir.

Bu çalışmada; yenilenebilir ve yenilenemez kaynaklı jeneratörler, bir adet elektrik depolama birimi ve bir adet sentetik doğalgaz üretim sistemi içeren aday ekipmanlar MINLP modeline tanıtılmıştır. Problemin temel amacı bir şehre ait toplam elektrik talebini karşılamak için bir mikro şebekenin optimum tasarımını ve yirmi yıllık enerji üretim planını yapmaktır. Deterministik MINLP modeli; toplam proje maliyetini minimize ederek, tanıtılan aday ekipmanlardan optimum sayıda seçer, seçilen ekipmanların anma güçlerini ve yarım saatlik zaman aralıklarında ürettikleri güçleri (çalışma güçlerini) belirler. Optimizasyon problemi GAMS'te DICOPT çözücü kullanılarak çözülmüştür. DICOPT, eşitlik gevşeme stratejisi ile dış yaklaşım algoritmasının

uzantılarını kullanır. DICOPT içindeki MINLP algoritması, bir dizi NLP (doğrusal olmayan programlama) ve MIP (Karma tam sayılı programlama) alt problemini çözer. Algoritma, dışbükey olmayan problemleri çözmek için tekniklere sahip olsa da, küresel optimumu mutlaka elde etmek zorunda değildir (Kocis and Grossmann 1989). Optimizasyon modeli mikro şebekenin toplam karbondioksit emisyonunu hesaplar. Çalışmada, iki farklı durum kıyaslanmıştır: karbondioksit emisyonu vergisi olması ve olmaması. Karbondioksit emisyonu vergisinin getireceği maliyetin ekipman seçimlerine ve çalışma planına etkisini incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, deterministik MINLP modeli ile bir mikro şebekenin optimum tasarımı ve uzun vadeli elektrik üretim planı yapılmıştır. Şehrin tüm elektrik talebinin karşılanması hedeflenmiştir. Projenin ömrü yirmi yıl olarak belirlenmiştir. Şehrin bir günlük elektrik talebi, rüzgar hızı, güneş radyasyonu ve hava sıcaklığı verileri alınmıştır (UEDAŞ 2020, Int Kyn. 2). Yirmi yıllık süreçte, her günün sabit elektrik talebine, rüzgar hızına, güneş radyasyonuna ve hava sıcaklığına sahip olduğu varsayılmıştır. Her bir gün yarım saatlik aralıklara bölünmüştür ve her zaman aralığı için yarı kararlı durum geçerli olduğu varsayılmıştır.

Optimizasyon modeline farklı yakıt kaynaklarına sahip aday ekipmanlar tanıtılmıştır. Yenilenebilir kaynaklı aday ekipmanlar; 2 adet rüzgar türbini, 2 farklı fotovoltaiik hücre paneli, 1 adet biyokütle jeneratörü ve 2 adet biyogazlaştırıcıdır. Biyokütle jeneratörü, ısı potansiyelini kullanarak elektrik üretmek için biyokütleyi yakar, biyogazlaştırıcılar ise sentez gazı üretmek için odunsu biyo-kütleyi kullanır. Daha sonra bu sentez gazını kullanarak elektrik üretir. Sentez gazı kullanımı, odunun doğrudan yakılmasından daha etkilidir; çünkü sentez gazı daha yüksek sıcaklıklarda yakılır. Böylece, yanmanın termodinamik döngüsü, daha yüksek termodinamik verimliliğe sahip olan Carnot'un döngüsüne uyar (Giddey *et al.* 2012). Yenilenebilir kaynaklı aday ekipmanların tümü,

konvansiyonel güç jeneratörleri ve kombine ısı ve güç (CHP) ünitelerinden çok daha az CO₂ üretir.

1 adet elektrolizör ve 1 adet metanasyon reaktörü, optimizasyon modeline kompakt bir biçimde aday ekipman olarak tanıtılmıştır. Bu kompakt sisteme "Güçten Gaza" (PtG) sistemi denir. Bu sistem, diğer jeneratörlerden yayılan baca gazlarından saf CO₂'i tutan ve depolayan bir karbon yakalama ve depolama (CCS) ünitesi içermektedir. Elektrolizör, sistemde talepten fazla üretilen elektriği kullanarak suyu, metanasyon reaksiyonu için H₂'e dönüştürür. Daha sonra metan üretmek için CO₂ ve H₂ kullanılır. Son adımda metan, sentetik doğal gaz (SNG) yükseltilir. PtG sistemleri sürekli veya aralıklı olarak SNG üretebilir. Aralıklı üretim H₂ ve SNG depolama ünitelerine ihtiyaç duyar ve bu durum maliyeti arttırır. Depolamanın avantajı, mikro şebekenin ihtiyaç duyduğu SNG'yi her zaman karşılayabilmesidir. Öte yandan, sürekli üretim durumunda, doğal gaz üretilir üretilmez milli doğal gaz şebekesine satılır. Bu çalışmada depolama maliyetlerinden kaçınmak için sürekli üretim tercih edilmektedir (Gorre *et al.* 2019, Nazari-Heris *et al.* 2020).

2 adet "entegre gazlaştırma kombine çevrim" (IGCC) ünitesi aday ekipman olarak modele tanıtılmıştır. Bu sistemler yüksek basınçlı gazlaştırıcılar kullanarak kömürü sentetik gaza dönüştürürler. Böylece, geleneksel santrallerden daha yüksek verimle enerji üretirler (Wang 2017, Xia *et al.* 2020). 2 adet konvansiyonel güç jeneratörü, 3 adet CHP ünitesi ve 1 adet lityum iyon elektrik bataryası da aday ekipman olarak tanıtılmıştır. Toplam aday ekipman sayısı 17'dir.

Optimizasyon modeli, tanıtılan bu ekipmanlardan optimum maliyeti veren ekipman ya da ekipmanları seçer ve seçtiği ekipman ya da ekipmanlara ait günlük ve yıllık elektrik üretim planını belirler. Çalışmada iki farklı durum incelenmiştir. İlk durumda karbondioksit emisyon vergisi sıfırdır, ikinci durumda ise emisyon vergisi ilk yıl 425 TL/ton CO₂ olmak üzere her yıl %5 oranında artmaktadır.

Optimizasyon modelinde elektrik iletim maliyetleri, jeneratörler için açma-kapama maliyetleri, rampa limitleri ve AC-DC (alternatif akım-doğru akım) dönüşümü dikkate alınmamıştır.

2.1. Amaç Fonksiyonu

Optimizasyon modelinin amaç fonksiyonu projenin toplam maliyetini minimize etmektir:

$$\min f^{kurulum} + \sum_k f_k^{işletme} + \sum_k f_k^{emisyon} \quad (1)$$

$f^{kurulum}$, mikro şebekenin kurulum maliyetidir. Bu değer; ekipman seçimine, seçilen ekipmanların anma güçlerine ve seçilen ekipman batarya ise bataryanın depolama kapasitesine bağlıdır. $\sum_k f_k^{işletme}$, mikro şebekenin 20 yıllık toplam işletme maliyetidir. "k", mikro şebekenin her bir yılını simgeler. İşletme maliyeti fonksiyonu mikro şebekenin elektrik üretimi için gerekli ham madde maliyetlerini ve ekipmanların yıllık bakım-onarım maliyetlerini kapsar.

2.2. Karar Değişkenleri ve Kısıtlar

Optimizasyon modelinde iki tür karar değişkeni vardır: ikili ve sürekli değişkenler. a_i hangi ekipmanın kurulacağına karar veren ikili değişkendir. "i" aday ekipman setini temsil eder. Seçilen ekipmanın nominal (anma) gücü (rp_i) ve pilin depolama kapasitesi (b_i), aşağıdaki eşitsizliklerde gösterildiği gibi modelde tanımlanan sürekli karar değişkenleridir:

$$rp_i^{min} a_i \leq rp_i \leq rp_i^{max} a_i; \forall i \in I \quad (2)$$

$$b_i^{min} a_i \leq b_i \leq b_i^{max} a_i; \forall i \in S \in I \quad (3)$$

Denklem 2 ve 3 'te, a_i "1" ise bu ekipmanın kurulacağı anlamına gelir. "0" ise, bu ekipman kurulmaz. Kurulum olmadığında, ekipmanın nominal gücü ve ekipman batarya ise bataryanın depolama kapasitesi sıfır olur. "S" ve "I" depolama birimlerinin ve tüm aday ekipmanların kümeleridir. rp_i^{min} , rp_i^{max} , b_i^{min} ve b_i^{max} , sırası ile her bir ekipmanın minimum ve maksimum anma güçlerini ve depolama birimi için minimum ve maksimum depolama kapasitesini göstermektedir. Tüm bu değerler Ek'te Çizelge 1'de gösterilmiştir. Modelin diğer ikili değişkeni kc_{ikt} 'dir ve seçilen "i" ekipmanının "k" yılının "t" zaman aralığında çalışıp çalışmayacağına karar verir. "1" olduğunda kurulmuş ekipman çalışır. "0" iken çalışmaz. Rüzgar türbinleri ve güneş panelleri için bu koşul geçerli değildir; çünkü bu ekipmanların ürettikleri sadece

rüzgar hızına ve güneş ışınımına bağlıdır. Rüzgar türbinleri ve güneş panelleri hariç tüm aday ekipmanların çalışma güçleri aşağıdaki şekilde belirlenir:

$$p_{ikt}^{min} r p_i \leq p_{ikt} \leq p_{ikt}^{max} r p_i \quad (4)$$

$$0 \leq p_{ikt} \leq p_{ikt}^{max} r p_i^{max} k c_{ikt} \quad (5)$$

p_{ikt} , "i" ekipmanının "k" yılının "t" zaman aralığındaki ürettiği güçtür. p_{ikt}^{min} ve p_{ikt}^{max} , her bir ekipmanının minimum ve maksimum çalışma gücü katsayılarıdır. CHP üniteleri, rüzgar türbinleri ve güneş panelleri dışındaki tüm ekipmanlar için ekipmanın ürettiği güç, anma gücünün %60'ı ile %100'ü arasında değişmektedir. CHP ünitelerinin ürettikleri güç, ürettikleri ısı ile kısıtlanmıştır; uygulanabilir operasyon bölgesi kısıtları modele dahil edilmiştir (Guo *et al.* 2019, Ko and Kim 2019). Güneş panellerinin ürettiği güç ($p_{iPV,ikt}$) denklem 6'da gösterilmektedir:

$$p_{iPV,ikt} = r p_{PV} \cdot \eta \cdot \Phi \left(1 - \kappa (T_p - T_{p,ref}) \right) \quad (6)$$

Denklemden $r p_{PV}$, solar panelin anma gücüdür. η , fotovoltaik hücre verimliliğidir. Φ , güneş radyasyonudur. T_p , ortam sıcaklığıdır. $T_{p,ref}$ ise referans sıcaklıktır. κ , sıcaklık düzeltme faktörüdür.

$$p_{iWT,ikt} = \begin{cases} 0 & ; v < v_{cut,in} \\ 0 & ; v > v_{cut,out} \\ r p_{WT} & ; v_{nom} \leq v \leq v_{cut,out} \\ r p_{WT} \left(\frac{v - v_{cut,in}}{v_{nom} - v_{cut,in}} \right) & ; v_{cut,in} \leq v < v_{nom} \end{cases} \quad (7)$$

Denklem 7'de rüzgar türbininin ürettiği güç ($p_{iWT,ikt}$) gösterilmiştir. v_{nom} , nominal rüzgar hızıdır. $v_{cut,in}$ hızının altında ve $v_{cut,out}$ hızının üstündeki rüzgar hızlarında türbinin gücü sıfırdır. $r p_{WT}$, türbinin anma gücüdür (Morshed *et al.* 2018).

Denklem 8 ve 9, bir depolama biriminin, nominal gücünün %0'ı ile %100'ü arasında değişen şarj ve deşarj çalışma gücü kısıtlarını göstermektedir.

$$pch_{ikt} \leq p_{ikt}^{max} r p_i^{max} k c_{it} \quad ; \quad \forall i \in S \in I \quad (8)$$

$$pdch_{ikt} \leq p_{ikt}^{max} r p_i^{max} (1 - k c_{it}) \quad ; \quad \forall i \in S \in I \quad (9)$$

pch_{ikt} ve $pdch_{ikt}$ sırası ile depolama cihazının şarj ve deşarj gücü olan sürekli değişkenlerdir. Bu denklemler aynı zamanda, depolama cihazlarının aynı anda hem şarj edilip hem de boşaltılmaması kısıtlarına karşılık gelmektedir.

Her bir zaman aralığının sonunda bir depolama biriminde depolanan enerji modeldeki sürekli değişkenlerden biridir ve soc_{ikt} ile gösterilmektedir:

$$q_{ikt}^{min} b_i \leq soc_{ikt} \leq q_{ikt}^{max} b_i \quad ; \quad \forall i \in S \in I \quad (10)$$

Güvenlik ve ekipman ömrü dikkate alındığında, depolanan enerjinin depolama kapasitesinin %20'si (q_{ikt}^{min}) ile %80'i (q_{ikt}^{max}) arasında olması gerekmektedir.

Denklem 11, depolama biriminin kapasite sınırlarını, depolama biriminin ilk zaman aralığından ve son zaman aralığına kadarki depolanan enerjiyi göstermektedir.

$$soc_{it} = \begin{cases} soc_{i0} + (pch_{it} - pdch_{it}) & ; t = t(1) \\ soc_{it-1} + (pch_{it} - pdch_{it}) & ; t \neq t(1) \end{cases} \quad \forall i \in S \in I \quad (11)$$

Her "k" yılının "t" aralığı için her bir kaynağın "n" madde ve enerji denkleği denklem 12'de gösterilmektedir:

$$\sum_i g_{ikt n} + u_{ktn} = \sum_i c_{ikt n} + s_{ktn} + yx_{ktn} + d_{ktn} \quad (12)$$

$g_{ikt n}$, "i" ekipmanının "k" yılının "t" aralığında ürettiği "n" ham maddesidir, $c_{ikt n}$ ise tükettiği ham maddedir. u_{ktn} , "k" yılının "t" zaman aralığında dışardan satılan alının "n" ham maddesidir. s_{ktn} , "n" maddesine ait döner rezervdir. Elektrik dışındaki tüm kaynaklar için bu değer sifıra eşittir. yx_{ktn} , şebekenin fazladan ürettiği "n" ham maddesidir. d_{ktn} , "n" maddesine olan taleptir. Modelde elektrik de bir ham madde olarak tanımlanmıştır.

Mikro şebekenin kurulacağı alan, kurulacak ekipman sayısını kısıtlamaktadır:

$$\sum_i a_i \leq NU_I \quad ; \quad \forall i \in I \quad (13)$$

Denklem 13'te NU_I , kurulmasına izin verilen maksimum ekipman sayısıdır.

2.3. Maliyet analizi

Amaç fonksiyonunun ilk terimi olan kurulum maliyeti denklem 14'te gösterilmektedir:

$$f^{kurulum} = \sum_i (\psi_i^0 r p_i + \gamma_i^0 a_i) + \sum_s \omega_s^0 b_s \quad (14)$$

ψ_i^0 ve γ_i^0 kurulum maliyeti fonksiyonunun sabit terimli katsayılarıdır. ω_s^0 , seçilen depolama birimine ait kurulum maliyet fonksiyonu katsayısıdır.

$$f_k^{işletme} = f_k^{B\&O} + f_k^{HM} \quad (15)$$

Denklem 15, mikro şebekenin yirmi yıllık işletme maliyetini göstermektedir. Denklem 15'in ilk terimi bakım-onarım maliyetini gösterirken, ikinci terimi ham madde maliyetini göstermektedir.

$$f_k^{B\&O} = \sum_i (\psi_i^k r p_i + \gamma_i^k a_i) + \omega_s^k b_s \quad (16)$$

ψ_i^k ve γ_i^k , her bir ekipmana özgü yıllık bakım-onarım maliyetinin sabit terimli katsayılarıdır. ω_s^k , depolama birimine ait yıllık bakım-onarım maliyeti katsayısıdır. Yıllık bakım-onarım maliyeti fiyatlarına her yıl %15 enflasyon zammı uygulanmaktadır. Tüm ekipmanların anma gücü bazında kurulum yılına ait bakım-onarım maliyeti katsayıları ve kurulum maliyeti katsayıları Ek'te Çizelge 2, 5 ve 7'de gösterilmektedir.

$$f_k^{HM} = 365 \cdot (0.5) \cdot \left(\sum_t \sum_n u_{ktn} \varepsilon_{kn} + \sum_t \sum_{chp} HM_{i,chp,kt} + \sum_t \sum_{conv} HM_{i,conv,kt} \right) \quad (17)$$

CHP üniteleri ve konvansiyonel jeneratörler dışındaki her ekipman için denklem 12'de verilen madde ve enerji denkliği kullanılarak, şebekenin satın alması gereken ham madde miktarı olan u_{ktn} belirlenir. ε_{kn} , "k" yılında "n" hammaddesinin fiyatıdır. CHP ünitelerine ve konvansiyonel jeneratörlere ait ham madde maliyeti, üretilen güce bağlı doğrusal olmayan fonksiyonlardır. Denklem 17'de, tüm zaman aralıklarındaki ham madde maliyetleri toplanmıştır. Bu toplam, yarım saatlik zaman aralıkları kullanıldığı için "0.5" ile çarpılmıştır. Ardından "365" ile çarpılarak "k" yılındaki toplam ham madde maliyeti hesaplanmıştır.

$$HM_{chp,k,t} = a + b \cdot p_{i,chp,kt} + c \cdot p_{i,chp,kt}^2 + d \cdot h_{i,chp,kt} + e \cdot h_{i,chp,kt}^2 + f \cdot h_{i,chp,kt} \cdot p_{i,chp,kt} \quad (18)$$

a , b , c , d , e ve f CHP üniteleri için ham madde maliyeti fonksiyonunun ($HM_{chp,k,t}$) sabit terimli

katsayılarıdır ve Ek'te Çizelge 5'te gösterilmektedir (Mohammadi-Ivatloo *et al.* 2013). $h_{i,chp,kt}$, CHP ünitesinin ürettiği ısıdır. $p_{i,chp,kt}$ ise CHP ünitesinin ürettiği güçtür.

$$HM_{konv,k,t} = z \cdot (p_{i,konv,kt}^2) + u \cdot (p_{i,konv,kt}) + v + \left| y \cdot \sin \left(o \cdot (p_{konv}^{min} - p_{i,konv,kt}) \right) \right| \quad (19)$$

z , u , v , y ve o konvansiyonel jeneratörler için ham madde maliyeti fonksiyonunun ($HM_{konv,k,t}$) sabit terimli katsayılarıdır. $p_{i,konv,kt}$, konvansiyonel jeneratörün ürettiği güçtür. p_{konv}^{min} , konvansiyonel jeneratörün üretebildiği minimum güçtür (Zhang *et al.* 2013).

Denklem 18 ve 19'daki maliyet fonksiyonlarındaki tüm katsayılar ve ham madde fiyatlarına her yıl %15 enflasyon zammı uygulanmıştır. CHP üniteleri ve konvansiyonel jeneratörler dışındaki her ekipmanın elektrik enerjisi bazında ürettiği ve tükettiği tüm kaynaklar Ek'te Çizelge 3, 4 ve 5'te gösterilmektedir.

Son olarak, karbondioksit emisyon maliyeti ($f_k^{emisyon}$) de denklem 20'de verilmiştir.

$$f_k^{emisyon} = CO2_{vergi(k,t)} (y_{kt}CO2) \quad (20)$$

$CO2_{vergi(k,t)}$, "k" yılının "t" zaman aralığındaki karbondioksit emisyon vergisidir. $y_{kt}CO2$, mikro şebekede "k" yılının "t" zaman aralığında fazladan üretilen karbondioksit miktarıdır.

Konvansiyonel jeneratörler dışındaki tüm ekipmanlar için saatlik karbondioksit üretimi üretilen güç ile doğru orantılıdır. Konvansiyonel jeneratörler içinse üretilen güce bağlı 2. dereceden polinom fonksiyon şeklinde gösterilir (Zhang *et al.* 2013):

$$CO2_{i,konv,kt} = e f_{konv} (\emptyset \cdot p_{i,konv,kt}^2 + \mu \cdot p_{i,konv,kt} + \theta) \quad (21)$$

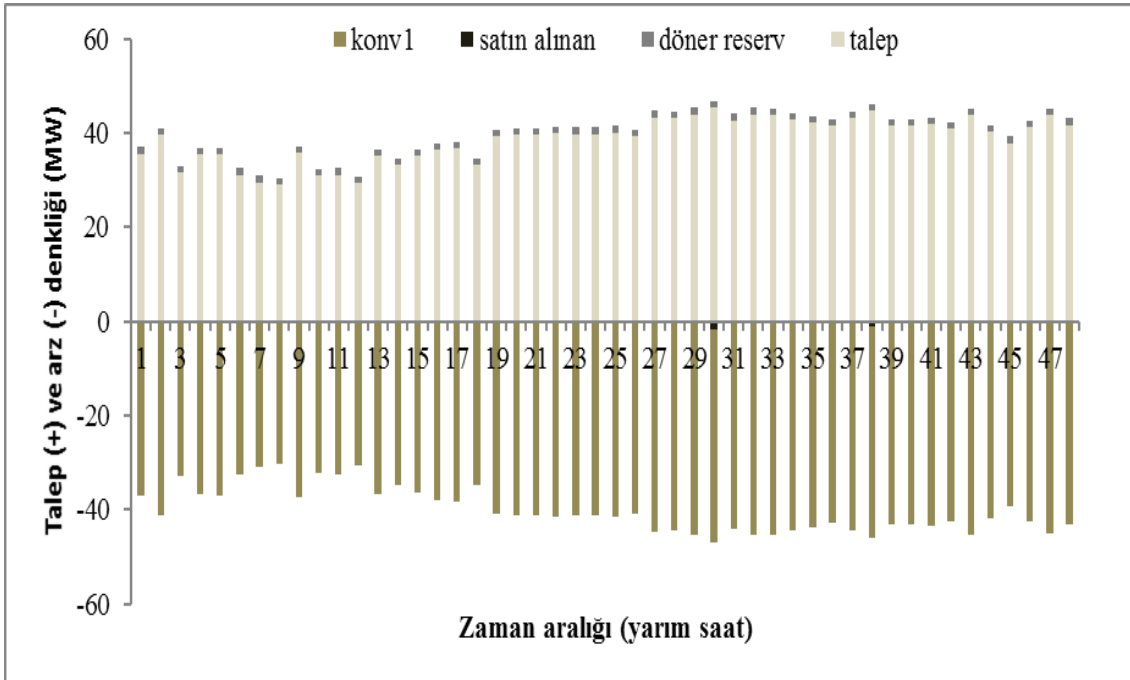
\emptyset , μ , θ ve $e f_{konv}$ konvansiyonel jeneratörler için karbondioksit emisyon fonksiyonuna ait katsayılarıdır ve Ek'te Çizelge 7'de gösterilmektedir.

3. Bulgular

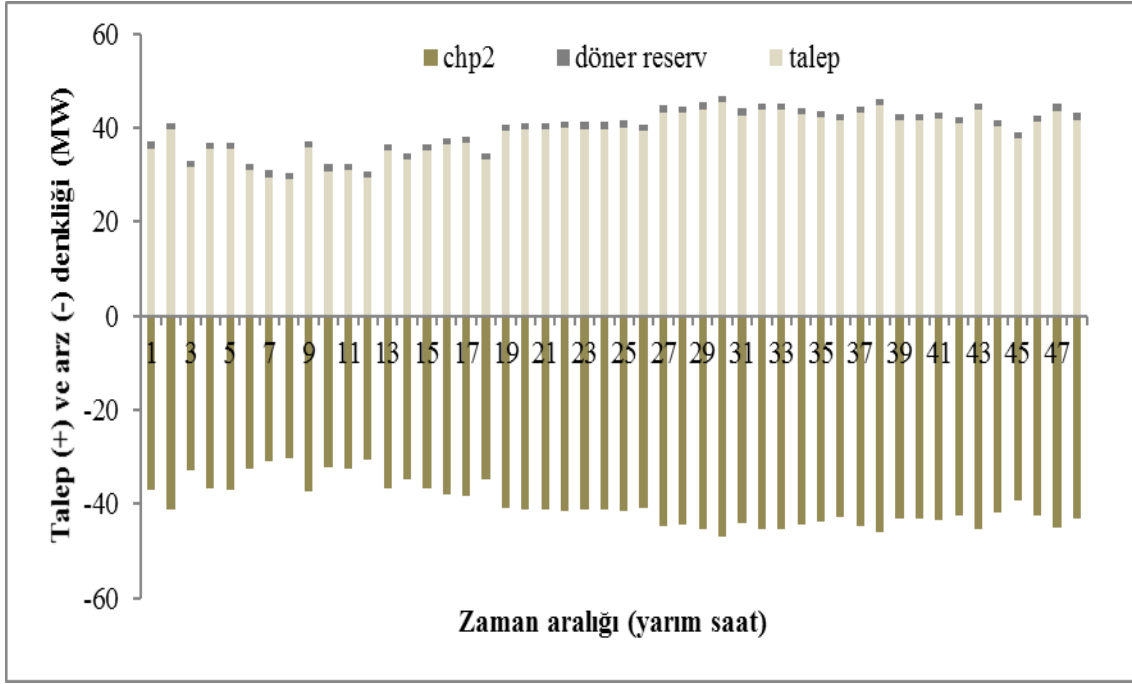
Optimizasyon problemi GAMS'te DICOPT çözücüsü kullanılarak çözülmüştür. Denklem 19'daki mutlak

değer fonksiyonu dışarıya her zaman negatif işaretli olarak çıkar. Bu nedenle fonksiyonda mutlak değere bağlı bir kırılma noktası yaratmaz. Çözücü seçeneklerinde sırasıyla mutlak ve görece optimum olma kriteri "optCA" ve "optCR", " 10^{-2} " alınmıştır. DICOPT, doğrusal olmayan problemlerin çözümünde lokal optimum çözüm sunar. Yani elde edilen sonuçlar, küresel optimum olmayabilir (Kocis and Grossmann 1989). Verginin olmadığı durum için birinci konvansiyonel jeneratör (konv1) optimum tasarım için seçilmiştir. Anma gücü 45,08 MW olarak belirlenmiştir. Proje maliyeti yaklaşık 6,77 milyar TL olarak hesaplanmıştır. Verginin dahil edildiği durumda ise, ikinci CHP ünitesi (CHP2) optimum tasarım için seçilmiştir. Anma gücü 60 MW olarak belirlenmiştir. Proje maliyeti yaklaşık 17 milyar TL olarak hesaplanmıştır. Karbon emisyon vergisinin işlemlere katıldığında, optimum tasarımın bile, vergisiz duruma göre yaklaşık yüzde üç yüz daha fazla maliyet getirmesi, Paris Antlaşması'nın kurallarının hayata geçirilmesi ile alakalı yakın zamanda ciddi sıkıntılar yaşanabileceğinin açık bir

göstergesidir. Her iki duruma ait günlük ve yıllık enerji üretim planları oluşturulmuştur. Örneklendirmek için, sadece ilk yıla ait üretim planları gösterilmiştir. Şebekenin ömrü boyunca, günlük ve saatlik elektrik talebini karşılamak üzere optimum ekipman seçimleri yapılmıştır. Saatlik elektrik talebi, Şekil 1 ve 2'deki grafiklerde (+) yönde belirtilirken, talebi karşılamak için seçilen ekipmanlar ve ürettiği güçler (-) yönde gösterilmiştir. Şekil 1'de karbondioksit vergisi olmadığı durumdaki günlük elektrik üretim planı gösterilmiştir. 30. ve 38. zaman aralıklarında konvansiyonel jeneratörün ürettiği elektrik miktarı talebi ve döner rezervi tam olarak karşılayamadığı için milli şebekeden elektrik satın almıştır. Mikro şebekede fazladan elektrik üretmemiştir. Şekil 2'de karbondioksit vergisi olduğu durumdaki günlük elektrik üretim planı gösterilmiştir. CHP ünitesi tüm zaman aralıklarında talebi ve döner rezervi karşılamıştır. Her iki durum için de mikro şebeke fazladan elektrik üretmemiştir.



Şekil 1. Şebekenin (emisyon vergisi olmadan) birinci yılının bir günü için elektrik üretim planı



Şekil 2. Şebekenin (emisyon vergisi dahil edildiğinde) birinci yılının bir günü için elektrik üretim planı.

4. Tartışma ve Sonuç

Konvansiyonel jeneratörler, optimizasyon modeline sunulan diğer tüm ekipmanlardan çok daha fazla karbondioksit üretir. Önerilen iki konvansiyonel jeneratör de yakıt olarak kömür kullanır. Kömür, biyokütlelere nazaran çok daha yüksek enerji potansiyeline sahiptir. Yani, ham madde maliyeti açısından düşünülürse, biyokütle kullanmak fiyat açısından karlı görünebilir; fakat aynı miktarda elektrik üretmek için kömüre oranla çok daha fazla biyokütle kullanılması gerekir ve bu durum ham madde maliyetini arttırır. Bu nedenle karbondioksit emisyon vergisinin olmadığı durumda, konvansiyonel jeneratörün seçilmesi mantıklıdır. Ayrıca, konvansiyonel jeneratörler, daha eski teknolojiler olduğu için Ek'te Çizelge 2, 5 ve 7'de görüldüğü üzere kurulum ve bakım maliyetleri diğer aday ekipmanlara göre daha azdır (EIA 2020).

Karbondioksit emisyon vergisi dahil edilince, optimizasyon modeli konvansiyonel jeneratörlere göre daha az karbondioksit üreten bir CHP ünitesi seçmiştir; fakat model en az karbondioksit üreten rüzgar türbinlerini ve güneş panellerini seçmemiştir. Bunun sebebi, mikro şebekenin kurulmasının planlandığı şehrin rüzgar hızı ve güneş radyasyonu profillerinin kurulum açısından ekonomik olarak

tercih edilebilir olmamasıdır. Rüzgar türbinlerinin ve güneş panellerinin kurulum maliyetleri yüksektir; fakat işletme maliyetleri yalnızca bakım-onarım maliyetleriyle sınırlıdır ve diğer tüm ekipmanların işletme maliyetlerinden çok daha düşüktür. Optimizasyon modeli, CHP ünitelerinden en düşük kurulum maliyetine ve karbondioksit üretimine sahip olanı seçmiştir (Mohammadi-Ivatloo *et al.* 2013, EIA 2020).

Karbondioksit emisyon vergisi dahil edilmeden yapılan analizde toplam proje maliyeti 6,77 milyar TL iken, verginin dahil edildiği durumda yaklaşık 17 milyar TL olarak hesaplanmıştır. Verginin dahil edildiği durumda, daha az karbondioksit üreten bir jeneratör tercih edilmesine karşın toplam maliyetin, vergisiz analizde elde edilen maliyetin neredeyse üç katı olduğu görülmektedir. Bu durum Paris Antlaşması'nın enerji üreticileri için ciddi maddi yükümlülükler getireceğini doğrulamaktadır.

Optimizasyon modeli genel olarak, az sayıda ekipman seçip talebi karşılamaya çalışmıştır. Ekipman çeşitliliğini artırmak, işletme maliyetlerini azaltabilir. Örneğin, yirmi yıl boyunca kömür tüketmek biyokütle tüketmekten çok daha maliyetlidir. Öte yandan, ekipman çeşitliliği kurulum

ve maliyetlerini arttırabilir. Model bu nedenle tek ekipmanla talebi ve döner rezervi karşılamayı seçmiş olabilir. Emisyon vergisinin olduğu durumda, ana şebekeden elektrik satın almanın bazı zaman aralıklarında elektriği mikro şebekede ürettirmekten daha az maliyetli olduğu hesaplanmıştır.

Ek olarak, MINLP modeli kullanımının, literatürdeki benzer çalışmalara nazaran daha detaylı bir profil modeline sahip olmasından dolayı, daha güvenilir bir sonuç verdiği düşünülebilir. Batarya bazlı depolama ve fazla elektrik üretimine bazlı üretilebilecek sentetik doğalgaz da optimizasyon modeli tarafından seçilmemiştir. Birinci ve önemli sebep, şebekenin sadece talebi karşılamaya yönelmesi ve fazla elektrik üretmeyi seçmemesidir. İkinci sebep ise, günümüzdeki sentetik yakıt ve batarya üretimiyle ilgili finansal verilerin, halen standart elektrik üretim maliyetleri ve bahsedilen şebeke için öngörülen veya ölçülen talep profili ile rekabet edebilecek noktada olmamasıdır. Ancak, burada belirtilmelidir ki, doğalgaz ve elektrik fiyatları ile ilgili ciddi bir artış başlamıştır ve önümüzdeki yıllarda bu artışın hızlanabileceği, operasyonel sıkıntılara ve arz güvenliğinde sorunlara sebep olabileceği yönünde ciddi beklentiler vardır. Bu çalışmada önerilen optimizasyon metotları, güncel ekonomik veriler ışığında ve daha çeşitli senaryolar oluşturularak, uzun zaman diliminde enerji yatırımlarının nasıl yapılması gerektiği ile alakalı daha kapsamlı çalışmalar için de kullanılabilir niteliktedir.

5. Kaynaklar

- Abo-Elyousr, F. K., and Elnozahy, A. , 2018. Bi-objective economic feasibility of hybrid micro-grid systems with multiple fuel options for islanded areas in Egypt. *Renewable Energy*, **128**, 37–56.
- Aghaei, J., and Alizadeh, M. I., 2013. Demand response in smart electricity grids equipped with renewable energy sources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **18**, 64-72.
- Alipour, M., Zare, K., and Abapour, M., 2018. MINLP Probabilistic Scheduling Model for Demand Response Programs Integrated Energy Hubs. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, **14(1)**, 79–88.

- Alvarado-Barrios, L., Rodríguez del Nozal, Á., Boza Valerino, J., García Vera, I. and Martínez-Ramos, J. L., 2020. Stochastic unit commitment in microgrids: Influence of the load forecasting error and the availability of energy storage. *Renewable Energy*, **146**, 2060–2069.
- Babacan, H., and Unvan, Y. A. (Eds.), 2020. *Academic Studies in Economic and Administrative Sciences*.
- Difiglio C, Güray BŞ, and Merdan E. , 2020. Turkey Energy Outlook.
- EIA, 2020. Capital Cost and Performance Characteristic Estimates for Utility Scale Electric Power Generating Technologies.
- Farrokhifar, M., Aghdam, F. H., Alahyari, A., Monavari, A., and Safari, A. , 2020. Optimal energy management and sizing of renewable energy and battery systems in residential sectors via a stochastic MILP model. *Electric Power Systems Research*, **187(June)**, 106483.
- Feng, Z. Kai, Niu, W. Jing, Wang, W. Chuan, Zhou, J. Zhong, and Cheng, C. Tian. , 2019. A mixed integer linear programming model for unit commitment of thermal plants with peak shaving operation aspect in regional power grid lack of flexible hydropower energy. *Energy*, **175**, 618–629.
- Fu, Y., Huang, G., Liu, L., and Zhai, M., 2021. A factorial CGE model for analyzing the impacts of stepped carbon tax on Chinese economy and carbon emission. *Science of The Total Environment*, **759**, 143512.
- Giddey, S., Badwal, S. P. S., Kulkarni, A., and Munnings, C. , 2012. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, **38(3)**, 360–399.
- Gorre, J., Ortloff, F., and van Leeuwen, C. , 2019. Production costs for synthetic methane in 2030 and 2050 of an optimized Power-to-Gas plant with intermediate hydrogen storage. *Applied Energy*, **253(June)**, 113594.
- Guo, X., Bao, Z. and Yan, W., 2019. Stochastic model predictive control based scheduling optimization of multi-energy system considering hybrid CHPs and EVs. *Applied Sciences (Switzerland)*, **9(2)**.
- Honarmand, H. A., Shamim, A. G., and Meyar-Naimi, H., 2021. A robust optimization framework for energy hub operation considering different time resolutions: A real case study. *Sustainable Energy*,

- Grids and Networks, 100526.
- Ko, W., and Kim, J., 2019. Generation expansion planning model for integrated energy system considering feasible operation region and generation efficiency of combined heat and power. *Energies*, **12(2)**.
- Kocis, G. R., and Grossmann, I. E., 1989. Computational experience with DICOPT solving MINLP problems in process systems engineering. *Computers & Chemical Engineering*, **13(3)**, 307-315.
- Mansouri, S. A., Ahmarinejad, A., Javadi, M. S., and Catalão, J. P. S., 2020. Two-stage stochastic framework for energy hubs planning considering demand response programs. *Energy*, 206.
- Mohammadi-Ivatloo, B., Moradi-Dalvand, M., and Rabiee, A., 2013. Combined heat and power economic dispatch problem solution using particle swarm optimization with time varying acceleration coefficients. *Electric Power Systems Research*, **95**, 9–18.
- Morshed, M. J., Hmida, J. Ben, and Fekih, A., 2018. A probabilistic multi-objective approach for power flow optimization in hybrid wind-PV-PEV systems. *Applied Energy*, **211(August 2017)**, 1136–1149.
- Nazari-Heris, M., Mirzaei, M. A., Mohammadi-Ivatloo, B., Marzband, M., and Asadi, S., 2020. Economic-environmental effect of power to gas technology in coupled electricity and gas systems with price-responsive shiftable loads. *Journal of Cleaner Production*, **244**, 118769.
- Onat, N., 2010. Transmission and distribution losses of Turkey's power system. *4th WSEAS International Conference on Energy Planning, Energy Saving, Environmental Education, EPESE'10*, 170–175.
- Ren, H. and Gao, W., 2010. A MILP model for integrated plan and evaluation of distributed energy systems. *Applied Energy*, **87(3)**, 1001–1014. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.09.023>
- Shi, X., Dini, A., Shao, Z., Jabarullah, N. H. ve Liu, Z., 2019. Impacts of photovoltaic/wind turbine/microgrid turbine and energy storage system for bidding model in power system. *Journal of Cleaner Production*, **226**, 845–857.
- Talebi, S., Ariza, A. F., and Nguyen, T. V., 2016. High-level multi-objective model for microgrid design. 10th Annual International Systems Conference, SysCon 2016 - Proceedings.
- Tenfen, D. ve Finardi, E. C., 2015. A mixed integer linear programming model for the energy management problem of microgrids. *Electric Power Systems Research*, **122**, 19–28.
- UEDAŞ, Uludağ Elektrik Dağıtım Şirketi, 2020.
- Vergara, P. P., López, J. C., Rider, M. J., Shaker, H. R., da Silva, L. C. P., and Jørgensen, B. N., 2020. A stochastic programming model for the optimal operation of unbalanced three-phase islanded microgrids. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, **115**, 105446.
- Wang, T., 2017. An overview of IGCC systems. *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies* (pp. 1–80). Elsevier.
- Xia, C., Ye, B., Jiang, J., and Shu, Y., 2020. Prospect of near-zero-emission IGCC power plants to decarbonize coal-fired power generation in China: Implications from the GreenGen project. *Journal of Cleaner Production*, **271**, 122615.
- Zhang, Y., Yao, F., Lu, H. H. C., Fernando, T., and Wong, K. P., 2013. Sequential quadratic programming particle swarm optimization for wind power system operations considering emissions. *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*, **1(3)**, 231–240.
- Zheng, X., Wu, G., Qiu, Y., Zhan, X., Shah, N., Li, N., and Zhao, Y., 2018. A MINLP multi-objective optimization model for operational planning of a case study CCHP system in urban China. *Applied Energy*, **210**, 1126–1140.

İnternet kaynakları

- 1- <https://www.aa.com.tr/en/energy/regulation-renewable/turkey-expects-up-to-21-drop-in-emissions-until-2030/32513>, (01.01.2022).
- 2- <https://darksy.net/dev>, (08.06.2021).

Ek

Çizelge 1. Bazı ekipmanların anma gücü ve depolama kapasiteleri (EIA 2020, Difiglio C. et al. 2020).

Ekipman Adı	Minimum Anma Gücü [kW]	Maksimum Anma Gücü [kW]	Minimum Depolama Kapasitesi [kWh]	Maksimum Depolama Kapasitesi [kWh]
Rüzgar Türbini-1	100	200000	0	0
Rüzgar Türbini-2	100	200000	0	0
Fotovoltaik panel-1	100	200000	0	0
Fotovoltaik panel-2	100	200000	0	0
Biyogeneratör	2500	500000	0	0
Lityum iyon batari	1000	500000	100000	500000
Biyogazlaştırıcı-1	6600	6600	0	0
Biyogazlaştırıcı-1	11600	11600	0	0
IGCC-1	600000	600000	0	0
IGCC-2	1200000	1200000	0	0
Elektrolizör	10000	100000	0	0
Metanasyon reaktörü	51300	51300	0	0
Konvansiyonel jeneratör-1	10000	50000	0	0
Konvansiyonel jeneratör-2	10000	50000	0	0

Çizelge 2. Bazı ekipmanların kurulum ve yıllık bakım maliyet katsayıları (EIA 2020, Difiglio C. et al. 2020).

Ekipman Adı	Kurulum Maliyeti Katsayıları		Bakım Maliyeti Katsayıları	
	Anma Gücü Bazında [TL/kW]	Depolama Kapasitesi Bazında [TL/kWh-MJ]	Anma Gücü Bazında [TL/kW]	Depolama Kapasitesi Bazında [TL/kWh-MJ]
Rüzgar Türbini-1	20039,04	0	403,2	0
Rüzgar Türbini-2	20039,04	0	403,2	0
Fotovoltaik panel-1	20744,64	0	248,6	0
Fotovoltaik panel-2	20744,64	0	248,6	0
Biyogeneratör	28082,88	0	1814,4	0
Lityum iyon batari	0	12096	134,4	336
Biyogazlaştırıcı-1	34392	0	2693,4	0
Biyogazlaştırıcı-1	28646	0	2038,2	0
IGCC-1	24955	0	830,11	0
IGCC-2	22547	0	757,8	0
Elektrolizör	5355	0	289	0
Metanasyon reaktörü	5580,1	0	210,6	0

Çizelge 3. Bazı ekipmanların ürettiği birim güç başına düşen hammadde ve enerji tüketim miktarları (EIA 2020, Difiglio C. et al. 2020).

Ekipman Adı	Elektrik [kWh]	Isı [MJ]	Biyokütle [MJ]	Doğalgaz [kWh]	Petrol [MJ]	CO ₂ [gram]	Odun [MJ]	Kömür [MJ]	H ₂ [kWh]	Su [kg]
Rüzgar Türbini-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rüzgar Türbini-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fotovoltaik panel-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fotovoltaik panel-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Biyogeneratör	0	0	20,07	0	0	0	0	0	0	0
Lityum iyon batari	1,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Biyogazlaştırıcı-1	0	0	0	0	0	0	20,5	0	0	0
Biyogazlaştırıcı-1	0	0	0	0	0	0	20,49	0	0	0
IGCC-1	0	0	0	0	0	0	0	9,18	0	0
IGCC-2	0	0	0	0	0	0	0	9,18	0	0
Elektrolizör	1,32	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Metanasyon reaktörü	0	0	0	0	0	177,14	0	0	1,28	0,748

Çizelge 4. Bazı ekipmanların ürettiği birim güç başına düşen hammadde ve enerji üretim miktarları (EIA 2020, Difiglio C. et al. 2020).

Ekipman Adı	Elektrik [kWh]	Isı [MJ]	Biyokütle [MJ]	Doğalgaz [kWh]	Petrol [MJ]	CO ₂ [gram]	Odun [MJ]	Kömür [MJ]	H ₂ [kWh]	Su [kg]
Rüzgar Türbini-1	1	0	0	0	0	25	0	0	0	0
Rüzgar Türbini-2	1	0	0	0	0	25	0	0	0	0
Fotovoltaik panel-1	1	0	0	0	0	25	0	0	0	0
Fotovoltaik panel-2	1	0	0	0	0	25	0	0	0	0
Biyogeneratör	1	0	0	0	0	79	0	0	0	0
Lityum iyon batari	0,95	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Biyogazlaştırıcı-1	1	0	0	0	0	106,5	0	0	0	0
Biyogazlaştırıcı-1	1	0	0	0	0	106,5	0	0	0	0
IGCC-1	1	0	0	0	0	318,8	0	0	0	0
IGCC-2	1	0	0	0	0	318,8	0	0	0	0
Elektrolizör	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Metanasyon reaktörü	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0

Çizelge 5. CHP ünitelerine ait hammadde, kurulum ve bakım-onarım maliyet fonksiyonunun katsayıları (Mohammadi-İvatloo et al. 2013, EIA 2020).

Ekipman Adı	a(€)	b(€/MW)	c(€/MW ²)	d(€/MWth)	e(€/MWth ²)	f(€/MW/MWth)	Kurulum (TL/kW)	Bakım-Onarım (TL/kW)
CHP1	10625	306	0,36975	5,1	0,2295	0,0935	16500	1100
CHP2	22525	293,25	0,87975	18,7255	0,2125	0,4335	4800	544
CHP3	13302,5	170	0,61	19,89	0,17	0,34	14500	743

Çizelge 6. CHP ünitelerine ait uygulanabilir operasyon bölgeleri ve karbondioksit emisyon fonksiyonunun katsayıları (Mohammadi-İvatloo et al. 2013, EIA 2020).

Ekipman Adı	Fe [p _{CHP} (Güç, MW), h _{CHP} (Isı, MWth)]	CO ₂ (gram/kW)
CHP1	[125,8; 0], [110,2; 135,6], [40; 75], [44; 0]	300
CHP2	[60; 0], [45; 55], [10; 40], [20; 0]	240
CHP3	[105; 0], [90; 45], [35; 20], [35; 0]	240

Çizelge 7. Konvansiyonel jeneratörlere ait hammadde, kurulum, bakım-onarım maliyeti ve karbondioksit emisyon fonksiyonunun katsayıları (Zhang et al. 2013, EIA 2020).

Ekipman Adı	z (TL)	u (TL/MW)	v (TL/MW ²)	y (TL)	o (MW ⁻¹)	Kurulum (TL/kW)	Bakım-Onarım (TL/kW)	ef _{konv}	Ø (ton/WM ²)	µ (ton/MW)	Θ (ton)
Konv1	17000	85	0,017	1700	0,084	7200	700	3,1604	0,00004	0,2	40
Konv2	21250	127,5	0,0215	2550	0,035	7200	700	3,1604	0,00005	0,3	50

Preparation of Composite Hydrogels with Silica Nanoparticles by Photoinitiated Polymerization Reaction

Nurcan KARACA¹

¹Yalova University, Central Research Laboratory Research and Application Center, 77200, Yalova, Turkey

e-mail: nurcan.karaca@yalova.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7025-5488>

Geliş Tarihi: 25.07.2022

Kabul Tarihi: 25.02.2023

Abstract

In this study, (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) modified silica nanoparticles (SiO₂-MPTMS) were successfully prepared. The average size of SiO₂-MPTMS nanoparticles was measured by Dynamic Light Scattering (DLS) as 341 nm in ethanol, while Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) analyzes confirmed that the nanoparticles were nano-sized and revealed that their shapes were spherical. Then, 3D nanocomposite hydrogels were prepared by incorporating SiO₂-MPTMS nanoparticles in various ratios (0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 wt %) into an acrylate resin consisting of *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM) and polyethylene glycol diacrylate (PEGDA; as a crosslinker) by the photoinitiated polymerization reaction with Dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA; as a photoinitiator). By Thermal Gravimetric Analyzer (TGA) measurements, it was determined that the nanocomposite hydrogels maintained their thermal stability up to 330 °C and the thermal degradation steps were close to each other. Scanning Electron Microscopy (SEM) study showed that the neat and nanocomposite hydrogels' morphological structures were in the porous and smooth scaffold, and also that the SiO₂-MPTMS nanoparticles (0.50 wt %) were homogeneously distributed in the network structures of hydrogels, localized in the bonds.

Keywords

Composite hydrogels;
Silica nanoparticles; 3-
Mercaptopropyl
trimethoxysilane; *N*-
isopropyl acrylamide;
Polyethylene glycol
diacrylate

Silika Nanopartiküller ile Kompozit Hidrojellerin Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu ile Hazırlanması

Öz

Bu çalışmada, (3-merkaptopropil) trimetoksilan (MPTMS) ile modifiye edilmiş silika nanopartiküller, (SiO₂-MPTMS) başarı ile hazırlandı. Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ile SiO₂-MPTMS nanopartiküllerin ortalama boyutu 341 nm olarak (etanolde) ölçülürken, Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM) analizleri nanopartiküllerin nano boyutlu olduğunu doğruluyarak partikül şekillerinin küresel yapıda olduğunu gösterdi. Daha sonra, ağırlıkça çeşitli oranlarda (% 0,25, % 0,50, % 0,75 ve % 1,0) SiO₂-MPTMS nanopartikülleri içeren *N*-izopropil akrilamid (NIPAM) ve polietilen glikol diakrilat (PEGDA; çapraz bağlayıcı) reçinelerinden oluşan formülasyonlar, Dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA; fotobaşlatıcı) varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonuna uğratarak 3D yapıları nanokompozit hidrojeller hazırlandı. Termal Gravimetrik Analizör (TGA) ile, nanokompozit hidrojellerin termal kararlılıklarının 330 °C'ye kadar devam ettiği ve termal bozulma adımlarının, birbirleri ile yakın sıcaklık değerlerinde olduğu tespit edildi. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi ile saf ve nanokompozit hidrojellerin morfolojik yapıları incelendi ve bu malzemelerin, gözenekli ve pürüzsüz yapı iskeletine sahip oldukları ortaya koyuldu. Ayrıca, SiO₂-MPTMS nanopartiküllerinin (%0,50) ağ yapısı içerisinde, bağlarda lokalize olarak, homojen bir şekilde dağıldığı görüldü.

Anahtar Kelimeler

Kompozit hidrojeller;
Silika nanopartiküller;
3-Merkaptopropil
trimetoksilan; *N*-
isopropil akrilamid;
Polietilen glikol
diakrilat

1. Introduction

The preparation of composite hydrogels with inorganic nanoparticles is a remarkable issue as it provides improved behavior in morphological, thermal, and mechanical properties compared to traditional hydrogels (Zhao *et al.* 2020, Zhang *et al.* 2018, Aydinoglu *et al.* 2021). Application areas of composite hydrogels include materials such as adhesives, coatings, biomaterials, and microelectronics (Nguyen and West 2002, Neumann *et al.* 2007). In life science applications, silica nanoparticles are one of the most promising structures being used as fillers in the process of preparing composite materials (Lieberman *et al.* 2014, Sowan *et al.* 2018, Zou and Schlaad 2015). Silica nanoparticles, which are in polyorgano silane structures, are also important in material science due to their hybrid nature allowing the easy synthesis, low cost, and versatile modification of the surface of particles (Nakamura and Ishimura 2008, Balamurugan *et al.* 2010). The fact that they are easy to synthesize, provide an alternative range of particle sizes, excellent biocompatibility and hydrophilicity (Zou *et al.* 2008, Işin *et al.* 2009). On the other side, it is known that the surface modification of silica nanoparticles with various compounds such as polymers and biomaterials is more stable compared to gold nanoparticles (Vejayakumaran *et al.* 2008).

In nanoparticle studies, the particles are dispersed and housed in a suitable host material, such as a solvent, to protect them against external factors such as pH and temperature changes. But, it is possible to occur electronic and/or magnetic interactions between the solvent and the nanoparticle, which cause an irreversible aggregation of nanoparticles. The best way to avoid this problem is to covalently bonding on the surface of nanoparticles (Kickelbick *et al.* 2008, Bissadi and Weberskirch 2016). For this reason, the surface modification of silica nanoparticles is an important consideration. In this way, various functionalities are created on particle surfaces by substituting silanol groups of silica nanoparticles with some active chemical compounds (Nakamura and Ishimura 2008). These compounds with the selected

functional groups also allow grafting to the silica nanoparticle surfaces in addition to reducing filler agglomeration. Silane coupling agents involving alkoxy silane precursors have been widely used to modify the silica nanoparticle surfaces. These compounds, which perform a condensation reaction with silanol groups on the silica surface through alkoxy silane, also contain functional substituents such as vinyl, epoxide, amine and thiol (Oktay and Çakmakçı 2017, Liu *et al.* 2005). Among them, 3-mercaptopropyl trimethoxy silane with thiol functional group is an attractive molecule due to the ability of undergoing thiol-ene reaction (Irmukhametova *et al.* 2011, Kurttner *et al.* 2013). For the last decades, thiol-ene click chemistry has been an important reaction way for polymer chemistry due to enabling the modification of structures in versatile types. In this route, the photoinitiated thiol-ene reaction, which also offers some advantages such as shorter reaction times, minimizing the negative effects of oxygen, and accessing new molecular structures, has been studied in a wide range of applications such as coatings, biomaterials, and electro-optics, as a practical and efficient reaction method (Hoyle and Bowman 2010, Xi *et al.* 2014, Lowe 2010). However, the use of photoinitiated thiol-ene reaction to modify silica nanoparticles is an issue that still needs to be investigated in detail today. For these reasons, 3-mercaptopropyl trimethoxy silane (MPTMS), which is able to undergo thiol-ene reaction due to its thiol group, has to be investigated in detail as a silane agent, which uses in modifying silica nanoparticles being involved in the preparation of various composite materials in a wide field. Although there are various studies investigating the thiol-ene click reaction for the use of surface-modified silica nanoparticles in 3D composite systems, the number of studies in which 3-mercaptopropyl trimethoxy silane agent is modified on silica nanoparticles and applied in various polymer matrices is very limited (Irmukhametova *et al.* 2011, Kurttner *et al.* 2013). In literature, Wu *et al.* prepared UV-cured coatings with di- and tri-functional acrylate systems (epoxy and tripropylene glycol diacrylates, and trimethylolpropane triacrylate) in presence of the silica nanoparticles

whose surfaces were modified with MPTMS (Wu *et al.* 2013). As a part of the author's interest in silica nanoparticles, it was studied with a MPTMS modified nanoparticles as fillers in a thiol-ene resin system including a difunctional epoxy dimethacrylate and a 3-arm thiol acrylate (bisphenol A glycerolate dimethacrylate and trimethylolpropane tris(3-mercapto propionate, respectively) as a first in the literature (Karaca 2021). However, in the literature, it has not been studied to the preparation of a nanocomposite hydrogel with *N*-isopropyl acrylamide (NIPAM) and polyethylene glycol (PEG) containing silica nanoparticle fillers modified with MPTMS. For this reason, in this study, nanocomposite hydrogels were prepared by photoinitiated polymerization with NIPAM and PEG diacrylate in the presence of MPTMS-modified silica nanoparticles. Then, the physical, thermal, and morphological properties of these composite hydrogels were investigated.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Tetraethyl orthosilicate 98% (TEOS), (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane 95% (MPTMS), *N*-Isopropyl acylamide (NIPAM), polyethylene glychol diacrylate (PEGDA; Mn= 700) and 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone 99% (DMPA, as a photoinitiator) were all purchased from Sigma-Aldrich. Ammonia solution (25%) and all solvents were purchased from Merck. All of the chemical reagents were used as received.

2.2. Preparation of silica nanoparticles

The silica nanoparticles were synthesized according to the Stöber method (Stöber *et al.* 1968). 68 mg (1 mmol) of ammonia (25-30%) and 1.98 g (110 mmol) of deionized water were mixed in 100 mL of methanol in a 250 mL single neck round bottom flask, and the reaction mixture was stirred for 20 minutes. Then, 10.41 g (50 mmol) of TEOS was added dropwise to the mixture and the solution was stirred for 3 days. The resulting reaction solution was precipitated in 150 mL of hexane and diethyl ether solution (2:1), then the precipitated particles were dried in vacuo.

2.3. Surface modification of SiO₂ nanoparticles

2.5 g silica particles dispersed into 300 ml dry toluene in a 250 ml one necked flask on ultrasonic bath. The reaction flask was equipped with a dropping funnel and condenser on a magnetic stirrer. 5 g silane compound agent MPTMS was added dropwise for an half hour at room temperature. After the reaction mixture was stirred on 600 rpm for overnight at 80 °C, the particles were isolated via centrifugation at 10000 rpm for 15 min and washed several times with ethanol to remove the non-bonded MPTMS. Lastly, the synthesized SiO₂-MPTMS nanoparticles were dried in vacuum.

2.4. Preparation of nanocomposite hydrogels

The hydrogels were synthesized by photoinitiated polymerization reaction. At first, SiO₂-MPTMS nanoparticles (0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 % by weight of the formulation (wt %)) were dispersed in deionized water (10 ml) by ultrasonication for 10 min. Then, a solution containing 20% by weight of a mixture of NIPAm and PEGDA (Mn: 700) in desired weight ratios (1:0.25) for each was prepared in SiO₂-MPTMS nanoparticles dispersed deionized (DI) water. Also, DMPA (0.1 wt %) was added to the prepared solutions. Subsequently, the photoinitiated polymerization reaction was carried out by irradiating the formulations for 60 minutes in an air-cooled photoreactor consisting of 8 UV lamps with a maximum wavelength emission of 365 nm. The nomenclature used for the various hydrogels discussed in this study is given in Table 1.

2.5. Instrumentation and methods

FT-IR analysis was performed to characterize the chemical structures of the products on a Perkin-Elmer 100 FT-IR spectrometer with an attenuated total reflectance (ATR) cell equipped with a ZnSe single crystal, in the frequency range of 4000–650 cm⁻¹ at a resolution of 4 cm⁻¹.

A dynamic Light Scattering (DLS) study was performed with a dilute solution of nanoparticles prepared by dispersing in a solvent (ethanol) medium (approximately 0.1 mg/mL) to measure

their average size distribution at 25 °C using Nano-S Zetasizer (Malvern Instruments).

Scanning and Scanning Transmission Electron Microscopy analyzes (SEM and STEM, respectively) were performed by a Philips-FEI XL30 ESEM-FEG SEM. For STEM measurements, dilute dispersions of nanoparticles were prepared in a solvent (ethanol; 0.1 mg/1 mL), and then particle sizes were observed at 300,000x and 350,000x magnification. In SEM analyzes, it was studied with freeze-dried hydrogels. Samples were prepared by freezing in liquid nitrogen followed by slicing quickly and then they were covered by gold (Au). After that, cross-section images of these samples were measured at 2,000x, 5,000x, and 10,000x magnification.

A Perkin ELMER TGA 8000 analyzer was used to perform thermal gravimetric analyzes (TGA) of nanocomposite hydrogels under a nitrogen atmosphere (50 mL/min) using an alumina sample pan with a heating rate of 10 °C/ min from room temperature to 610 °C.

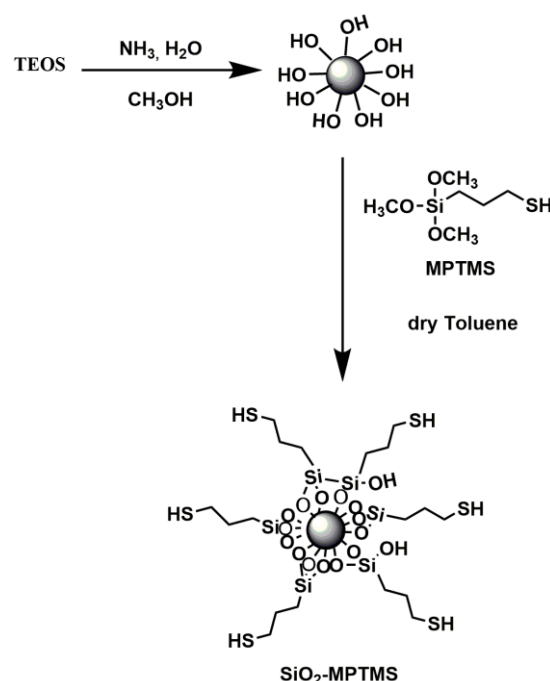
The swelling characteristics of the hydrogels were investigated for at least three samples which were a mass of 0.300 ± 0.1 g, were placed into a beaker filled with deionize water at room temperature. The wet weight of the hydrogels were measured and then, compared with their dry masses in order to calculate the percent swelling content (%) with the formula in Eq. (1):

$$\text{Swelling (\%)} = (W_s - W_d) / W_d \times 100 \quad (1)$$

W_d and W_s are the weight of the dry and swollen hydrogels, respectively.

3. Results and Discussion

Silica nanoparticles which were modified with MPTMS as shown in scheme 1, were characterized by FT-IR spectroscopy. Then, the average size distribution of MPTMS modified silica nanoparticles was measured by DLS. Also, the morphologies of SiO_2 -MPTMS nanoparticles were investigated by STEM in addition to observing their sizes.



Scheme 1. Preparation of SiO_2 -MPTMS nanoparticles.

FT-IR spectroscopy is recognized as a powerful tool to characterize the chemical structure of surface-modified nanoparticles (Zou *et al.* 2008). Figure 1 shows the FT-IR spectrum of MPTMS modified nanoparticles. It was observed that the stretching of aliphatic groups at 2964 cm^{-1} and 2853 cm^{-1} due to the propyl group of MPTMS silane agent, in addition to the strong absorption of Si-O-Si groups of silane group and silica core at 1054 cm^{-1} .

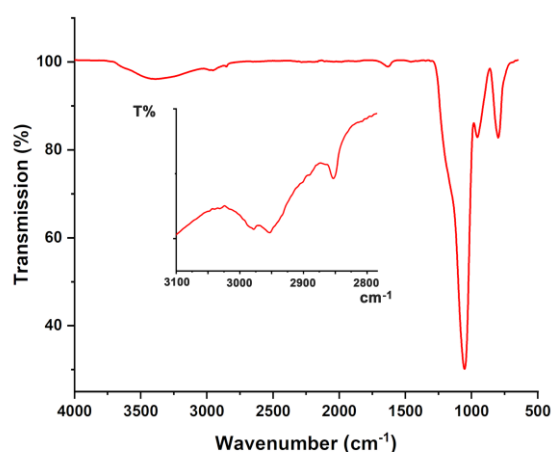


Figure 1. FT-IR spectrum of SiO_2 -MPTMS nanoparticles.

The size of MPTMS modified nanoparticles was measured by DLS as 341 nm (Pdl: 0.543) in average

(as shown in Figure 2). Figure 3 shows the STEM images of SiO₂-MPTMS nanoparticles. STEM study indicated that the nanoparticles being have spherical shapes, in nanometer size. The size of nanoparticles is assumed as an attractive benefit in advanced nanocomposite materials (Ashraf *et al.* 2018).

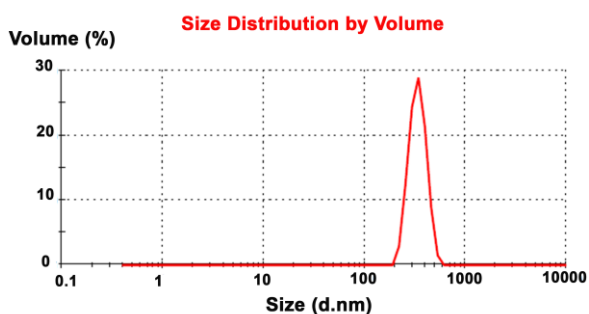


Figure 2. DLS spectrum of SiO₂-MPTMS nanoparticles in ethanol (0.1 mg/ mL).

Photoinitiated polymerization of NIPAM with a PEGDA crosslinker was achieved for various formulations which consisted of SiO₂-MPTMS nanoparticles in the presence of DMPA as a photoinitiator. The gravimetrically determined ratios of components presenting in the formulations were listed in table 1 as shown their nomenclatures.

The chemical structure of SiO₂-MPTMS added nanocomposite hydrogels containing 0.5% and 1.0% wt contents were confirmed by FT-IR spectra in comparison with the neat hydrogel (as shown in Figure 4). All of the FT-IR spectra of hydrogels exhibit broad bands of N-H stretching at around 3280 cm⁻¹ and 1538 cm⁻¹, and the strong peak of carbonyl stretching at around 1640 cm⁻¹, while the vibrations of Si-O-Si and Si-O bonds were clearly observed at around 1095 cm⁻¹ in the curves of Hydrogel0.5Np and Hydrogel 1Np since they contain SiO₂-MPTMS nanoparticles.

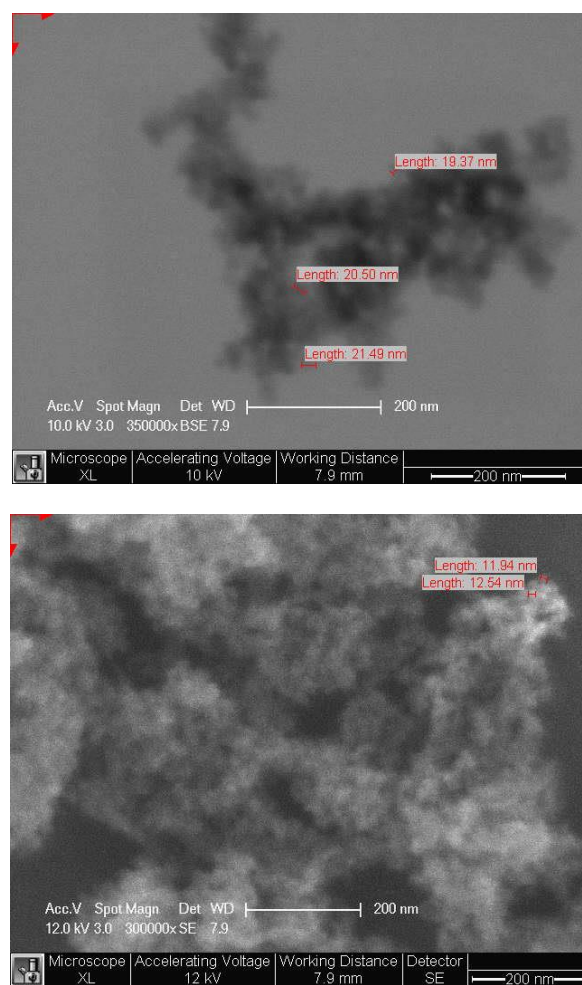


Figure 3. STEM images of SiO₂-MPTMS nanoparticles.

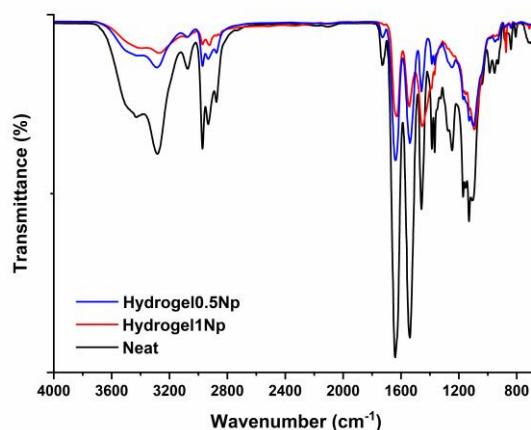


Figure 4. FT-IR spectra of nanocomposite hydrogels (Hydrogel0.5Np and Hydrogel1Np) with a comparison of Neat Hydrogel.

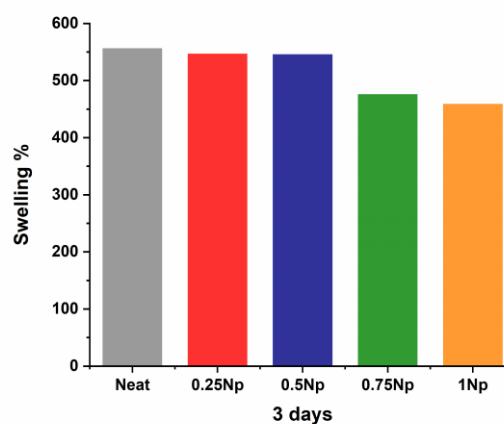
Table 1. List of formulations of nanocomposite hydrogels.

Formulations	NIPAM (wt %)	PEGDA	SiO ₂ -MPTMS Nanoparticles (wt %)	PI (wt %)
Neat	20	+	-	+
Hydrogel0.25Np	20	+	0.25	+
Hydrogel0.50Np	20	+	0.50	+
Hydrogel0.75Np	20	+	0.75	+
Hydrogel1Np	20	+	1.0	+

PEGDA: polietilen glikol diakrilat (Mn: 700), its weight ratio is 0.25 according to NIPAM (0.25: 1); PI: Photoinitiator (DMPA), 0.1 percent by weight of the resin.

Changes in gravimetry of hydrogels kept in deionized water were determined by swelling tests performed by measuring according to their initial (dry) weight. When the swelling capacity of the gels was examined against time, it was observed that the absorbed water and the stability of the network were equilibrium at the end of the 3rd day (72 h). Figure 5 shows the percent swelling values of hydrogels measured as 547.1%, 546.24%, 476.14% and 459.13% in 0.25%, 0.50%, 0.75% and 1.0% particle content and 556.52% for neat hydrogel for 3 days. The percent swelling ratios of the hydrogels strongly depended on the content of SiO₂-MPTMS nanoparticles. A decrease in the swelling ratios appeared with the increasing SiO₂-MPTMS content (from 0.25% to 1.0%) due to an increase in the hydrophobic group number. On the other side, It is known that fast polymerization rates cause less swelling (Karaca *et al.* 2010). Higher nanoparticle content with thiol groups resulted in more extensive cross-linking of the polymer network, which determined the diffusion of water in the network.

The thermal and morphological properties of nanocomposite hydrogels were investigated according to the amount of nanoparticles, between 0.25 and 1.0 wt % in polymer matrice.

**Figure 5.** Percent swelling capacity results of nanocomposite hydrogels for 3 days.

TGA study was performed to investigate the thermogravimetric behavior of nanocomposite hydrogels according to the amount of SiO₂-MPTMS nanoparticles in polymer matrice and/ or covalently attached polymer network owing to thiol groups (as shown in Figure 6). The TGA thermograms showed the thermal degradation of the polymer network between 330 °C and 450 °C as a characteristic weight loss, in addition to the thermal decomposition up to 100 °C due to the moisture content.

The 5%, 10%, and 50% decomposition temperatures (named Td5, Td10, and Td50, respectively) are given in Table 2. As can be seen from the TGA data, the Td10 and the mid-point (Td50) degradation temperatures were higher for the nanocomposite hydrogels named Hydrogel0.25Np, Hydrogel0.5Np and Hydrogel1Np according to the neat one. In contrast, Td5 temperature values showed the presence of moisture, especially in Hydrogel0.75Np. Higher thermal stability in nanocomposite hydrogels attributed to chemical interactions between SiO₂-MPTMS nanoparticles and NIPAM resulted from the possibility that the thiol groups surface on the nanoparticles can undergo thiol ene reaction with the vinyl bond of NIPAM. Additional linkages in the network due to the nanoparticle contents might lead to the restricted molecular mobility of the polymer chains, which inhibits the diffusion of the decomposed product in the polymer matrix (Işın *et al.* 2009).

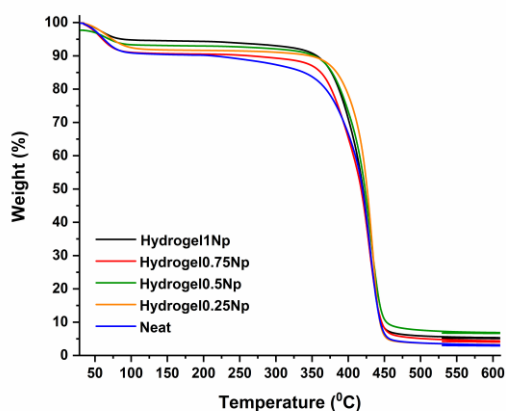


Figure 6. TGA thermograms of nanocomposite hydrogels containing SiO₂-MPTMS nanoparticles and the comparison with the neat hydrogel.

Table 2. Thermal properties of carbazole based vinyl functional polysiloxane copolymers

Samples	Td5 ^a (°C)	Td10 ^a (°C)	Td50 ^a (°C)
Neat	62	213	418
Hydrogel0.25Np	74	346	426
Hydrogel0.5Np	69	353	423
Hydrogel0.75Np	60	264	418
Hydrogel1Np	88	356	420

^aCalculated from weight loss versus temperature curve of TGA thermogram.

^bThe percent char (Yc) content of the solid residue was analyzed by TGA at 600 °C in a nitrogen atmosphere.

The morphological properties of the hydrogel with SiO₂-MPTMS nanoparticles (0.5 wt %) were investigated comparing with neat hydrogel. Figure 7 shows the SEM images of neat and hydrogel0.5Np hydrogels. The pore structures of hydrogels could greatly influence their properties, such as mechanical properties and drug release kinetics, by enabling the preservation of the hydrated state of the hydrogel (Newhama *et al.* 2022). SEM images revealed porous and smooth scaffold structures with variable forms and pore sizes for both neat and Hydrogel0.5Np. The hydrogel containing SiO₂-MPTMS nanoparticles had a homogeneous network structure, but it was observed that the addition of nanoparticles leads to a decrease in the pore size of the microstructures compared to the neat substance. In addition, it was observed that SiO₂-MPTMS nanoparticles were homogeneously dispersed in the polymer matrix, where they were attached to the bonds forming the network structure, not to the pores of the material. This result showed that these nanoparticles were included in the network structure by chemical links through thiol groups.

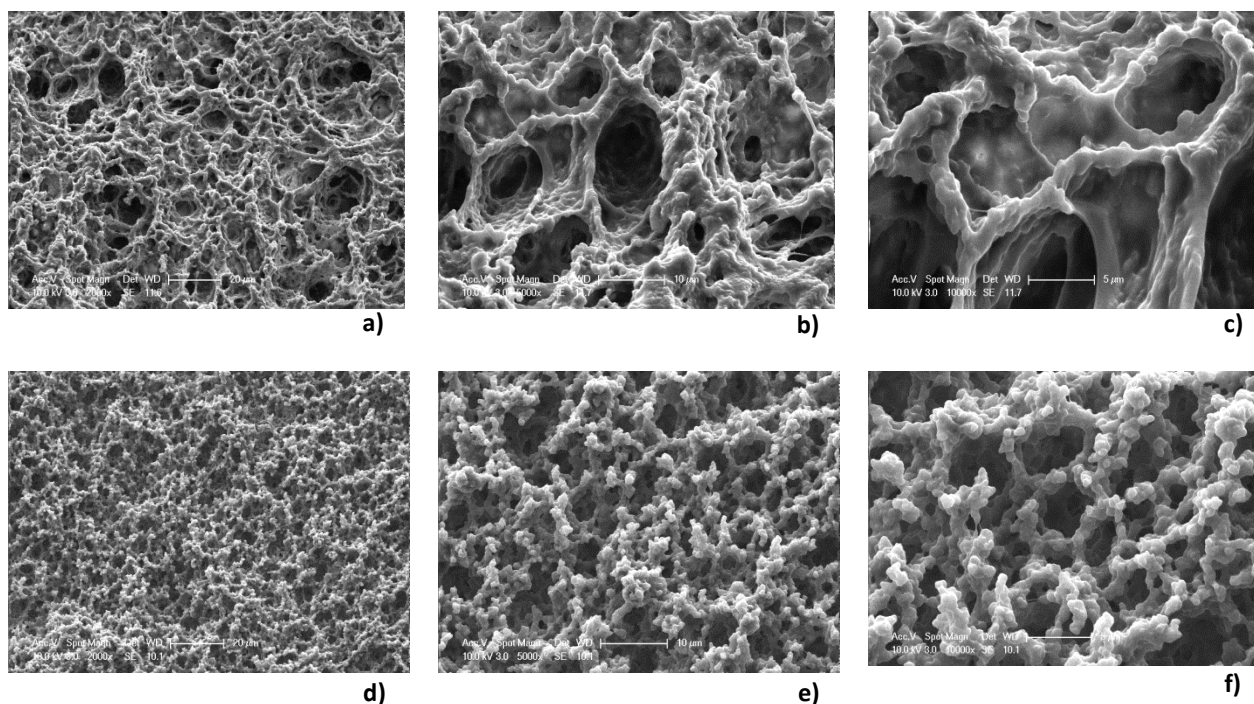


Figure 7. SEM images of neat hydrogel (a, b, and c), and nanocomposite hydrogel: Hydrogel0.5Np containing SiO₂-MPTMS nanoparticles in a ratio of 0.50 wt % (d, e, and f). The scale bars are 20 μm, 10 μm and 5 μm, respectively.

4. Conclusion

The SiO₂-MPTMS nanoparticles were successfully prepared. While the FT-IR spectrum of SiO₂-MPTMS nanoparticles confirmed the surface modification by the stretching of propyl group vibrations of MPTMS silane agent, the average size of these modified nanoparticles was measured as 341 nm in ethanol by DLS. In addition, STEM study showed that nano-sized nanoparticles were spherical shapes.

SiO₂-MPTMS nanoparticles involving hydrogels were prepared by photoinitiated polymerization reaction performed along with NIPAM in the presence of PEGDA as a crosslinker with DMPA as a photoinitiator in various formulations consisting of 0.25 to 1.0 % by weight (wt %) particle content. The swelling ratios of hydrogels were measured as 556.52%, 547.1%, 546.24%, 476.14% and 459.13% for neat and SiO₂-MPTMS involving hydrogels (0.25%, 0.50%, 0.75% and 1.0%, respectively) for 3 day. TGA study revealed that neat and composite hydrogels were in close decomposition temperatures. SEM images showed that both neat and composite hydrogels had porous structures,

and also SiO₂-MPTMS nanoparticles were homogeneously dispersed in the polymer network.

Acknowledgment

Yalova University and Yalova University Scientific Research Projects Coordination Unit are acknowledged for the financial support (Project No: 2019/AP/0005).

5. References

- Ashraf, M.A., Peng, W., Zare, Y., Rhee, K.Y., 2018. Effects of size and sggregation/ agglomeration of nanoparticles on the interfacial/ interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, **13**, 214.
- Aydinoglu, D., Karaca, N., Ceylan, Ö., 2021. Natural carrageenan/ psyllium composite hydrogels embedded montmorillonite and investigation of their use in agricultural water management. *Journal of Polymers and the Environment*, **29**, 785-798.
- Balamurugan, S.S., Soto-Cantu, E., Cueto, R., Russo, P.S., 2010. Preparation of organosoluble silica-polypeptide

- particles by 'click chemistry'. *Macromolecules*, **43(1)**, 62-70.
- Bissadi, G., Weberskirch, R., 2016. Efficient synthesis of polyoxazoline-silica hybrid nanoparticles by using the "grafting-onto" approach. *Polymer Chemistry*, **7**, 1271-1280.
- Hoyle, C.E., Bowman, C.N., 2010. Thiol-ene click chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **49(9)**, 1540-1573.
- Irmukhametova, G.S., Mun, G.A., Khuntoryanskiy, V.V., 2011. Thiolated mucoadhesive and pegylated nonmucoadhesive organosilica nanoparticles from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. *Langmuir*, **27(15)**, 9551-9556.
- Işın, D., Kayaman-Apohan, N., Güngör, A., 2009. Preparation and characterization of UV-curable epoxy/ silica nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, **65(4)**, 477-483.
- Kickelbick, G., Holzinger, D., Ivanovici, S., 2008. Organically functionalized silica nanoparticles. In: Schubert, U., Hüsing, N., Laine, R., (editors). Germany: Springerlink, 127-133.
- Karaca, N., 2021. The Synthesis and characterization of polyorganosiloxane nanoparticles from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane for preparation of nanocomposite films via photoinitiated thiol-ene polymerization. *Turkish Journal of Chemistry*, **45(3)**, 761-774.
- Karaca, N., Temel, G., Balta, D.K., Aydin, M., Arsu, N., 2010. Preparation of hydrogels by photopolymerization of acrylates in the presence of type I and one-component type II photoinitiators. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **209**, 1-6.
- Kurttner, C., Maier, P.C., Kunert, C., Schlaad, H., Fery, A., 2013. Direct thiol-ene photocoating of polyorganosiloxane microparticles. *Langmuir*, **29(52)**, 16119-16126.
- Liberman, A., Mendez, N., Trogler, W.C., Kummel, A.C., 2014. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surface Science Reports*, **69(2-3)**, 132-158.
- Liu, Y-L., Hsu, C-Y., Hsu, K-Y., 2005. Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. *Polymer*, **46(6)**, 1851-1856.
- Lowe A.B., 2010. Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis. *Polymer Chemistry*, **1**, 17-36.
- Nakamura, M., Ishimura, K., 2008. One-pot synthesis and characterization of three kinds of thiol-organosilica nanoparticles. *Langmuir*, **24(9)**, 5099-5108.
- Neumann, M.G., Schmitt, C.C., Catalina, F., Goi, B.E., 2007. The relation between the polymerization rates and swelling coefficients for copolymers obtained by photoinitiation. *Polymer Testing*, **26**, 189-194.
- Newhama, G., Evans, S.D., Ong, Z.Y., 2022. Mechanically tuneable physical nanocomposite hydrogels from polyelectrolyte complex templated silica nanoparticles for anionic therapeutic delivery. *Journal of Colloid and Interface Science*, **617**, 224-235.
- Nguyen, K.T., West, J.L., 2002. Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. *Biomaterials*, **23**, 4307-4314.
- Oktay, B., Çakmakçı, E., 2017. DOPO tethered diels alder clickable reactive silica nanoparticles for bismaleimide containing flame retardant thiol-ene nanocomposite coatings. *Polymer*, **131**, 132-142.
- Sowan, N., Cox, L.M., Shah, P.K., Song, H.B., Stansbury, J.W., Bowman, C.N., 2018. Dynamic covalent chemistry at interfaces: development of tougher, healable composites through stress relaxation at the resin-silica nanoparticles interface. *Advanced Materials Interfaces*, **5(18)**, 1800511.
- Stöber, W., Fink, A., Bohn, E.J., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, **26(1)**, 62-69.
- Vejayakumaran, P., Rahman, I.A., Sipaut, C.S., Ismail, J., Chee, C.K., 2008. Structural and thermal characterizations of silica nanoparticles grafted with pendant maleimide and epoxide groups. *Journal of Colloidal and Interface Science*, **328**, 81-91.

- Wu, J., Xie, J., Ling, L., Ma, G., Wang, B., 2013. Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane and investigation of its effect on the properties of UV curable coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, **10(6)**, 849–857.
- Xi, W., Scott, T.F., Kloxin, C.J., Bowman, C.N., 2014. Click chemistry in materials science. *Advanced Functional Materials*, **24(18)**, 2572–2590.
- Zhang, C., Liang, K., Zhou, D., Yang, H., Liu, X., Yin, X., Xu, W., Zhou, Y., Xiao, P., 2018. High-performance photopolymerized poly(vinyl alcohol)/ silica nanocomposite hydrogels with enhanced cell adhesion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10(33)**, 27692–27700.
- Zhao, H., Liu, M., Zhang, Y., Yin, J., Pei, R., 2020. Nanocomposite hydrogels for tissue engineering applications. *Nanoscale*, **12**, 14976-14995.
- Zou, H., Schlaad, H., 2015. Thermoresponsive pnipam/ silica nanoparticles by direct photopolymerization in aqueous media. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **53(10)**, 1260–1267.
- Zou, H., Wu, S., Shen, J., 2008. Polymer/ silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, **108(9)**, 3893–3957.

Effect of Anisotropy on Basic and Residual Friction Angles in Schist Rocks

Mehmet ÖZDEMİR^{1*}, Sunay BEYHAN², Kaan ERARSLAN³

^{1,2,3} Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya.

*Sorumlu yazar e-posta: mehmet.ozdemir@dpu.edu.tr
e-posta: sunay.beyhan@dpu.edu.tr
e-posta: kaan.erarslan@dpu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8164-8874>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6893-9298>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1875-4009>

Geliş Tarihi: 27.07.2022

Kabul Tarihi: 25.01.2023

Abstract

The basic friction angle (φ_b) tests are a common and practical method used to determine the shear strength of discontinuities. Tilt device is generally used in basic friction angle experiments. In this study, the effects of the anisotropy properties of green and mica schist rocks taken from the copper mine site in Kastamonu Hanönü district on the basic and residual friction angles were investigated. For this purpose, experiments with a specially designed tilt device were conducted on dried and saturated green schist and mica schist samples with orientation angles of 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° and 90° relative to the loading axis. According to the results in dried and saturated conditions, maximum basic and residual friction angle values were obtained for green schist samples at 60°. The results were close to each other in the experiments carried out in both saturated and dried conditions. Green schist samples were less affected by the saturated media. Mica schist samples were not affected by anisotropy for both media, and close values were obtained in all orientation angles. It was determined that the basic and residual friction angles were lower in saturated conditions compared to dried ones.

Keywords

Anisotropy;
Mica Schist;
Tilt Device;
Green Schist

Şist Kayaçlarında Anizotropinin Temel ve Rezidüel Sürtünme Açıklarına Etkisi

Öz

Temel sürtünme açısı (φ_b) deneyleri süreksizliklerin kayma dayanımının belirlenmesi için kullanılan yaygın ve pratik bir yöntemdir. Temel sürtünme açısı deneylerinde genel olarak tilt cihazı kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Kastamonu Hanönü ilçesindeki bakır madeni sahasından alınan yeşil ve mika şist kayaçlarının anizotropi özelliklerinin temel ve rezidüel sürtünme açılarına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, yüklem eksenine göre 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° ve 90° yönelim açısına sahip kuru ve doymun yeşil şist ve mika şist numunelerine özel olarak tasarlanan tilt cihazı ile deneyler uygulanmıştır. Kuru ve doymun ortamlardaki sonuçlara göre yeşil şist numuneleri için 60°de maksimum temel ve rezidüel sürtünme açısı değerleri elde edilmiştir. Hem doymun hem de kuru ortam şartlarında yapılan deneylerde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Doymun ortamdan yeşil şist numuneleri daha az etkilenmiştir. Mika şist numuneleri ise her iki ortam için anizotropiden etkilenmemiş ve tüm yönelim açılarında yakın değerler elde edilmiştir. Doymun ortam şartlarında temel ve rezidüel sürtünme açısının, kuru ortam şartlarına kıyasla daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Anizotropi;
Mika Şist;
Tilt Deneyi;
Yeşil Şist

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Anisotropy is the fact that rocks show different strength and deformation properties based on their orientation angles and bedding planes. In the strength and deformation tests, generally different results are obtained relative to the loading axis (Ramamurthy *et al.* 1993, Nasseri *et al.* 2003, Zhang

et al. 2011, Cho *et al.* 2012, Salager *et al.* 2013, Xu *et al.* 2019, Huang *et al.* 2020). Especially in metamorphic rocks, unlike magmatic and sedimentary rocks, mechanically different results may occur in different orientations due to their properties such as bedding, schistosity, foliation, etc. The results of experiments carried out in the

perpendicular and parallel direction to stratification may vary (Saroglou and Tsiambaos 2008, Ismael *et al.* 2017, Ajalloeian and Lashkaripour 2000). Therefore, the change of rock properties according to the orientations with the effect of anisotropy shows that it is a parameter that should be kept at the forefront in engineering studies such as in open or underground mining operations. In the studies to be done, the effect of the orientation angle must be determined in terms of the stability of the structure. Discontinuities are geological structural defects that adversely affect the stability of underground and surface engineering constructions. These discontinuities, which occur during or after the formation of rocks in geological time, may have different orientation angles. Basic friction angle tests are a common method used to determine the mechanical rock properties (basic and residual friction angle) of discontinuities in different orientations. Shear strength and friction angle are important internal parameters for the properties of discontinuities. Anisotropy is effective in the different distribution of these properties of discontinuities. Shear strength and friction angles can vary in different orientations and stratifications (Wang *et al.* 2017, 2018).

In basic friction angle tests, besides the effective parameters such as rock surface roughness, rock density, joint strength and tilt test speed, rock anisotropy can be ignored. Generally, in tilt device experiments, the effects of dried, saturated media, two or three cores setups, plate type rocks, lengthwise cut core or plate samples on the basic friction angle were investigated (Alejano *et al.* 2012, González *et al.* 2014, Kim *et al.* 2016, Ulusay and Karakul 2016, Jang *et al.* 2018, Beyhan and Özdemir 2021).

In this study, it was aimed to investigate the anisotropy effect of green schist and mica schist metamorphic rocks taken from the copper mine in Kastamonu Hanönü district on the basic and residual friction angles. Due to the foliated structure of the rocks, cores were taken at different orientation angles (0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° and 90°) and the changes in friction angles of different orientations were investigated in the three cores set up.

2. Material and Method

2.1 Material

Green schist and mica schist rocks taken from the copper mine located in the Hanönü district of Kastamonu, Turkey, were used in the study. The workplace (red zone) is given in Figure 1.

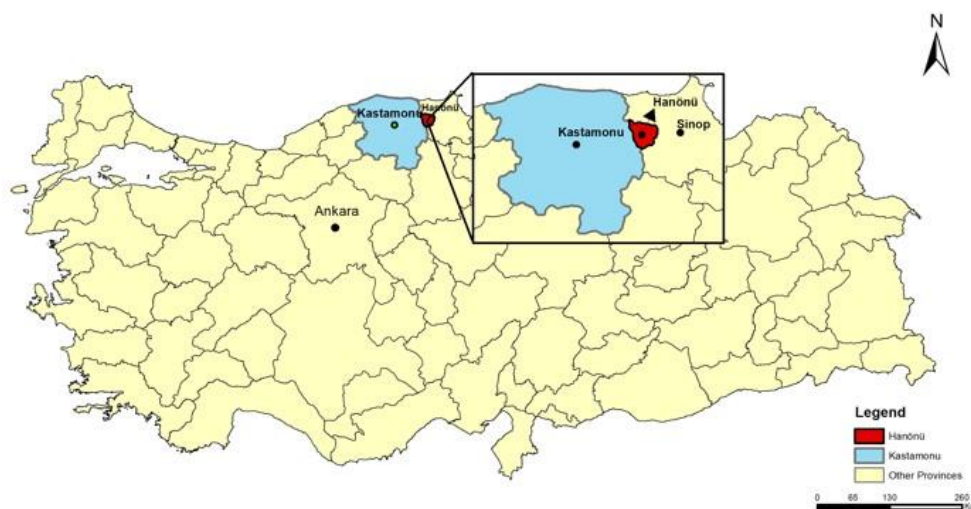


Figure 1. Study area location.

Blocks representing the site were taken from the green schist and mica schist units in the field and HQ diameter (63.5 mm) samples were obtained from these blocks. Also, samples with HQ diameter (63.5 mm) with orientation angles of 0°, 15°, 30°,

45°, 60°, 75° and 90° were taken from field drilling. Samples were prepared with L/D (L: Length, D: Diameter) ratio of 2-2.5. The orientation angles (α) were taken according to the loading axis as in Figure 2, and cores at different angles were obtained.

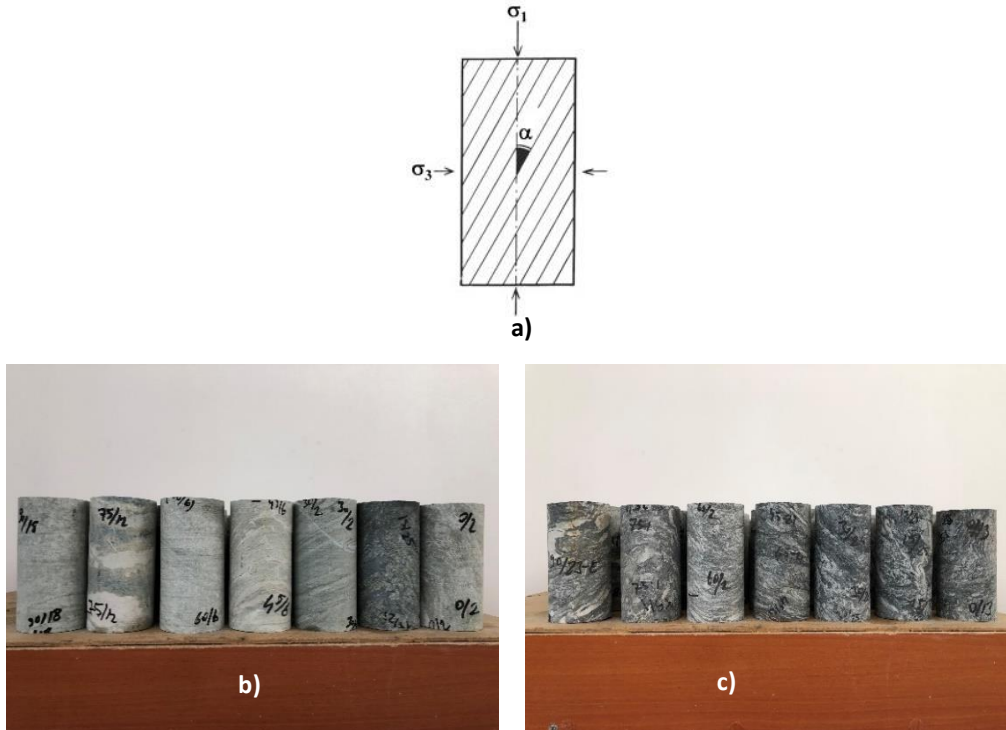


Figure 2. a) Orientation angle (α) b) green schist c) mica schist.

The cores used in the basic friction angle tests were conditioned in dried and saturated medias. The samples were first dried in an oven at 105°C for 24 hours according to the method suggested by ISRM

(2007). After that, it was kept in a desiccator and kept in distilled water until it became saturated. The physical and mechanical properties obtained for both rocks are presented in Table 1.

Table 1. Physical and mechanical properties of green schist and mica schist (Özdemir 2021).

Samples	Dry Density (gr/cm ³)	Saturated Density (gr/cm ³)	Water Absorption by Weight (%)	Water Absorption by Volume (%)	Porosity (%)	Void Ratio	UCS (MPa)	BTS (MPa)
Green Schist	2.79	2.80	0.18	0.54	0.54	0.0054	59.05	13.52
Mica Schist	2.70	2.74	1.20	3.22	3.22	0.0336	25.10	6.10

UCS: Uniaxial compressive strength, BTS: Brazilian tensile strength.

According to the results in Table 1, it is understood that mica schist is more porous or voided than green schist. SEM (Scanning Electron Microscope) method was performed to examine this porous and surface fabric structure of mica schist (Figure 3). It was observed that the continuity of the porous and

fabric structure is less in green schist and more in mica schist. This situation caused the mica schist to be more affected by water. According to the results of UCS and BTS, green schist has higher strength values than mica schist.

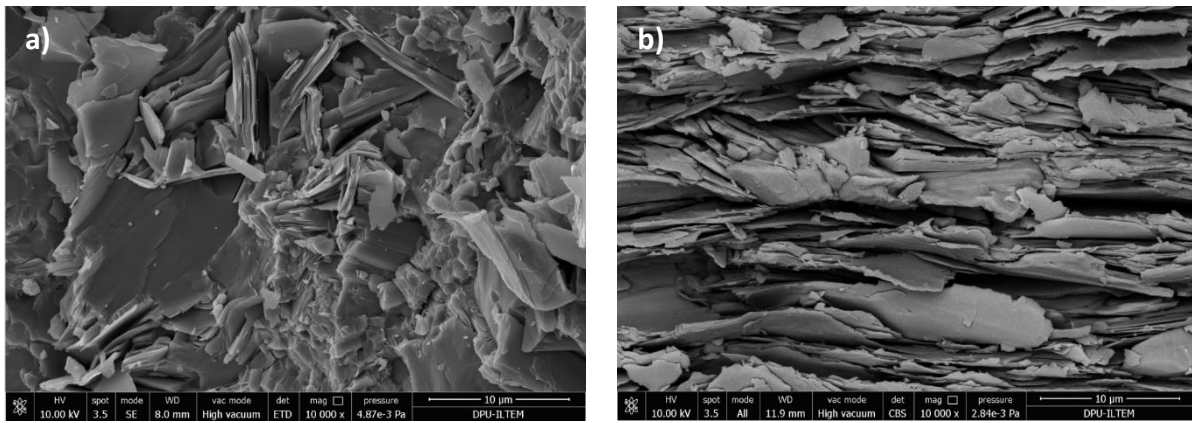


Figure 3. SEM images (a) green schist, (b) mica schist (Özdemir 2021).

2.2 Basic friction angle tests

Basic friction angle experiments were carried out according to the method suggested by Alejano *et al.* (2018). In addition, the suggestions presented in studies by various researchers (Alejano *et al.* 2012, Ruiz and Li 2014, Ulusay and Karakul 2016, Zhang *et al.* 2018, Tang *et al.* 2020) were also taken into account in the experiments. The tests are generally carried out according to the condition of the cylindrical or prismatic plate-shaped samples. Experiment application types are indicated in Figure 4. During the cutting of the cores, problems were experienced in the lengthwise cuts due to the fractured and cracked state of the mica schist.

For this reason, the three cores set up system was chosen (Fig. 4c). The two cores set up system experiments weren't carried out as stability could not be achieved during the experiment (Fig. 4d).

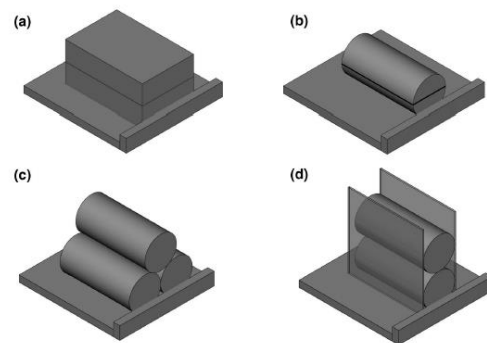


Figure 4. Basic internal friction angle test types (Alejano *et al.* 2018).

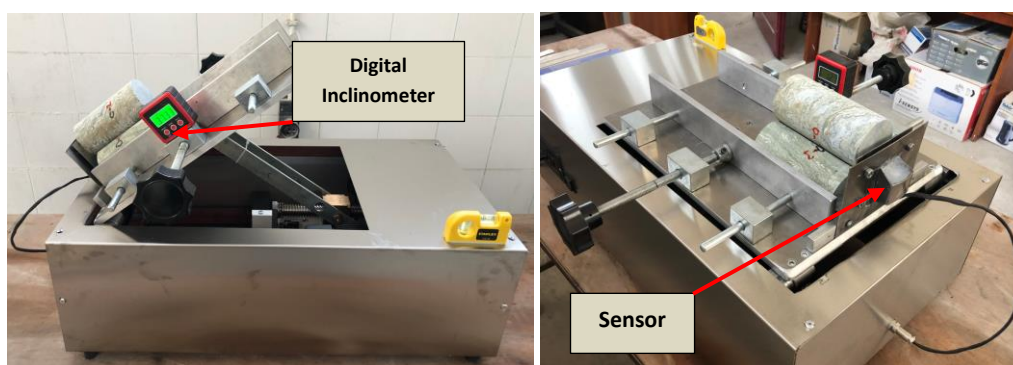


Figure 5. Designed tilt device.

Experiments were carried out with a specially designed tilt device using cores prepared in dried and saturated conditions (Figure 5). The device has 30 × 40 cm inclined plate and varying incline speed (5.2°/min.-21°/min). In this way, vibration is

minimized during the experiment and optimum accurate values are reached. In addition, the test device can be stopped through sensor automatically when the sample touches the plate. The device has a digital inclinometer that can measure the slip

angle with an accuracy of $\pm 0.1^\circ$. Optimum conditions can be achieved by measuring horizontality with a water level measuring tool on the device.

In the Barton-Bandis failure criterion (Barton 2013, 2016, Barton and Bandis 2017), it is possible to switch from the basic friction angle results obtained from the tilt experiments to the residual friction angle values (Equations 1 and 2). In this way, the internal parameters of the discontinuities (friction angle and shear strength) can be obtained.

$$\tau = \sigma_n \tan \left[JRC \log \left(\frac{JCS}{\sigma_n} \right) + \varphi_r \right] \quad (1)$$

Where τ is the joint shear strength (MPa), σ_n is the normal stress to joint (MPa), φ_r is the residual friction angle ($^\circ$), JRC is the joint roughness coefficient and JCS is the joint compressive strength (MPa).

$$\varphi_r = (\varphi_b - 20^\circ) + 20 \frac{r}{R} \quad (2)$$

Where φ_b is the basic friction angle ($^\circ$), φ_r is the residual friction angle ($^\circ$), r is the Schmidt rebound number for discontinuity, R the Schmidt rebound number for core.

The basic friction angle values were reached by a specially designed tilt device. According to the methods suggested by ISRM (Alejano *et al.*, 2018), 5 measurements were taken for each sample, and their medians were determined (Equation 3). After the measurement, the contact surfaces of the samples are cleaned with a brush to prevent dust and crumb accumulation between the surfaces in the next measurement. When a slip of 10% of the length of the test specimens occurred, the sensor automatically stopped the device and measurements were taken.

$$\varphi_b = \text{median} \beta_{i=1, \dots, 5} \quad (3)$$

Schmidt hammer tests were applied to mica schist and green schist cores and discontinuities at 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° and 90° orientation angles according to the methods suggested by ISRM (2007).

3. Results

The results in Figures 6, 7, 8, 9, 10 and 11 were obtained in this study to investigate the effect of

anisotropy on the basic and residual friction angles in green schist and mica schist rocks. The effect of anisotropy for green schist was observed at a maximum of 60° in experiments conducted under dried and saturated conditions (Figure 6). Dried and saturated media values showed close results.

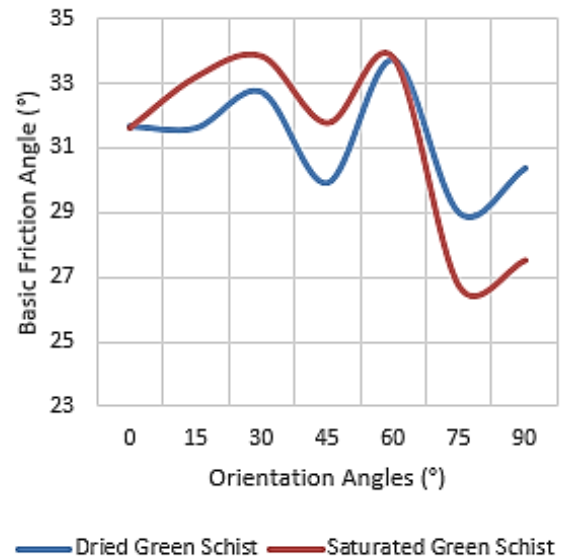


Figure 6. Basic friction angle values for green schist.

According to the results given in Figure 7 for mica schist, the effect of anisotropy was not observed in this rock type. However, the saturated media caused a decrease in the results of mica schist. It is thought that the high number of fracture and crack structures in the mica schist caused these results. The location of the mica schist within the Kastamonu Ekinveren fault zone is effective in the formation of its porous-fractured structure (Tüysüz 1999, Okay *et al.* 2006, Yıldız *et al.* 2014).

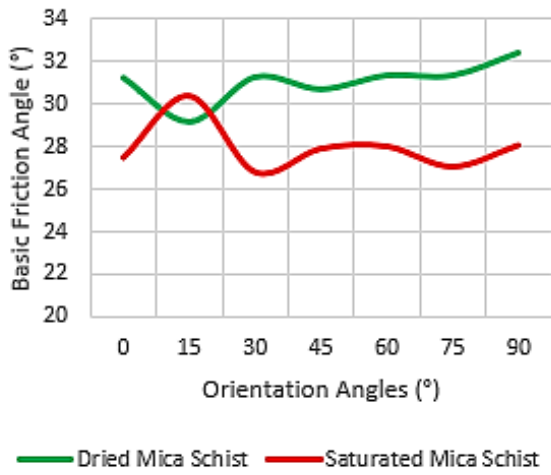


Figure 7. Basic friction angle values for mica schist.

Schmidt hammer rebound values (R and r) are needed for the transition to residual friction angle values of green schist and mica schist rocks (Equation 2). Accordingly, the Schmidt rebound values (R) on the core, the values 33-46 and 19-31 were obtained for green schist and mica schist respectively (Figure 8).

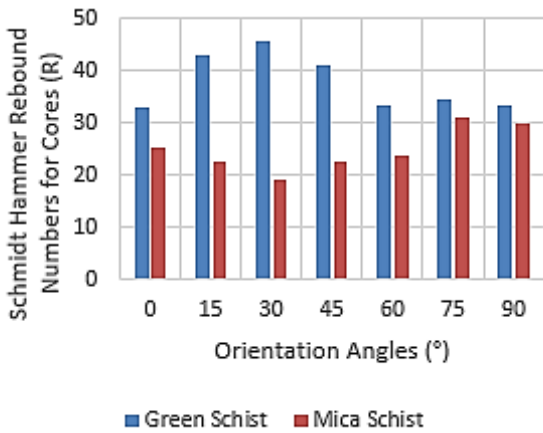


Figure 8. Schmidt rebound values (R) obtained on the core for green schist and mica schist.

According to the Schmidt rebound values (r) performed on the discontinuity (joint), the values 16-23 and 14-18 were obtained for green schist and mica schist, respectively (Figure 9). Because green schist has less cracked and porous structure than mica schist, higher values were occurred.

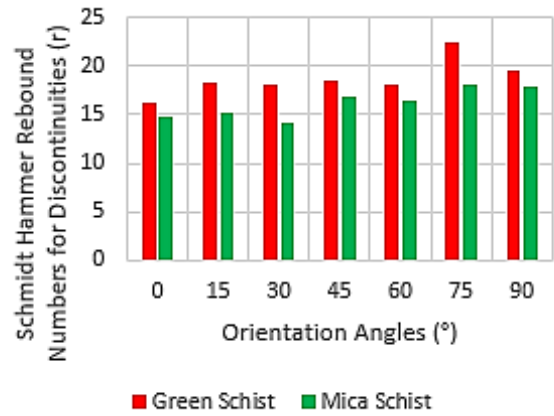


Figure 9. Schmidt rebound values (r) obtained on discontinuity for green schist and mica schist.

Considering the results of the residual friction angles, it was concluded that anisotropy at 60° is an effective parameter for green schist in parallel with the basic friction angle values, while saturated media is more effective than anisotropy for mica schist (Figures 10 and 11).



Figure 10. Residual friction angle values for green schist.

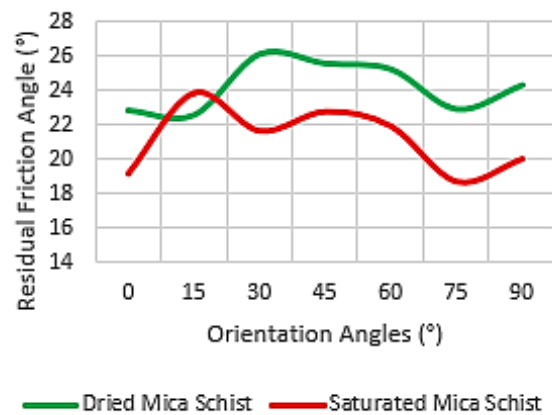


Figure 11. Residual friction angle values for mica schist.

4. Conclusion

In this study, the effect of anisotropy on basic and residual angles was investigated for green and mica schist rocks with a specially designed tilt device. Tilt tests were applied to green schist and mica schist rocks at 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° and 90°. Obtained results are summarized below.

- Anisotropy is considered to be an effective parameter in green schist rock for the basic and residual friction angles. Maximum results were obtained in dried and saturated conditions at 60°. In dried and saturated medias, close results were seen compared to the mica schist in basic and residual friction angles. Water had a lesser effect on the results because green schist had less porous and cracked structure.
- The results obtained (Figures 7 and 11) show that anisotropy does not show much effect in mica schist rock. It was determined that the water was effective in the results due to the porous and cracked structure of the mica schist and reduced the basic and residual friction angle values in the saturated conditions.
- It was observed that the basic friction angle values for green schist and mica schist rocks ranged from 26.7° to 33.8°, and the values from 18.7° to 26.1° for the residual friction angle.
- The rock mechanical effect of both anisotropy and water must be determined in fractured and cracked rocks where underground and surface engineering structures are planned.
- Foliation, schistosity etc., it is understood that anisotropy, which is a rock feature that changes on the basis of orientation according to bedding, is a parameter that must be investigated, especially in metamorphic rocks.

Acknowledgement

The authors would like to thank Kütahya Dumlupınar University BAP Coordinatorship for financial support with the project numbered 2019-05.

5. References

- Ajalloeian, R. and Lashkaripour, G.R., 2000. Strength anisotropies in mudrocks. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, **59(3)**, 195–199.
- Alejano, L. R., González, J. and Muralha, J., 2012. Comparison of different techniques of tilt testing and basic friction angle variability assessment. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, **45(6)**, 1023–1035.
- Alejano, L. R., Muralha, J., Ulusay, R., Li, C. C., Pérez-Rey, I., Karakul, H., Chryssanthakis, P. and Aydan, Ö., 2018. ISRM Suggested Method for Determining the Basic Friction Angle of Planar Rock Surfaces by Means of Tilt Tests. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, **51(12)**, 3853–3859.
- Barton, N. R., 2016. Non-linear shear strength for rock, rock joints, rockfill and interfaces. *Innovative Infrastructure Solutions*, **1(1)**, 1–19.
- Barton, N. R., 2013. Shear strength criteria for rock, rock joints, rockfill and rock masses: Problems and some solutions. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, **5(4)**, 249–261.
- Barton, N. R. and Bandis, S. C., 2017. Characterization and modeling of the shear strength, stiffness and hydraulic behavior of rock joints for engineering purposes. *Rock Mechanics and Engineering*. 1–38.
- Beyhan, S. and Özdemir, M., 2021. Evaluation of the basic friction angle in dry and conditioned fluids by tilt tests. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*.
- Cho, J.W., Kim, H., Jeon, S. and Min, K.B., 2012. Deformation and strength anisotropy of Asan gneiss, Boryeong shale, and Yeoncheon schist. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, **50(1)**, 158–169.
- González, J., González-Pastoriza, N., Castro, U., Alejano, L. R. and Muralha, J., 2014. Considerations on the laboratory estimate of the basic friction

- angle of rock joints. *EUROCK 2014, ISRM European Regional Symposium*. Vigo, 199–204.
- Huang, L., Liu, X., Yan, S., Xiong, J., He, H. and Xiao, P., 2020. Experimental study on the acoustic propagation and anisotropy of coal rocks. *Petroleum*, **8(1)**, 31–38.
- Ismael, M., Lifu, C. and Konietzky, H., 2017. Behavior of Anisotropic Rocks. *E-Book*, July.
- ISRM 2007. The complete ISRM suggested methods for rock characterization, testing and monitoring: R. Ulusay and J. A. Hudson (eds). Kozan Ofset, Ankara, 1974–2006.
- Jang, H. S., Zhang, Q. Z., Kang, S. S. and Jang, B. A., 2018. Determination of the Basic Friction Angle of Rock Surfaces by Tilt Tests. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, **51(4)**, 989–1004.
- Kim, D. H., Gratchev, I., Hein, M. and Balasubramaniam, A., 2016. The Application of Normal Stress Reduction Function in Tilt Tests for Different Block Shapes. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, **49(8)**, 3041–3054.
- Nasseri, M. H. ., Rao, K. . and Ramamurthy, T., 2003. Anisotropic strength and deformational behavior of Himalayan schists. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, **40(1)**, 3–23.
- Okay, A. I., Tüysüz, O., Satir, M., Özkan-Altiner, S., Altiner, D., Sherlock, S. and Eren, R. H., 2006. Cretaceous and Triassic subduction-accretion, high-pressure-low- temperature metamorphism, and continental growth in the Central Pontides, Turkey. *Bulletin of the Geological Society of America*, **118(9-10)**, 1247–1269.
- Özdemir, M., 2021. Slope stability analyzes in metamorphic rock masses with anisotropic behaviour, PhD Thesis, Kütahya Dumlupınar University, Institute of Graduate Programs, Kütahya, 154.
- Ramamurthy, T., Rao, G. V. and Singh, J., 1993. Engineering behaviour of phyllites. *Engineering Geology*, **33(3)**, 209–225.
- Ruiz, J. and Li, C., 2014. Measurement of the basic friction Angle of rock by three different tilt test methods. *ISRM Regional Symposium-EUROCK 2014*. ISRM, Vigo, Spain, 260–266.
- Salager, S., François, B., Nuth, M. and Laloui, L., 2013. Constitutive analysis of the mechanical anisotropy of Opalinus Clay. *Acta Geotechnica*, **8(2)**, 137–154.
- Saroglou, H. and Tsiambaos, G., 2008. A modified Hoek–Brown failure criterion for anisotropic intact rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, **45(2)**, 223–234.
- Tang, Z. C., Zhang, Q. Z. and Peng, J., 2020. Effect of Thermal Treatment on the Basic Friction Angle of Rock Joint. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, **53(4)**, 1973–1990.
- Tüysüz, O., 1999. Geology of the Cretaceous sedimentary basins of the Western Pontides. *Geological Journal*, **34(1-2)**, 75–93.
- Ulusay, R. and Karakul, H., 2016. Assessment of basic friction angles of various rock types from Turkey under dry, wet and submerged conditions and some considerations on tilt testing. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, **75(4)**, 1683–1699.
- Wang, P., Ren, F., Miao, S., Cai, M. and Yang, T., 2017. Evaluation of the anisotropy and directionality of a jointed rock mass under numerical direct shear tests. *Engineering Geology*, **225**, 29–41.
- Wang, P., Yang, T. and Zhou, J., 2018. Slope failure analysis considering anisotropic characteristics of foliated rock masses. *Arabian Journal of Geosciences*, **11(9)**, 222–237.
- Xu, G., He, C. and Chen, Z., 2019. Mechanical behavior of transversely isotropic rocks with non-continuous planar fabrics under compression tests. *Computers and Geotechnics*, **115(7)**, 1–29.
- Yıldız, H., Günay, K., Şahin, Ş., Niğdeli, S. F. and İçli, M. Y., 2014. Hanönü (Kastamonu) Copper Site (Ar: 201300022) mining geology report based on discovering request, Ankara.
- Zhang, N., Li, C. C., Lu, A., Chen, X., Liu, D. and Zhu, E., 2018. Experimental studies on the basic friction angle of planar rock surfaces by tilt test. *Journal of Testing and Evaluation*, **47(1)**, 256–283.
- Zhang, X.P., Wong, L. N. Y., Wang, S.J. and Han, G.Y., 2011. Engineering properties of quartz mica schist. *Engineering Geology*, **121(3-4)**, 135–149.

Batı Anadolu'daki Bazı Kömürlü Miyosen Yaşlı Sahaların (Seyitömer – Tunçbilek – Değirmisaz – Çamalan / Kütahya) Jeolojik ve Tektonik Korelasyonu

Muzaffer ÖZBURAN¹

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Kütahya.

e-posta: muzaffer.ozburan@dpu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0491-7807>

Geliş Tarihi: 01.09.2022

Kabul Tarihi: 25.01.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Batı Anadolu; Kömür;
Seyitömer; Tunçbilek;
Değirmisaz; Çamalan
(Alabarda)

Türkiye'de birçok sahada, ekonomik öneme sahip çökeller depolanmıştır. Bu sahalardan bazıları Kütahya ilinde olup, Seyitömer, Tunçbilek, Değirmisaz ve Çamalan (Alabarda) çalışmanın konusunu oluşturur. Sahalar, kömür içerikli çökelleriyle Batı Anadolu'nun ekonomik öneme sahip Miyosen çökellerinin depolanma alanlarıdır. Kömür içerikleri, bu sahaların tek benzer yönü olmayıp tektonik, stratigrafik, sedimentolojik ve kömür jeokimyası açısından da benzer ve farklı yönleri söz konusudur. Elde edilen sonuçlar, Seyitömer, Tunçbilek ve Çamalan sahalarının nispeten benzer tektonik rejim unsurlarını barındırdığını Değirmisaz sahasının ise faylarının uzanımı ve karakterleri bakımından bunlardan ayrıldığını göstermiştir. Ayrıca çalışmada, tektonizma faktörünün daha fazla olmak üzere, yüksek ısı akısı ile birlikte sahalardaki kömürleşme derecesini etkilediği sonucuna varılmıştır.

Geological and Tectonic Correlation of Some Miocene Aged Coal Fields (Seyitömer - Tunçbilek - Değirmisaz - Çamalan / Kütahya) in Western Anatolia

Abstract

Keywords

Western Anatolia;
Coal; Seyitömer;
Tunçbilek; Değirmisaz;
Çamalan (Alabarda)

Economically important sediments have been deposited at many sites in Turkey. Some of these fields are in Kütahya province and Seyitömer, Tunçbilek, Değirmisaz and Çamalan (Alabarda) fields are the subject of the study. The fields constitute some of the storage areas of the coal-bearing deposits and the economically important Miocene deposits of Western Anatolia. Coal content is not the only similarity of these fields they also have similarities and differences in terms of tectonics, stratigraphy, sedimentology and coal geochemistry. The results obtained showed that Seyitömer, Tunçbilek and Çamalan areas contain relatively similar tectonic regime elements, while Değirmisaz area differs from them in terms of the direction and characterize of the faults. In addition in the study, it was concluded that the high heat flow, mainly the tectonism factor, affects the degree of coalification in the fields.

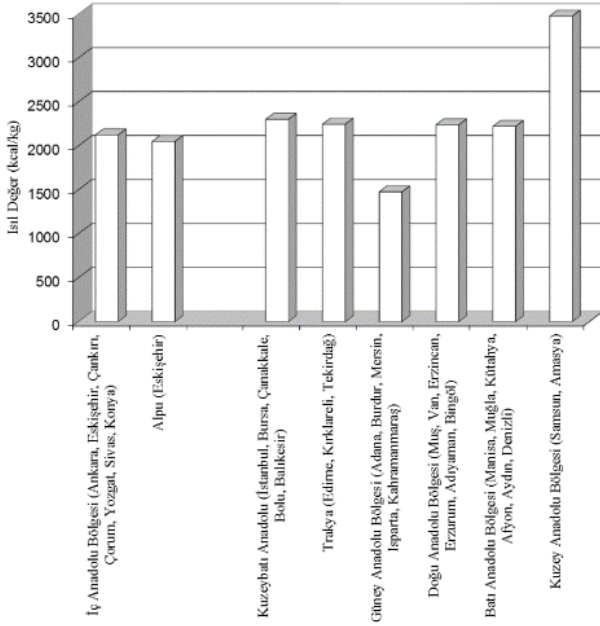
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Türkiye'de birçok sahada ekonomik öneme sahip kömür içerikli çökeller söz konusudur. Bu çökellerin Batı Anadolu'daki pek çok örneği, Avrasya ve Anadolu levhaları arasındaki çarpışma ile ilişkili olarak gelişen Miyosen ve Pliyosen yaşlı yaklaşık K-G yönelimli dağarası göl havzalarında depolanmışlardır (Karayığit ve Whateley 1997, Karayığit ve Çelik 2003, Çelik ve Karayığit 2004a). Bu havzalar Afyon, Aydın, Balıkesir, Bilecik, Burdur,

Bursa, Çanakkale, Denizli, Eskişehir, Isparta, İzmir, Konya, Kütahya, Manisa ve Muğla illerindedir. Kömür, bu havzalardan Kale Havzası (Denizli) hariç (Elçi ve Altay 2020) tatlı su göl ortamını yansıtan karasal kırıntılılar içerisinde oluşmuştur. Bu kırıntılı serilerin alt (Helvacı vd. 1987) ve alt-orta (Köksoy 1985) kesimindeki ince taneli klastiklerin bulunduğu seviyelerde, çeşitli kalınlıklarda kömür damarları bulunur. Damar gelişimi çoğunlukla 1 ya da 2, nadiren de 3 damar halindedir (İnaner ve Nakoman

1993). Çalışma alanının da içerisinde bulunduğu Ege Bölgesi kömürleri, kalorifik açıdan yaklaşık 2225kcal/kg gibi nispeten düşük bir ortalamaya sahip olmaları nedeniyle (Şekil 1) daha çok termik santrallerde (Örn: Çan, Orhaneli, Seyitömer, Soma, Tunçbilek, Yatağan vb.) değerlendirilmektedir. Bu termik santrallerden önemli iki tanesi olan Seyitömer ve Tunçbilek Termik Santralleri Kütahya il sınırları içerisinde yer almaktadır.



Şekil 1. Türkiye'deki linyit havzalarının bölgesel olarak orijinal bazda ortalama ısıl değer miktarlarını gösterir grafik (MTA. 2010, Usta 2013).

2. Kütahya İli Kömürlü Sahaları

Kütahya ili genelinde, Seyitömer, Tavşanlı, Gediz, Emet, Altıntaş, Simav, Domaniç coğrafyalarında işletilebilir nitelik ve miktarda kömür bulunmaktadır. Yaklaşık 500 milyon tonun üzerinde görünür rezerv sunan (KİÇDR. 2011) bu sahaların birçoğunda kömür işletilmeye devam etmekle birlikte, geçmişte işletilmiş ancak şimdi kapalı sahalar da söz konusudur. Bu çalışmada Kütahya ili batısında bulunan ve halen işletilen Seyitömer ve Tunçbilek sahaları ile artık işletilmeyen Değirmisaz ve Çamalan sahaları ele alınmıştır (Şekil 2).

3. Çalışmaya Konu Kömürlü Sahalar

3.1. Seyitömer Sahası

Saha, Kütahya il merkezinin yaklaşık 25km. kuzeybatısında yer alır. Doğu ve batı kenarında ofiyolitik melanj niteliğindeki kayaçların (gabro, diyorit, amfibolit, serpantin, kristalen kalker, mermer ve radyolarit) yüksek topografya oluşturmasıyla KD-GB uzanımlı bir görünüm sunar (Şekil 2). Havzanın genel yönelimi yaklaşık K55°D doğrultusundadır. Tabakalanma çoğunlukla yataya yakın olup 10-15°lik eğimler söz konusudur. Bunun yanında zayıf kıvrımlar da gözlenebilmektedir. Sahada yaklaşık K-G yönlü faylar (MTA. 2010) olağandır. Fayların bir kısmı büyüme fayı niteliğinde olup çökeltme ile eş yaşıdır. Diğer kısmı ise çökeltme sonrasına aittir. Çizgisel bir çöküntü alanı morfolojisine sahip bu saha Özburan (2009), Özburan ve Güner (2009) ile Özburan ve Güner (2012) tarafından graben olarak tanımlanmış ve tanıtılmıştır. Grabenin içi karasal kırıntılardan oluşan Miyosen çökelleri ile dolguludur (Şekil 2). Bu kırıntılılar akarsu, akarsu-göl ve göl ortamını yansıtmaktadır. Tabanda çakıltaşı-kumtaşı ardalanmasıyla başlayan istif, üste doğru kil, marn ve çamurtaşı ardalanması ile devam eder.

Çakıllar imbrike olup güneybatıdan kuzeydoğuya doğru bir paleoakıntıyı gösterir. Linyit daha üstteki kiltası, marn, çakıltaşı, kumtaşı, siltaşı tuf ve kireçtaşlarından oluşan Tunçbilek formasyonunun taban seviyelerindedir. Batı Anadolu'daki linyitli sahalar içerisinde kalorifik açıdan en düşük değere sahip sahalarındandır (alt ısıl değer 1900Kcal/kg, Ünal 2010). Genellikle mat siyah renktedir ve yer yer kahvems tonlarda gözlenebilir. Sahada alt ve üst damar olmak üzere iki kömür damarı bulunmakta olup işletilen alt damar 1.50-36.75 m kalınlıktadır ve ana damar kabul edilmiştir (İlter 2004, Çelik ve Karayığıt 2004a, Çelik ve Karayığıt 2004b, Ünal 2010).

3.2. Tunçbilek Sahası

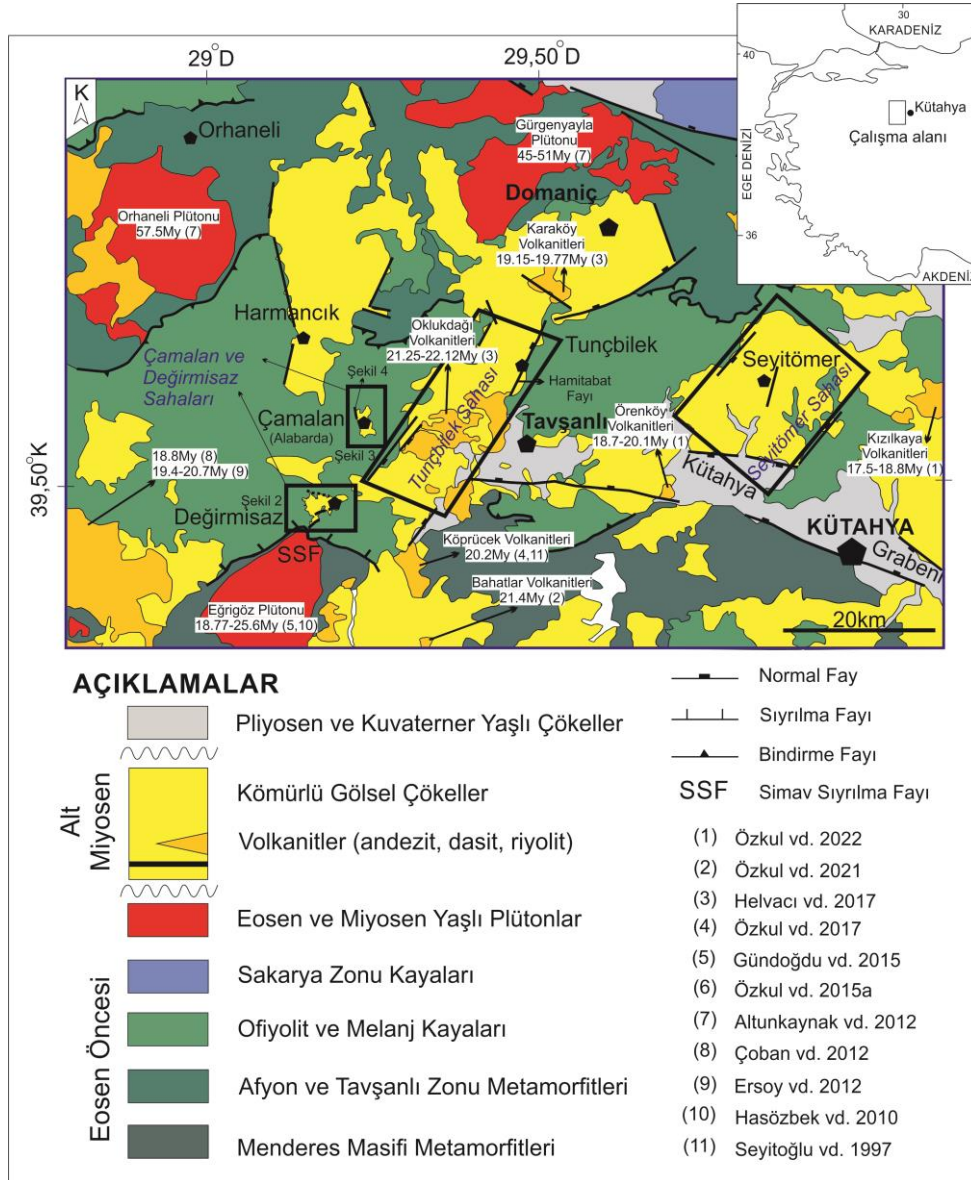
Bu saha, Kütahya il merkezinin yaklaşık 55km kuzeybatısında olup Tavşanlı-Domaniç karayolu üzerindedir. Haritada (Şekil 2) kömür içerikli bu çökellerin yayılımı incelendiğinde morfolojik açıdan yaklaşık K35°D doğrultulu çizgisel bir çöküntü alanı olarak göze çarpar. Bu çöküntü alanı Miyosen yaşlı kırıntılılar ve volkanitler tarafından doldurulmuştur.

Yöredeki volkanitlerde yapılan radyometrik yaşlandırmalar volkanizmanın ortalama 22My yaşında olduğunu göstermiştir (Helvacı vd. 2017, Özkul vd. 2022). Böylece, havzanın yaklaşık tabanında bulunan bu volkanitlerin Alt Miyosen'e yaşlandırılması, Tunçbilek havzasının da Batı Anadolu'da benzerleri bulunan ve gelişimleri Erken Miyosen dönemine tarihlenen KD-GB uzanımlı grabenler (Gürer 2022) ile eş zamanlı olduğunu göstermektedir.

Saha çalışmalarında havzanın doğu yakasında KD-GB doğrultulu oblik normal karakterli çeşitli faylar tespit edilmiştir. Bu faylardan biri de Tunçbilek Hamitabat Mahallesi'ne ithafen Hamitabat Fayı olarak isimlendirdiğimiz faydır (Şekil 3). Fay daha önce

Helvacı vd. (2017) tarafından da tespit edilmiş ancak adlandırılmamıştır. Havzanın batı kenarında ise, Yeniköy-Dutlar-Şapçı köyleri hattında ve havza genelinde de, yine KD-GB uzanımlı normal fayların (büyüme fayları) varlığı belirtilmiştir (Baş 1996, Çelik 1999, Helvacı vd. 2017).

Sahada istif, konglomera ve kumtaşı ile başlar. Çakıllar nispeten yuvarlak, yarı yuvarlak ve köşeli olup çoğunlukla serpantin ve kireçtaşı çakıllarından oluşur. Bu kaba kırıntılılar içerisinde merceksi kömür oluşumları gözlenebilir. Üste doğru uyumlu olarak genellikle marn, silttaşı, kumtaşı ardalanmasından oluşan seviyeler gelir. Yer yer merceksi kumtaşı-konglomera ara katkıları olağandır.



Şekil 2. Çalışma alanı ve yakın çevresinin jeoloji haritası (Harita, MTA. 2002, Çelik ve Karayiğit 2004a, Çelik ve Karayiğit 2004b, Özburan ve Gürer 2012, Ersoy ve Helvacı 2016, Helvacı vd. 2017, Çelik vd. 2021'den değiştirilerek hazırlanmıştır. Çerçevesel çalışma sahalarını, beşgenler yerleşim yerlerini gösterir)



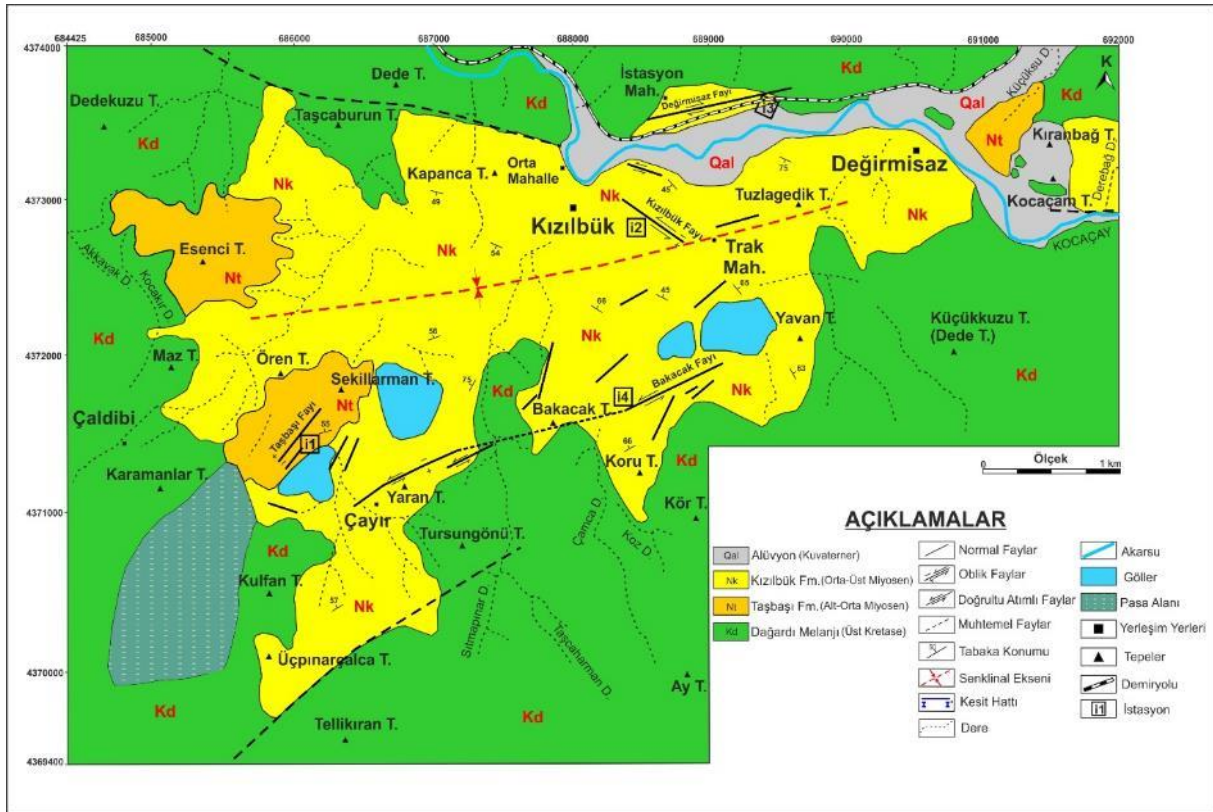
Şekil 3. Saha çalışmaları sırasında tespit ettiğimiz KD-GB doğrultulu sol yanal oblik normal Hamitabat Fayı. Fay, Üst Kretase yaşlı temel kayaçlar ile Miyosen yaşlı Tunçbilek Formasyonu'nu birbirinden ayırmaktadır (35S/713777D/4391628K).

Sert ve parlak olan kömürün tabandaki kaba kırıntılılar ile üstündeki marnlar arasında ve 14,75m. maksimum kalınlıkta olduğu bildirilmiştir (Gökmen vd. 1993). Gülen vd. (2012) Tunçbilek kömürünü subbitümlü kömür olarak sınıflandırmışlardır. Bu haliyle sahadan çıkarılan kömür, Batı Anadolu'daki yüksek kaloriye sahip kömürlerden biri

durumundadır. İstifin daha da üst seviyelerinde çoğunlukla silisifiye kireçtaşları bulunur. Nadiren bu kireçtaşı düzeyleri arasında da laminalı kömür seviyeleri gözlenebilir. İstif, yer yer gastropod ve ostrocod fosilleri içermektedir.

3.3. Değirmisaz Sahası

Kütahya'nın kuş uçuşu yaklaşık 70km, Tavşanlı ilçesinin 50km batısında bulunan Değirmisaz sahası (Şekil 2) yörede kömür içeriği ile bilinen en eski ve işletilmiş sahalardan biridir. Bu sahada 1930 lu yıllarda yapılan tespitlerle başlayan çalışmalar (Romberg 1936a, Romberg 1936b, Arni 1942) esasen, Nebert'in (1958, 1960) çalışmalarında detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Saha gözlemleri buranın da, diğerlerinde olduğu gibi ofiyolitik melanj niteliğindeki kayaçlarla çevrelenmiş olduğunu göstermiştir (Şekil 2 ve 4). Sahanın genel uzanımı yaklaşık D-B yönlü olup faylar da benzer yönelimlidir (Şekil 4).



Şekil 4. Değirmisaz sahası ve çevresini gösterir jeolojik harita (Akçay ve Özburan 2018)

Şu anda aktif işletmenin sürdürülmediği sahada kalorifik değerinin 4000-6000 Kcal aralığında olduğu belirtilmiştir (Nebert 1960). İstif, Tunçbilek sahasındaki benzer şekilde tabanda yine kaba

kırıntılılarla başlar ve üste doğru tane boyu incelerken göl çökellerine geçiş yapar (Ersoy ve Helvacı 2016, Akçay ve Özburan 2018). Yöredeki kömür, limnik kireçtaşı-marn seviyeleri arasında

oluşturmuştur. Nebert (1960) tarafından 2 şer metrelik 2 katman şeklinde olduğu belirtilen kömür, MTA. (2010) verilerine göre 10m kalınlığındadır. Sahada işletilebilir kömür tüketilmiş olmakla birlikte, gözlenebilen kalıntılardan Tunçbilek sahasında olduğu gibi sert ve parlak olduğu anlaşılmaktadır.

3.4. Çamalan (Alabarda) Sahası

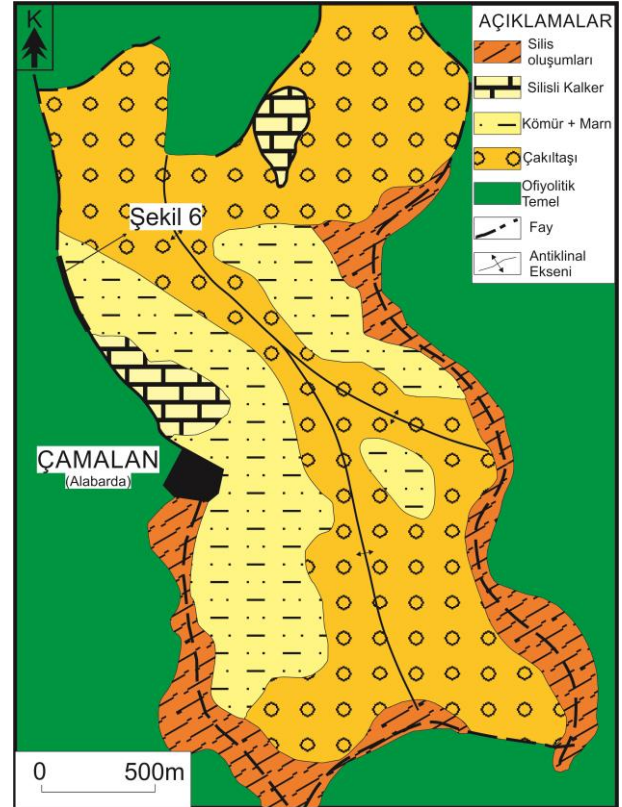
Çamalan, kuş uçuşu mesafe ile Tavşanlı ilçesinin yaklaşık 20 km kadar batısında, Tunçbilek sahasının yaklaşık 22km güneybatısında, Değirmisaz sahasının ise yaklaşık 12km kuzeydoğusunda yer alır (Şekil 2). Sahadaki yayılımı 1,4km² olan (MTA. 2010) kömürün ortalama ısıl değeri 4500 Kcal dolayında olup, havza kenarlarında 7500 Kcal değerlerine ulaşmaktadır (Nebert 1962). Bu kömür, MTA (2010) verilerine göre de ortalama 5869 Kcal ile Batı Anadolu'daki en yüksek kalorili kömür niteliğindedir. Ayrıca kül içeriği bakımından da Batı Anadolu'daki en düşük değere sahiptir (%9, İlter 2004, MTA. 2010). Yaklaşık 6km² lik dar bir alana karşılık gelen bu sahada kömür içerikli çökel istif Tunçbilek sahasındaki çökel istif ile eşdeğer niteliktedir (Nebert 1962). Bu saha da, yukarıda değinilen sahalara benzer şekilde tümüyle ofiyolitik melanj niteliğindeki kayalar ile çevrelenmiş durumdadır (Şekil 2 ve 5). Sahanın genel uzanımı yaklaşık KKB-GGD'dur. Sahada tespit edilen önemli faylardan biri Şekil 6'da gösterilmiştir. Nebert (1962) çalışmasında, sahada var olan yaklaşık K-G uzanımlı fayların, silis oluşumları ve kapatmaları nedeniyle kolay izlenemediğini, daha çok kömürün alındığı birimin ofiyolitle sınırlarında net olarak takip edilebildiğini belirtmiştir. Bu tespit gözlemlerimizle uyum içerisindedir. Kömür, Tunçbilek ve Değirmisaz sahaslarında olduğu gibi sert ve parlaktır.

4. Stratigrafik ve Tektonik Korelasyon

Çalışmada, Seyitömer, Tunçbilek ve Çamalan sahaslarında mevcut fayların, oblik normal fay karakterlerinde olduğu tespit edilmiş olup bu durum, söz konusu üç sahanın tektonik açıdan

gelişim mekanizmalarının aynı olduğunu önermektedir.

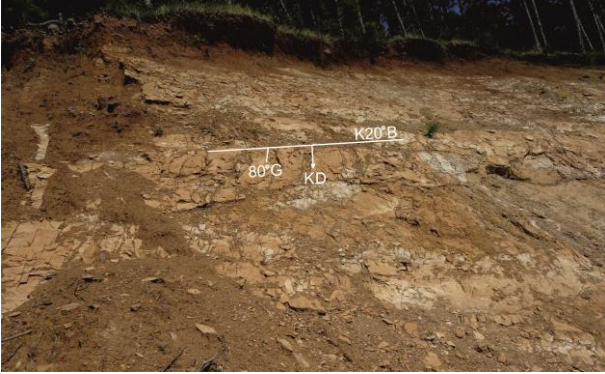
Ayrıca adı geçen bu sahalara için literatürde belirtilmiş yaş verileri (Lebküchner 1959, Ercan vd. 1978, Gün vd. 1979, İnci 1983, Yağmurlu 1986, Çelik ve Kerey 1999, Şengüler 1999, Tuncalı vd. 2002, Yağmurlu vd. 2004, Özkul vd. 2015b, Helvacı vd. 2017, Özkul vd. 2022) her üç havza için Miyosen dönemine işaret etmektedir. Böylece Seyitömer, Tunçbilek ve Çamalan havzalarının, fayların Alt-Orta Miyosen yaşlı çökelleri kesiyor olmalarından dolayı (muhtemelen Miyosen başlarına kadar), yaklaşık K-G yönlü sıkışma etkisindeki Batı Anadolu tektonizmasına ve zamanlamasına (Gürer 2022) uygun biçimde geliştikleri ve derinleştikleri değerlendirilmiştir.



Şekil 5. Çamalan sahasının jeolojik haritası (Nebert 1962'den düzenlenerek)

Diğer sahalardan farklı olarak Değirmisaz sahasında, yaklaşık D-B yönelimli faylar hakim durumda olup (Nebert 1960, Akçay ve Özburan 2018) bu sebeple de yaklaşık D-B doğrultusunda bir uzanım söz konusudur. Bu durum, havzanın farklı bir tektonik ortam ve dönemin ürünü olarak geliştiğini düşündürmektedir. Yapılan çalışmalar

(Nebert 1960, Özburan 2018), hem doğrultu atımlı fayların, hem de derinleşmeyi sağlayan oblik bileşenli normal fayların söz konusu olduğunu göstermektedir. Sahada kenar faylarının DKD-BGB uzanımlı olması (Şekil 4) ve bunlarda doğrultu atım bileşeninin bulunması (Nebert 1960, Akçay ve Özburan 2018), en azından havzanın oluşumu esnasında sıkışma (makaslama) rejiminin etkin olduğunu önermektedir.



Şekil 6. Çamalan sahasında, çökel istif ile ofiyolitik melanj niteliğindeki kayalar arasındaki tektonik dokanağı meydana getiren K20°B/65°KD konumlu ve 80°G sapma açısı (rake) ile sağ yanal bileşenli normal karakterli batı kenar fay düzleminin bir görünümü (Konumu için bkz. şekil 5, 35S/691756D/4383511K).

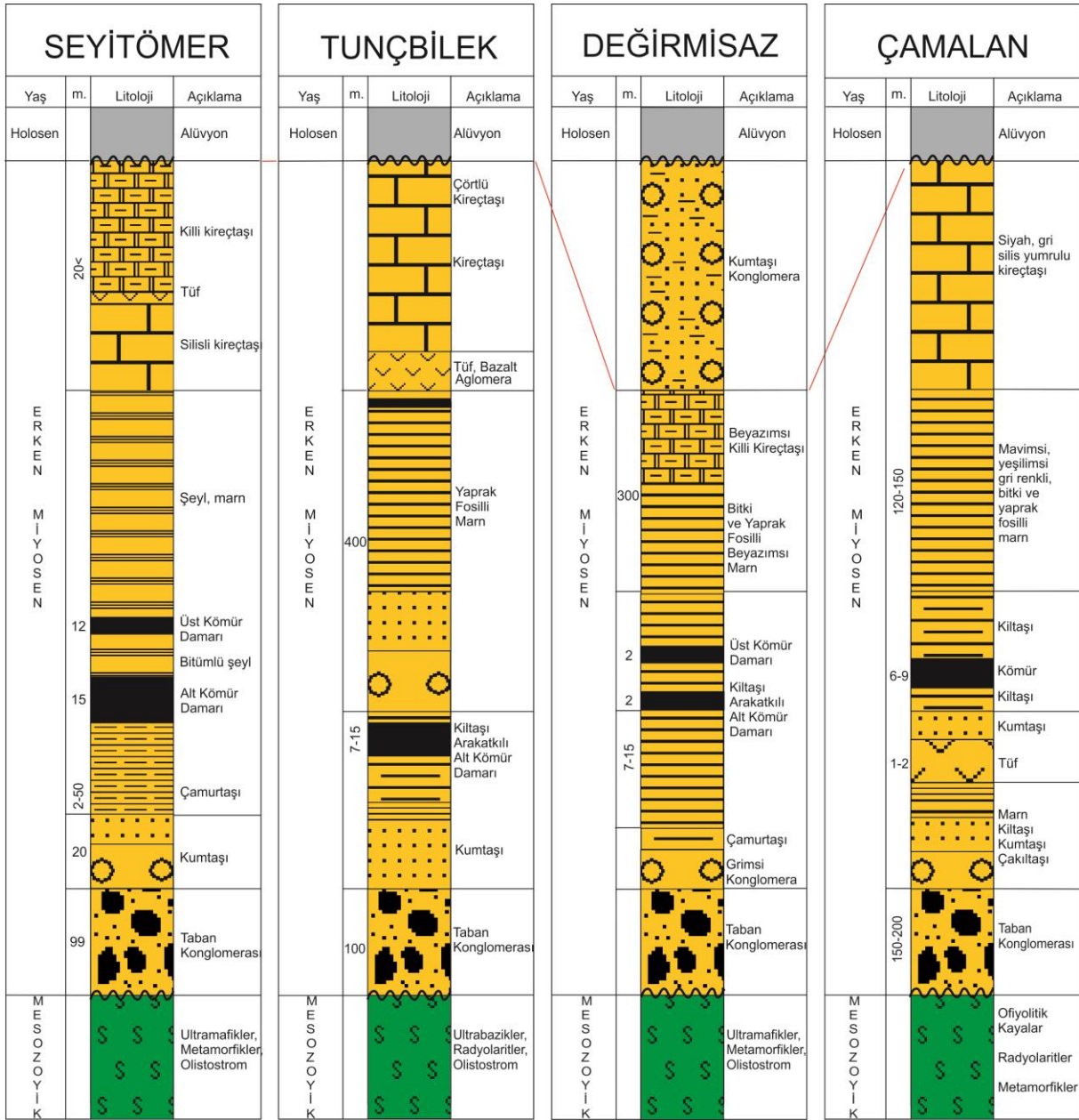
Geçmiş ve bu çalışmada elde edilmiş verilerden anlaşılmaktadır ki Seyitömer, Tunçbilek, Değirmisaz ve Çamalan kömürleri, Miyosen yaşlı tatlı su göl çökelleri içerisinde bulunmaktadır. Kömür içerikli benzer çökellerin yaşları Batı Anadolu'da bazı sahalarda Alt Miyosen (Örn: Ercan vd. 1978, İnci 1983, Şengüler 1999, Çelik ve Kerey 1999, Tuncalı vd. 2002, Şengüler 2010) bazı sahalarda Orta Miyosen (Örn: Lebküchner 1959, Gün vd. 1979, Yağmurlu 1986), bazı sahalarda ise Üst Miyosen (Örn: Yağmurlu 1986, Tuncalı vd. 2002, Yağmurlu vd. 2004) hatta Pliyosen (Yağmurlu vd. 2004) olarak kabul edilmiştir. Söz konusu bu yaşlar çoğunlukla sedimentlerin fosil ve polen içeriğine dayandırılarak belirtilmiş yaşlardır. Tunçbilek sahasında ve dolaylarında son yıllarda volkanitlerden yapılan radyometrik yaşlandırmalar, kömür içerikli istifin Alt Miyosen yaşında olduğunu göstermiştir (Özkul vd. 2015b,

Helvacı vd. 2017, Özkul vd. 2022). Seyitömer, Değirmisaz ve Çamalan sahaları için doğrudan böyle bir radyometrik yaşlandırma söz konusu olmamakla birlikte Seyitömer sahası yakın güneyinde Örenköy (Kütahya), Emet (Bahatlar) ve Kütahya dolaylarındaki volkanitlerden yapılan radyometrik yaşlandırmalar da bölgedeki volkanizmanın Erken Miyosen döneminde etkin olduğunu göstermiştir (Özkul vd. 2015b, Özkul vd. 2021, 2022). Değirmisaz sahası da Tunçbilek yakın güneyinde bulunup (Şekil 2) yapılan radyometrik yaşlandırmaların bu saha için de kabul edilebileceğini göstermektedir. Böylece denebilir ki, Kütahya ili batısındaki bu dört saha, Erken Miyosen'de çökel depolamaya başlayan sahalardan olmuştur. Fayların, çökel istifleri kesmiş ve deforme etmiş olması, bu depolanma alanlarındaki derinleşmenin daha sonraki bir zaman dilimine karşılık geldiğini göstermektedir. Nebert (1962) bunun Üst Pliyosen ya da Pliyo-Kuvaterner döneminde gerçekleşmiş olabileceğini belirtmiştir.

Bunlardan başka, Nebert (1962), özellikle Çamalan sahası istifi ile Tunçbilek sahasındaki istifin alt serisinin tabaka kalınlıklarına kadar benzeştiğini, dolayısıyla özdeş olduğunu belirtmiştir. Ayrıca aynı yaşta olmaları ve özdeş sıkışma (yaklaşık K-G yönlü) deformasyonlarını yansıtmaları nedeniyle de Tavşanlı batısında bugün için bağımsız havzalar gibi görünen tüm sahalardan başlangıçta bütün olduklarını ve sonradan parçalandıklarını belirtmiştir. Sahaların birbirlerine olan fiziksel yakınlığı nedeniyle durum değerlendirildiğinde, stratigrafik veriler bu durumu destekler gibi görünse de (Şekil 7), kömürlerin kimyasal özellikleri açısından aynı şeyi söylemek çok mümkün değildir (Çizelge 1).

5. Tartışma ve Sonuçlar

Havzaların oluşum yaşları Erken Miyosen olup, Değirmisaz sahası hariç benzer tektonik unsurlar barındırmaktadırlar. Dolayısıyla Seyitömer, Tunçbilek ve Çamalan sahalalarının aynı tektonik rejim ürünü oldukları anlaşılmaktadır.



Şekil 7. Seyitömer – Tunçbilek – Değirmisaz – Çamalan sahalarının genelleştirilmiş stratigrafik kolon kesitleri (Nebert 1960, Nebert 1962, Çelik 1999, Şengüler 1999, Yağmurlu vd. 2004, Ersoy ve Helvacı 2016, Akkiraz vd. 2012, Özburan 2018'den revize edilerek oluşturulmuştur. Kesitler ölçeksizdir)

Çizelge 1. Araştırmaya konu sahalardaki kömürlerin temel jeokimyasal özellikleri

	Seyitömer (Sırören)	Değirmisaz	Tunçbilek (Ömerler)	Çamalan (Alabarda)
Kalori (kcal/kg)	1843-2107	4312-4503	3615-3850	5869
Nem (%)	28,28	4,12	14,96	11
Kül (%)	37,38	38,13	26,92	9,41
Kükürt (%)	0,82	4,47	2,63	2,08
Kaynak	Tuncalı vd. 2002		MTA. 2010	

Kütahya batısındaki bu havzaların jeolojik haritalarına bakıldığında, havzaları çevreleyen kayaçların az bir kısmının Afyon Zonu olmak üzere, çoğunlukla Tavşanlı Zonu kayaçları olduğu görülmektedir. Yöredeki faylar, diskordan olarak

bu temel kayaları üzerinde depolanmış çökelleri kesmiş ve deforme etmiştir. Dolayısıyla fayların yaşı görece daha gençtir.

İnceleme sahaları ve yakın çevresinde, Eosen ve Miyosen yaşlı volkanik ve plütonik kayalar (Şekil 2, Eğrigöz Plütonu, Orhaneli Plütonu, Gürgenyayla Plütonu, Oklukdağı Volkanitleri, Karaköy Volkanitleri, Örenköy Volkanitleri, Bahatlar Volkanitleri vb.) yüzeylemekte olup bu yönüyle kömürleşme açısından yüksek ısı akısı sağlayabilecek kayalar söz konusudur. Bu tür kayaların rank değerlerine olan pozitif etkilerinin özellikle basınç ve tektonizmaya kıyasla daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Ünal 2010). Nebert (1962) de çalışmasında, gerek Soma, gerek Tunçbilek sahalarında tektonik etkinin bulunmasına rağmen linyit düzeyinde kaldıklarını, buna karşın Çamalan sahasındaki kömürleşmenin daha üst düzeyde olduğunu, yani tektonizmanın etkisi ile kömürleşme derecesinin artmadığını belirtmiş ve derinlerdeki bir magmatik kütleyle bağlamıştır. Ne var ki, incelenen sahalardaki kömürlerin kalorifik değerleri (Çizelge 1) ve yakınlarındaki bu tür kayalar birlikte irdelendiğinde doğrudan böyle bir ilişkinin kurulmadığı gözlenmektedir. Örneğin yöredeki en yüksek kalori değerine sahip Çamalan sahası kömürlerinin, Değirmisaz ve Tunçbilek kömürlerine kıyasla yüksek oranda ısı akı etkisi oluşturabilecek kayalara en uzak mesafede olduğu görülmektedir. Gerek maruz kaldığı statik yük (litostatik basınç), gerek zamansal (Alt Miyosen yaşlı kömürler) birliktelik, yani kömürleşme için geçen süre ve gerekse yüksek ısı akısına maruziyet açısından durum değerlendirildiğinde Çamalan sahasında kömürleşmeye en fazla pozitif etkinin tektonik unsurlar nedeniyle gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmektedir. Yani, Çamalan sahasında havzanın tamamının faylarla çevrili olması (Şekil 5) saha kömürlerinin kalori değerlerinin yükselmesinde en büyük faktör gibi görünmektedir. Bunu destekleyen bir veri Yağmurlu vd. (2011)'nin Sivas dolaylarında yaptıkları bir çalışmada elde edilmiştir. Aynı saha içerisinde tespit ettikleri büyüme fayları aralarından örnekledikleri kömürlerin kalori değerlerinin, sahanın diğer kesimlerindeki kömür kalori değerlerine kıyasla daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Dolayısıyla, çalışma alanındaki

kömürlerin sahip oldukları yüksek kalori değerlerine etki eden önemli faktörlerden birinin, hem havzayı oluşturan fayların, hem de sonrasında derinleştiren pek çok büyüme fayının varlığı gibi görünmektedir. Ayrıca yapılan araştırmalar, Batı Anadolu genelinde ısı kaynağı derinliklerinin 10-18km arasındaki derinliklere (Akçığ 1988, Gürer vd. 2001, Dolmaz vd. 2005, Pamukçu ve Yurdakul 2008, Pamukçu vd. 2019, Bilim vd. 2016), meydana gelen deprem odak derinliklerinin %88,4 ünün de ilk 10km derinliklere karşılık geldiğini (Gönenç 2021) göstermektedir. Dolayısıyla inceleme alanı içerisinde ve yakınlarında diri fayların, jeotermal sistemlerin ve ısı kaynaklarının yüzeye yakın bulunduğu bölge genelinde ısı akısı etkisinin göz ardı edilebilmesi de mümkün değildir. Bu yönüyle yörede kömürleşmeye etkiyen unsurların hem tektonik unsurlar, hem de ısı akısı olduğunu söylemek de mümkün görünmektedir. Ancak herhangi bir ısı kaynağının etki alanı düşünüldüğünde bölgesel (daha geniş bir alan) bir etkinin söz konusu olacağı muhakkaktır. Oysa havza bazında bakıldığında, yani lokal yaklaşımla, havza içerisinde kalorifik değerlerin farklılıklar gösteriyor olması, bunun yanında faylara yakın noktalarda kalorifik değerlerin yükselmesi, kömürleşmede tektonizma etkisinin ısı akısı etkisine kıyasla nispeten baskın olduğunu göstermektedir. Ayrıca, havzaların içerdiği kömürler, temel jeokimyasal nitelikleri bakımından kıyaslandıklarında (kalori, nem, kül, kükürt) özellikle nem ve kül oranları açısından doğrudan korele edilebilir nitelikte olmadıkları görülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın bir bölümü Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından 2015/42 numaralı araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir. Yazar, desteklerinden dolayı proje onayında katkısı bulunanlara, makalenin olgunlaşmasına katkı koyan hakem ve editörlere, Değirmisaz ve Çamalan sahasındaki gözlemlerin bir bölümünde beraber yol aldığı öğrencilerinden Yük. Müh. Ayşe Akçay'a ve acısı henüz taze olan Ahmet Bahadır Balkış'a (rahmet, minnet ve özlemle anarak), teşekkür eder.

6. Kaynaklar

- Akçay, A. ve Özbüran, M., 2018. Değirmisaz Havzası'nın (Tavşanlı/Kütahya) Neotektonik İncelemesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, **22**, 2, 1035-1044.
- Akçığ, Z., 1988. Batı Anadolu'nun yapısal sorunlarının gravite verileri ile irdelenmesi. Türkiye Jeoloji Bülteni, **31**, 63-70.
- Akkiraz, M.S., Akgün, F., Utescher, T., Wilde, V., Bruch, A.A., Mosbrugger, V. and Üçbaş, S.D. 2012. Palaeoflora and Climate of Lignite-bearing Lower–Middle Miocene Sediments in the Seyitömer and Tunçbilek Sub-basins, Kütahya Province, Northwest Turkey. Turkish Journal of Earth Sciences, **21**, 213-235.
- Altunkaynak, S., Sunal, G., Aldanmaz, E., Genç, C.S., Dilek, Y., Furnes, H., Foland, K.E., Yang, J. and Yıldız, M., 2012. Eocene granitic magmatism in NW Anatolia (Turkey) revisited: new implications from comparative zircon SHRIMP U-Pb and 40Ar-39Ar geochronology and isotope geochemistry on magma genesis and emplacement. Lithos, **155**, 289-309.
- Arni, P., 1942. Tavşanlı linyit havzası. Yayınlanmamış MTA. Raporu, Ankara.
- Baş, H., 1986. Domaniç-Tavşanlı-Gediz-Kütahya yörelerinin Tersiyer jeolojisi. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, **27**, 11-18.
- Bilim, F., Akay, T., Aydemir, A. and Koşaroğlu, S., 2016. Curie point depth, heat-flow and radiogenic heat production deduced from the spectral analysis of the aeromagnetic data for geothermal investigation on the Menderes massif and the Aegean region, western Turkey. Geothermics, **60**, 44-57.
- Çelik, Y., 1999. Domaniç (Kütahya) Neojen havzasının sedimentolojisi ve kömür potansiyeli. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 186s.
- Çelik, Y. ve Kerey, İ.E., 1999. Domaniç Neojen havzası kömür içerikli çökellerin litofasiyesleri ve depolanma ortamları. 52. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiriler kitabı, T.M.M.O.B., Jeoloji Mühendisleri Odası, 318-325, Ankara, 10-12 Mayıs.
- Çelik, Y. and Karayiğit, A.I., 2004a. Geological setting and quality of the lignite seams in the Seyitömer Basin, Kutahya, Turkey. Geologica Belgica, **7**, 3-4, 259-265.
- Çelik, Y. and Karayiğit, A.I., 2004b. Chemical properties and petrographic composition of the lacustrine Seyitömer lignites (Miocene), Kutahya, Turkey. Energy Sources, **26**, 339-352.
- Çelik, Y., Karayiğit, A.I., Oskay, R.G., Kayseri-Özer, M.S., Christanis, K., Hower, J.C. and Querol, X., 2021. A multidisciplinary study and palaeoenvironmental interpretation of middle Miocene Keles lignite (Harmancık Basin, NW Turkey), with emphasis on syngenetic zeolite formation. International Journal of Coal Geology, **237**, 3, 1-33 103691, doi:10.1016/j.coal.2021.103691.
- Çoban, H., Karacık, Z. and Ece, Ö.I., 2012. Source contamination and tectonomagmatic signals of overlapping Early to Middle Miocene orogenic magmas associated with shallow continental subduction and asthenospheric mantle flows in Western Anatolia: a record from Simav (Kütahya) region. Lithos, **140–141**, 119–141.
- Dolmaz, M.N., Hisarlı, Z.M., Ustaömer, T. and Orbay, N., 2005. Curie point depths based on spectrum analysis of aeromagnetic data, West Anatolian extensional province Turkey. Pure and Applied Geophysics, **162**, 3, 571-590.
- Elçi, D. ve Altay, T., 2020. Kale havzasındaki (Denizli, GB-Türkiye) kömür içeren Mortuma formasyonunun mineralojik ve jeokimyasal özellikleri. AKU J. Sci. Eng. **20**, 065801, 1085-1095.
- Ercan, T., Dinçel, A., Günay, B. ve Türkecan, A., 1978. Uşak yöresindeki Neojen havzalarının jeolojisi. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, **21**, 2, 97-106.
- Ersoy, E.Y. and Helvacı, C., 2016. Geochemistry and petrology of the lower Miocene bimodal volcanic units in the Tunçbilek-Domaniç basin, western Anatolia. Int. Geol. Rev., **58**, 10, 1234-1252.
- Ersoy, E.Y., Helvacı, C. and Palmer, M.R., 2012. Petrogenesis of the Neogene volcanic units in the NE-SW-trending basins in western Anatolia. Turkey. Contrib. Mineral. Petrol., **163**, 379-401.

- Gökmen, V., Memikoğlu, O., Dağlı, M., Öz, D. ve Tuncalı, E., 1993. Türkiye Linyit Envanteri. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara.
- Gönenç, T., 2021. TOPEX V28.1 gravite verilerinin denizler hariç ana kara genelinde kullanılabilirliği; Batı Anadolu örneği. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, **27**, 6, 766-774.
- Gülen, J., Toprak, S., Pişkin, S., 2012. Batı Türkiye kömürlerine ait bazı karakteristik özellikler. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, **2**, 1, 27-33.
- Gün, H., Akdeniz, N. ve Günay, E., 1979. Gediz ve Emet güneyi Neojen havzalarının jeolojisi ve yaş sorunları. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, **8**, 3-13.
- Gündoğdu, E., Özden, S. ve Güngör, T., 2015. Simav (Kütahya) ve yakın civarının Geç Senozoyik yaşlı jeodinamik evrimi. Türkiye Jeoloji Bülteni, **58**, 3, 23-38.
- Gürer, A., Gürer, Ö.F., Pinçe, A. and İlkışık, O., 2001. conductivity structure along the Gediz Graben, West Anatolia, Turkey: Tectonic implications. International Geology Review, **43**, 12, 1129- 1144.
- Gürer, Ö.F., 2022. A new look at the origin of N-S trending young basins of western Anatolia. Bulletin of The Mineral Research and Exploration, Inpress.
- Hasözbeke, A., Akay, E., Erdoğan, B., Satır, M. and Siebel, W., 2010. Early Miocene granite formation by detachment tectonics or not? A case study from the northern Menderes Massif (Western Turkey). Journal of Geodynamics, **50**, 2, 67–80.
- Helvacı, C., İnci, U., Yağmurlu, F. ve Yılmaz, H., 1987. Batı Anadolu'nun Neojen stratigrafisi ve ekonomik potansiyeli. Isparta Mühendislik Fakültesi Dergisi, Jeoloji, **3**, 31-45.
- Helvacı, C., Ersoy, E.Y. and Billor, Z., 2017. Stratigraphy and Ar/Ar geochronology of the Miocene lignite-bearing Tunçbilek-Domaniç basin, western Anatolia. Int. J. Earth Sci., **106**, 1797-1814.
- İlter, Ö., 2004. Batı Anadolu linyit yataklarının genel karakteristikleri. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 114s.
- İnaner, H. and Nakoman, E., 1993. Lignite deposits of the western Turkey. Bulletin of the Geological Society of Greece, **28**, 2, 493-505.
- İnci, U., 1983. Demirci (Manisa) ve Burhaniye (Balıkesir) çevresinin jeolojisi ve bitümlü şeyl olanakları. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 184s.
- Karayiğit, A.I. and Whateley, M.K.G., 1997. Properties of a lacustrine subbituminous (k1) seam, with special reference to the contact metamorphism, Soma-Turkey. International Journal of Coal Geology, **34**, 131-155.
- Karayiğit, A.I. and Çelik, Y., 2003. Mineral matter and trace elements in the Miocene coals of the Tunçbilek-Domaniç Basin, Kütahya, Turkey. Energy Sources, **25**, 339-357.
- Köksoy, M., 1985, Yakıtlar jeolojisi. H.Ü. Yayınları A54, Ankara, 208s.
- KİÇDR, 2011. Kütahya il çevre durum raporu. T.C. Kütahya Valiliği Çevre Ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Kütahya.
- Lebküchner, R.F., 1959. Seyitömer/Kütahya Neojen sahasında jeoloji ve linyit yatakları ile ilgili olarak yapılan etütler hakkında rapor. MTA. Raporu, Rapor No: 2985 (Yayımlanmamış).
- MTA., 2002. Türkiye 1/500,000 ölçekli Jeoloji Haritası. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- MTA., 2010. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Türkiye Linyit Envanteri. Envanter Serisi-202, 371s., Ankara.
- Nebert, K., 1958. Tavşanlı'nın batı ve güneybatısındaki linyit zuhurları. MTA. Raporu, Rapor No: 2986 (Yayımlanmamış).
- Nebert, K., 1960. Tavşanlı batı ve kuzeyindeki linyit ihtiva eden Neojen sahasının mukayeseli stratigrafisi ve tektoniği. MTA. Dergisi, **54**, 7-35.
- Nebert, K., 1962. Serpantin kitleleri arasına sıkışmış bir Neojen bloğuna misal olmak üzere Alabarda (Tavşanlı) linyit bölgesi. MTA. Dergisi, **58**, 31-37.

- Özburan, M. 2009. Kütahya ve çevresinin neotektonik incelemesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 209s.
- Özburan, M. ve Gürer, Ö.F., 2009. Kütahya ve çevresinin neotektonik özellikleri. ATAG13 Bildiri Özleri Kitabı, s40.
- Özburan, M. and Gürer, Ö.F., 2012. Late Cenozoic polyphase deformation and basin development, Kütahya region, western Turkey. *International Geology Review*, **54**, 12, 1401-1418.
- Özburan, M., 2018. Değirmisaz (Tavşanlı-Kütahya) dolayının neotektonik incelemesi. Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, Proje No: 2015/42.
- Özkul, C., Çiftçi, E., Köprübaşı, N., Tokel, S. and Savaş, M., 2015a. Geogenic arsenic anomalies in soils and stream waters of Neogene Emet basin (Kütahya-Western Turkey). *Environ Earth Sci*, **73**, 6117–6130.
- Özkul, C., Temizel, İ., Özburan, M., Arslan, M. ve Kibici, Y., 2015b. Kütahya çevresindeki (Batı Anadolu) Miyosen volkanitlerinin petrokimyası, K-Ar jeokronolojisi, Sr-Nd-Pb-O izotop jeokimyası ve jeodinamik gelişimi. TÜBİTAK, Proje No: 113Y069.
- Özkul, C., Çiftçi, E., Tokel, S. and Savaş, M., 2017. Boron as an exploration tool for terrestrial borate deposits: A soil geochemical study in Neogene Emet-Hisarçik basin where the world largest borate deposits occur (Kutahya-western Turkey). *Journal of Geochemical Exploration*, **173**, 31-51.
- Özkul, C., Acar, R.U., Demirbilek, M., 2021. Bahatlar volkanitlerinin (Emet-Kütahya) petrografisi ve jeokimyası. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, **27**, 6, 744-755.
- Özkul, C., Temizel, İ., Özburan, M., Arslan, M. and Kibici, Y., 2022. Geochronology and geochemistry of the Miocene volcanics from the Kütahya area: Constraints for post-collisional magmatism in western Anatolia. Turkey. *Journal of African Earth Sciences*, **195**, doi: 10.1016/j.jafrearsci.2022.104679.
- Pamukçu, O. and Yurdakul, A., 2008. Isostatic compensation in western Anatolia with estimate of the effective elastic thickness. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **17**, 3, 545-557.
- Pamukçu, O., Gönenç, T., Çirmik, A., Pamukçu, Ç. and Ertürk, N., 2019. The Geothermal Potential of Büyük Menderes Graben Obtained by Combined 2.5-D Normalized Full Gradient Results. *Pure and Applied Geophysics*, **176**, 11, 5003-5026.
- Romberg, H., 1936a. Tavşanlı kömür havzasının etüdü hakkında rapor. Yayınlanmamış MTA. Raporu, Ankara.
- Romberg, H., 1936b. Sümer imtiyaz sahasındaki maden ocağı etüdüne ait rapor. Yayınlanmamış MTA. Raporu, Ankara.
- Seyitoğlu, G., Anderson, D., Nowell, G. and Scott, B.C., 1997. The evolution from Miocene potassic to Quaternary sodic magmatism in western Turkey: implications for enrichment processes in the lithospheric mantle. *Journal of Volc. Geothermal Research*, **76**, 127–147.
- Şengüler, İ., 1999. Seyitömer (Kütahya) yöresi petrolü şeyllerinin ekonomik kullanım olanaklarının araştırılması. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 190s.
- Şengüler, İ., 2010. Lignite explorations in Turkey: new projects and new reserves. 27th Annual International Pittsburgh Coal Conference, October 2010, İstanbul, Turkey.
- Tuncalı, E., Çiftçi, B., Yavuz, N., Toprak, S., Köker, A., Gencer, Z., Ayçık, H., Şahin, N., 2002. Türkiye Tersiyer kömürlerinin kimyasal ve teknolojik özellikleri. MTA, Ankara, 230-263.
- Usta, K., 2013. Alpu – Eskişehir linyitlerinin jeolojisi, palinolojisi, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve benzer linyit havzaları ile karşılaştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 228s.
- Ünal, G., 2010. Kömür jeolojisi. MTA Eğitim Serisi no 41, Ankara, 556s.
- Yağmurlu, F., 1986. Depositional environment and coal petrology of Çıtak (Akhisar) lignite deposits, West Turkey. *International Journal of Coal Geology*, **6**, 127-137.
- Yağmurlu, F., İnaner, H., Nakoman, E. and İnci, U., 2004. Age, tectonic setting and quality distribution of the

Neogene lignite deposits of Western Anatolia.
Geologica Belgica, **7**, 3-4, 251-258.

Yağmurlu, F., Şentürk, M., Toker, E., 2011. Büyüme faylarının kömür dağılımı, kalınlığı ve kalitesi üzerine etkisi: Etyemez kömür yatağı (Kangal-Sivas), Orta Anadolu. 64. Türkiye Jeoloji Kurultayı, s95.

Dynamic and Buckling Analysis of the Laminated Composite Curved Plate Frame Structures

Oguzhan DAS^{1,2*}, Hasan OZTURK³, Can GONENLI⁴

¹ National Defence University, Air NCO Vocational School, Department of Aeronautics Sciences, Izmir, Türkiye.

² Dokuz Eylül University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Izmir, Türkiye.

³ Dokuz Eylül University, Department of Mechanical Engineering, Izmir, Türkiye.

⁴ Ege University, Ege Vocational School, Department of Machine Construction and Drawing, Izmir, Türkiye.

*Corresponding Author e-mail^{1,2}: odas@msu.edu.tr

e-mail³: hasan.ozturk@deu.edu.tr

e-mail⁴: can.gonenli@ege.edu.tr

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7623-9278>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8308-8428>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9163-1569>

Geliş Tarihi: 10.02.2022

Kabul Tarihi: 12.01.2023

Abstract

Keywords

Dynamic Stability;
Vibration; Buckling;
Composite Structures;
Finite Element
Analysis; Curved Plate
Frames

This study presents the dynamic and buckling analysis of the laminated composite thin arch plate frame structures employing Classical Plate Theory with Finite Element Analysis. For this purpose, the effects of the radius of curvature, aspect ratio, and stacking order of such structures on the first ten natural frequencies, mode shapes, critical buckling load, and the first unstable regions are investigated. Besides, the two-bay curved plate frame structure is investigated. In order to perform dynamic and buckling analyses, a computer code is developed and executed via MATLAB. The results are compared and validated with those of ANSYS. It is concluded that the aspect ratio or the stacking order affects the dynamic characteristics of the curved plate frame structure considerably while the radius of curvature relatively has less impact on such dynamic properties of the structure.

Elyaflı Kompozit Eğri Plaka Çerçevelerin Dinamik ve Burkulma Analizi

Öz

Anahtar kelimeler

Dinamik Kararlılık;
Titreşim; Burkulma;
Kompozit Yapılar;
Sonlu Elemanlar
Analizi; Eğri Plaka
Çerçeveler

Bu çalışma, ince eğri elyafli kompozit plaka çerçeve yapıların dinamik ve burkulma analizlerini Klasik Plaka Teorisi ve Sonlu Elemanlar Analizi ile incelemektedir. Bu amaçla, yapının eğrilik yarıçapının, en-boy oranının ve elyaf düzeninin ilk on doğal frekans, mod şekilleri, kritik burkulma yükü ve birinci dinamik kararlılık bölgeleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, iki bölümlü yapı da ele alınmıştır. Dinamik ve burkulma analizleri MATLAB üzerinden bir bilgisayar kodu aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar aynı analizlerin ANSYS üzerinden gerçekleştirilmesi ile doğrulanmıştır. Sonuçlar olarak yapının en-boy oranının ve laminasyon düzeninin dinamik özellikleri büyük ölçüde etkilediği, eğrilik yarıçapının ise diğer parametrelere göre yapının dinamik özellikleri üzerinde daha az etki oluşturduğu görülmüştür.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Curved structures are widely used in the aerospace industry due to their effectiveness and existence in aero-frames. Additionally, composite materials are extensively considered in the aerospace industry to improve structural efficiency and lower the weight of the aero-structure. Evaluating the dynamic and buckling characteristics of such structures is

essential since vibration and critical loading conditions

may result in damage or complete failure. Researchers have been interested in investigating the dynamic and buckling properties of various structures for many years. Since it is impossible to mention all of these works, some studies of those are presented as follows. Marjanovic *et al.* (2017) used a dynamic

stiffness element based on the first-order shear deformation theory and higher-order shear deformation theory to perform free vibration analysis of composite plates. They investigated the effects of the boundary conditions and plate side on the thickness and orthotropy ratios on the low and high modes of vibration. Serdoun and Cherif (2016) investigated the free vibration analysis of composite thick rectangular plates using higher-order shear deformation theory. (Chen *et al.* 2017) presented the free vibration analysis of composite truss core sandwich plates using third-order shear deformation theory and zig-zag theory. (Demir *et al.* 2017) investigated free vibration analysis of annular sector plates using conical shell equations, first-order shear deformation theory, discrete singular convolution, and differential quadrature. (Shankar and Mahato 2017) presented the vibration analysis of composite plates having delamination and/or damages using the finite element method. (Tornabene *et al.* 2018) investigated free vibration analysis of laminated plates and shells, considering two different approaches, differential quadrature, and integral quadrature. (Abulanour *et al.* 2018) studied the free vibration analysis of simply supported functionally graded plates using a new shear deformation theory that comprises the stretching effect. (Vidal *et al.* 2019) investigated the free vibration analysis of laminated composite plates by using a variable separation approach. (Thakur *et al.* 2020) employed an efficient C0 finite element modeling combined with higher-order non-polynomial shear deformation theory to investigate the natural frequencies and to perform a transient analysis of the laminated composite folded plates having different fiber angles, fold location, crack angle, lamination scheme, and boundary conditions. (Rezaiee-Pajand *et al.* 2020) performed free vibration analysis of functionally graded hybrid matrix/fiber nanocomposite conical shells employing the First-Order Shear Deformation Theory. They solved the Donell-type governing differential equations by using the Generalized Differential Quadrature Method. They investigated the effects of the boundary condition, material, and geometric properties on the dimensionless frequency of the nanocomposite conical shell. (Fang

et al. 2020) examined the vibration and thermal buckling characteristics of rotating nonlocal functionally graded nanobeams by using Eringen's nonlocal elasticity theory (ENET) and Euler Bernoulli Beam Theory. They investigated the effects of the hub radius ratio, temperature difference, material gradient index, slenderness ratio, dimensionless angular velocity, and nonlocal parameters on the natural frequencies and critical temperatures that cause buckling of the rotating functionally graded nanobeams.

When a structure is subjected to a static load, it may face a critical phenomenon called buckling. There are lots of studies that dealt with the buckling of structures such as beams, plates, or frames. Some of those are mentioned as follows. (Bourada *et al.* 2016) studied buckling analysis of isotropic and ortho-tropic plates by introducing a novel four-variable refined plate theory. (Hao *et al.* 2017) investigated the buckling analysis of composite variable stiffness panels considering the Mindlin plate theory. (Chikh *et al.* 2017) presented a thermal buckling analysis of cross-ply laminated composite plates using a simplified higher-order shear deformation theory. (Zghal *et al.* 2018) studied the buckling behavior of functionally graded materials and nano-tubes reinforced composite flat and curved plates using a double-directors finite element shell model.

If a structure is subjected to dynamic loads, it is parametrically exciting. Therefore, dynamic instability may occur even if damping exists. This phenomenon occurs because of the amplitudes of the response that increase exponentially. Hence researchers addressed many studies about the dynamic stability of structures due to their significance. Some of these studies are presented as follows. (Fazilati 2017) performed the stability analysis of variable stiffness laminated composite plates that have delaminations by using the finite strip method. (Samukham *et al.* 2018) investigated dynamic stability analysis of variable angle tow composite with delamination placed around a cut-out under simply supported boundary conditions. They used the first-order shear deformation theory and finite element method to evaluate the governing equations of variable angle tow

composite structure. (Shafei *et al.* 2019) investigated the dynamic stability analysis of anisotropic composite materials using the iso-geometric analysis based on higher-order shear deformation theory.

In this study, dynamic analysis of laminated composite curved thin plate frames is investigated. Although there are many studies concerning the dynamic analysis of structures, to the best of the Authors' knowledge, there are no reported works that cover the dynamic properties of laminated composite curved frame structures in the literature. The effects of the radius of curvature, aspect ratio, and fiber orientation on the first ten natural frequencies and corresponding mode shapes, critical buckling loads, and the first unstable regions are investigated. For these purposes, the Classical Plate Theory is employed with the Finite Element Method.

2. Mathematical Expressions

Finite element analysis is performed to perform free vibration, buckling, and dynamic stability analyses of curved plate frames, shown in Fig. 1. Four node quadrilateral element shown in Fig. 2, is utilized to model the curved plate frame structures. Considering the Classical Plate Theory, Each node has five degrees of freedom (DOF), u , v , w , θ_x , and θ_y . Eq. (1) gives general displacement functions of a finite element as a summation of the nodal displacements (Petyt 2015).

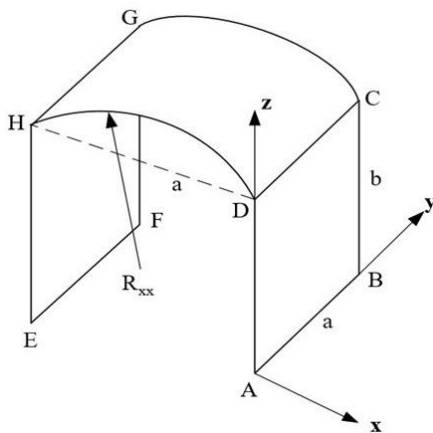


Figure 1. A curved plate frame structure

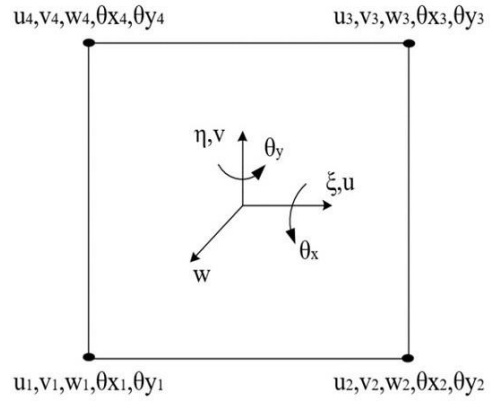


Figure 2. Four node quadrilateral element.

$$\begin{aligned} \{u\} &= \sum_{i=1}^4 N_{m_i} \{u_i\} \\ \{v\} &= \sum_{i=1}^4 N_{m_i} \{v_i\} \\ \begin{Bmatrix} w \\ \theta_x \\ \theta_y \end{Bmatrix} &= \sum_{i=1}^4 N_{b_i} \begin{Bmatrix} w_i \\ \theta_{x_i} \\ \theta_{y_i} \end{Bmatrix}, i = 1, \dots, 4 \end{aligned} \tag{1}$$

$$u(x, y, z) = u_0(x, y) - z\theta_y, \quad \theta_y = \frac{\partial w_0}{\partial x}$$

$$v(x, y, z) = v_0(x, y) - z\theta_x, \quad \theta_x = \frac{\partial w_0}{\partial y}$$

$$w(x, y, z) = w_0(x, y)$$

where N_m and N_b are the shape functions (Petyt 2015) for in-plane and out-of-plane displacements, respectively.

$$\begin{aligned} N_{m_i} &= \frac{1}{4} [(1 + \xi_j \xi)(1 + \eta_j \eta)] \\ N_{b_i} &= \frac{1}{8} \begin{bmatrix} (1 + \xi_i \xi)(1 + \eta_j \eta)(2 + \xi_i \xi + \eta_j \eta - \xi^2 - \eta^2) \\ b(1 + \xi_i \xi)(\eta_j + \eta)(\eta^2 - 1) \\ -a(\xi_j + \xi)(\xi^2 - 1)(1 + \eta_j \eta) \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{2}$$

$$i, j = 1, \dots, 4$$

where a , b , ξ , and η are the length, width, and natural coordinates of the four-node quadrilateral element. Eq.(3) gives the strain energy of the finite element U_e (Petyt 2015).

$$U_e = \frac{1}{2} \int_V \{\sigma\}_k^T \{\epsilon\} dV \tag{3}$$

where $\{\sigma\}^T$ denotes the stress components matrix of the k^{th} layer and $\{\epsilon\}$ is the strain matrix.

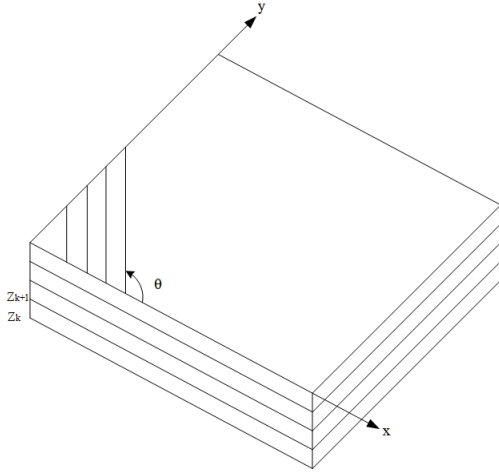


Figure 3. Laminated composite material

For a laminated composite structure, shown in Fig. 3, the constitutive relation between the stress tensor matrix and the material modulus matrix $[Q]_k$ is given as

$$\{\sigma\}_k^T = [Q]_k \{\epsilon\} \quad (4)$$

or

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix}^k = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{16} \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{26} \\ Q_{16} & Q_{26} & Q_{66} \end{bmatrix}^k \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix}^k \quad (5)$$

where

$$\begin{aligned} Q_{11} &= q_{11}c^4 + 2(q_{11} + 2q_{66})s^2c^2 + q_{22}s^4 \\ Q_{12} &= (q_{11} + q_{22} - 4q_{66})s^2c^2 + q_{12}(s^4 + c^4) \\ Q_{22} &= q_{11}s^4 + 2(q_{11} + 2q_{66})s^2c^2 + q_{22}c^4 \\ Q_{16} &= (q_{11} - q_{12} - 2q_{66})sc^3 \\ &\quad + (q_{12} - q_{22} + 2q_{66})s^3c \\ Q_{26} &= (q_{11} - q_{12} - 2q_{66})s^3c \\ &\quad + (q_{12} - q_{22} + 2q_{66})sc^3 \\ Q_{66} &= (q_{11} + q_{12} - 2q_{12} - 2q_{66})s^2c^2 + q_{66}(s^4 \\ &\quad + c^4) \end{aligned} \quad (6)$$

where c and s are $\cos\theta$ and $\sin\theta$ in which θ stands for the fiber angle. The material stiffness components q_{ij} ($i, j=1, 2, 6$) are calculated as

$$\begin{aligned} q_{11} &= \frac{E_x}{1 - \nu_{xy}\nu_{yx}} \\ q_{12} &= \frac{\nu_{xy}E_x}{1 - \nu_{xy}\nu_{yx}} \\ q_{22} &= \frac{E_y}{1 - \nu_{xy}\nu_{yx}} \\ q_{66} &= G_{xy} \end{aligned} \quad (7)$$

where E_x and E_y are the modulus of elasticity in x - and y - direction. G_{xy} is the shear modulus with respect to x -, y - direction. ν_{xy} and ν_{yx} represent the strain in x - and y - direction due to the unit strain in y - and x - direction, respectively (Petyt 2015) Substituting Eqs. (1) and (4) into Eq.(3) gives

$$U_e = \frac{1}{2} \int_A \{\epsilon\}^T \mathbf{D}_m \{\epsilon\} dA \quad (8)$$

where $\{\epsilon\}$ denotes the strain components as,

$$\{\epsilon\} = \begin{pmatrix} \frac{\delta u}{\delta \epsilon} \\ \frac{\delta v}{\delta \eta} \\ \frac{\delta u}{\delta \eta} + \frac{\delta v}{\delta \epsilon} \\ \frac{\delta^2 w}{\delta \epsilon^2} \\ \frac{\delta^2 w}{\delta \eta^2} \\ \frac{\delta^2 w}{\delta \eta \delta \epsilon} \end{pmatrix} \quad (9)$$

and \mathbf{D}_m is the material stiffness matrix given as,

$$\mathbf{D}_m = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{C} \end{bmatrix} \quad (10)$$

where \mathbf{A} , \mathbf{B} , and \mathbf{C} are the longitudinal, bending-longitudinal coupled, and bending stiffness matrices, which are

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \sum_{k=1}^{NL} [Q]_k (z_k - z_{k-1}) \\ \mathbf{B} &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{NL} [Q]_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) \end{aligned} \quad (11)$$

$$C = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^{NL} [Q]_k (z_k^3 - z_{k-1}^3)$$

where NL is the number of layer and z_k is the thickness of the k^{th} layer. The strain energy can be written in matrix form as

$$U_e = \{q_e\}^T \mathbf{k}_e \{q_e\} \tag{12}$$

where $\{q_e\}$ is,

$$\{q_e\} = \sum_{i=1}^4 [u_i \ v_i \ w_i \ \theta_{x_i} \ \theta_{y_i}] \tag{13}$$

and \mathbf{k}_e is the element stiffness matrix (Petyt 2015). The kinetic energy of the finite element is

$$T_e = \frac{1}{2} \rho h \int_A (\dot{u}^2 + \dot{v}^2 + \dot{w}^2) dA \tag{14}$$

where ρ is the density of the material and h denotes the thickness of the finite element. The kinetic energy equation can be written in matrix form as

$$T_e = \{q_e\}^T \mathbf{m}_e \{q_e\} \tag{15}$$

where \mathbf{m}_e is the element mass matrix (Petyt 2015).

If a structure is subjected to a load as shown in Fig. 4(a), the phenomenon called buckling may occur. In this study, the distributed loading condition is assumed as a point loading condition as shown in Fig. 4(b) The work done by that load can be evaluated as

$$V_e = \frac{1}{2} \int_A \left(P_x \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + 2P_{xy} \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y} + P_y \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right) dA \tag{16}$$

where P_x , P_{xy} , and P_y represent the applied compressive and shear loads regarding the x- and y-axis of the transformed coordinate system of ABCD and EFGH plates.

Since the equivalent point load is applied along the x-direction of the transformed coordinate system of the ABCD and EFGH plates, only P_x is taken into account. Therefore Eq.(16) becomes

$$V_e = \frac{1}{2} \int_A P_x \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 dA \tag{17}$$

Eq. (17) can be written regarding Eq.(2) as

$$V_e = \frac{1}{2} \int \int \{q_e\}^T [B_G]^T P_x [B_G] \{q_e\} d\xi d\eta \tag{18}$$

where

$$B_G = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0_{1 \times 3} \\ 0 & 0 & 0_{1 \times 3} \\ 0_{3 \times 1} & 0_{3 \times 1} & \frac{\partial N_b}{\partial x} \quad 0_{3 \times 3} \end{bmatrix} \tag{19}$$

The work done by the point load can be written in matrix form as (Dey and Singha 2006)

$$V_e = \{q_e\}^T \mathbf{k}_{ge} \{q_e\} \tag{20}$$

Substituting Eq.(19) into Eq.(17) gives \mathbf{k}_{ge} as

$$\mathbf{k}_{ge} = [B_G]^T P_x [B_G] \tag{21}$$

where P_x is the equivalent point load, which is assumed as

$$P_x = Wab \tag{22}$$

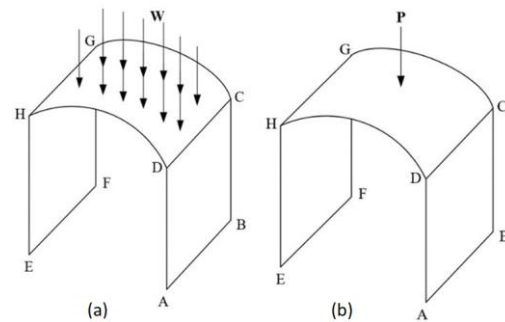


Figure 4. (a) The distributed loading condition and (b) the equivalent point loading condition of single-bay laminated composite curved plate frame structure.

Both the curvature and the frame geometry of the structure, shown in Fig. 1, are modeled by flat finite elements shown in Fig. 2. Hence the local coordinates of each element matrix should be transformed when necessary to satisfy all degrees of freedom (DOF) of the structure. Hence, to obtain the curvature and frame geometry, each element matrix is transformed as

$$\begin{aligned}
 k_{et} &= T^T k_e T \\
 m_{et} &= T^T m_e T \\
 k_{get} &= T^T k_{ge} T
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

where k_{et} , m_{et} , and k_{get} are the transformed element stiffness, mass, and geometry matrices, respectively. T is the transformation matrix, which is given as

$$T = \begin{bmatrix} \cos\beta & 0 & \sin\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos\beta & 0 & \sin\beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sin\beta & 0 & \cos\beta \end{bmatrix}
 \tag{24}$$

where β is the rotation angle around y-axis, as shown in Fig.5.

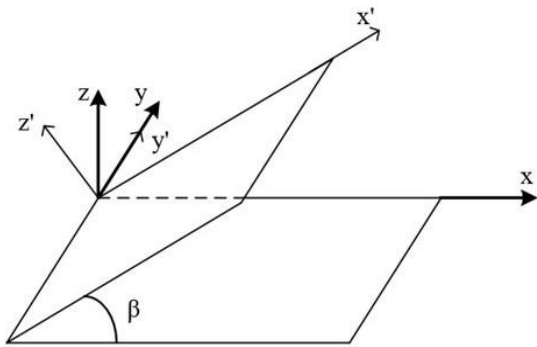


Figure 5. Transformation of local coordinates.

It is seen from Eq.(20) that the transformation matrix requires 6-DOF while there are 5-DOF according to the displacement functions given in Eq.(1). Therefore the drilling effect (θ_z) has to be considered. However, according to the displacement functions of the Classical Plate Theory, given in Eq.(1), it is seen that the drilling effect is neglected. Hence, θ_z is added for each node to obtain a suitable 6-DOF finite element. During the addition process, it is considered that the corresponding non-diagonal terms are set to zero whereas the diagonal terms of θ_z are set to be 1000 times smaller than the minimum value of the corresponding element matrix.

Structural dynamic loadings may cause dynamic instability by means of parametric resonance.

Hence, it is significant to find the unstable and stable regions of structures. Dynamic instability problem can be solved as an eigenvalue problem. The equivalent loading case shown in Fig. 4(b), can be considered as a periodic load, $P(t)$. Such a periodic load can be formulated in terms of the periodic axial compressive load as $P(t) = P + P_t \cos\lambda t$, where λ is the excitation frequency, P and P_t denote the static and time-dependent periodic compressive load, respectively. The static and time-dependent periodic compressive load components can be written by means of the fraction of the static critical buckling load, (P_{cr}) as

$$\begin{aligned}
 P(t) &= \alpha P_{cr} + \beta P_{cr} \cos\lambda t \\
 \alpha &= \frac{P}{P_{cr}} \\
 \beta &= \frac{P_t}{P_{cr}}
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

where α is the static load factor and β is the dynamic load factor. The dynamic response of the structure can be written in terms of Lagrange's equation of motion in matrix form as

$$M\ddot{q} + Kq - P(t)K_g q = 0
 \tag{26}$$

Substituting Eq.(25) into Eq.(26) gives the equation of motion as (Bolotin, 1964)

$$M\ddot{q} + (K - P_{cr}(\alpha + \beta \cos\lambda t)K_g)q = 0
 \tag{27}$$

Performing a periodic solution considering the period as $2T = \pi/\lambda$ provides practical significance since the width of the first unstable regions is generally larger than those of the period T , according to Bolotin (1964). Therefore, the eigenvalue problem of the dynamic stability analysis considering $2T$ period can be written as

$$\left[K - P_{cr}(\alpha \pm 0.5\beta)K_g - \frac{\lambda^2}{4}M \right] q = 0
 \tag{28}$$

The eigenvalue problem of dynamic stability analysis given in Eq.(28) can be formed into:

- (i) An eigenvalue problem of free vibration analysis if $\alpha = \beta = 0$ and $\omega = \lambda/2$, where ω is the natural frequency of the structure.

- (ii) An eigenvalue buckling problem or a static stability problem if $\alpha = 1$, $\beta = 0$, and $\lambda = 0$.
- (iii) An eigenvalue dynamic stability problem if all terms exist.

3. Numerical Results

This study presents the dynamic and buckling analysis of the laminated composite arch plate frame structures, shown in Fig. 1. The geometric and material properties of such structures are given in Table 1. The effects of the stacking order, the radius of curvature (R_{xx}), and aspect ratio (a/b) on the first ten natural frequency values, critical buckling loads, and the first unstable regions of the structure are investigated. Besides, the two-bay curved plate frame structure is examined. The analyses are performed under fixed from all ends boundary conditions. For simplicity, the stacking orders including the fiber angle of each layer are denoted as follows.

$$C1 = [(0^0)]_4, C2 = [(90^0/0^0)]_{2s}, C3 = [(0^0/90^0)]_{2s}$$

$$C4 = [0^0/45^0/-45^0/0^0], C5 = [0^0/60^0/-60^0/0^0]$$

The accuracy of the results is validated by performing a convergence analysis considering ANSYS results. Fig. 6 shows the convergence analysis results considering the 15x15, 20x20, 25x25, and 30x30 elements for the entire arch plate frame structure. It is seen that the structure was represented accurately for 30x30 elements. However, the accuracy changes for the sixth and seventh modes. It is concluded that the representation of the considered finite element may reduce for bending and torsional modes in which the maximum displacement occurs at the curved section of the structure (see Appendix A). However, such a reduction is not significant and increasing the element number may diminish the error rate. Tables 1 and 2 give the material properties and the convergence analysis results of the buckling analysis for laminated composite arch plate frame structure having C1 stacking order and $R_{xx} = 2a$ radius of curvature. Similar to the natural frequency results, the best accuracy is obtained for 30x30 elements. Hence, all analyses are performed by using 30x30 number of elements.

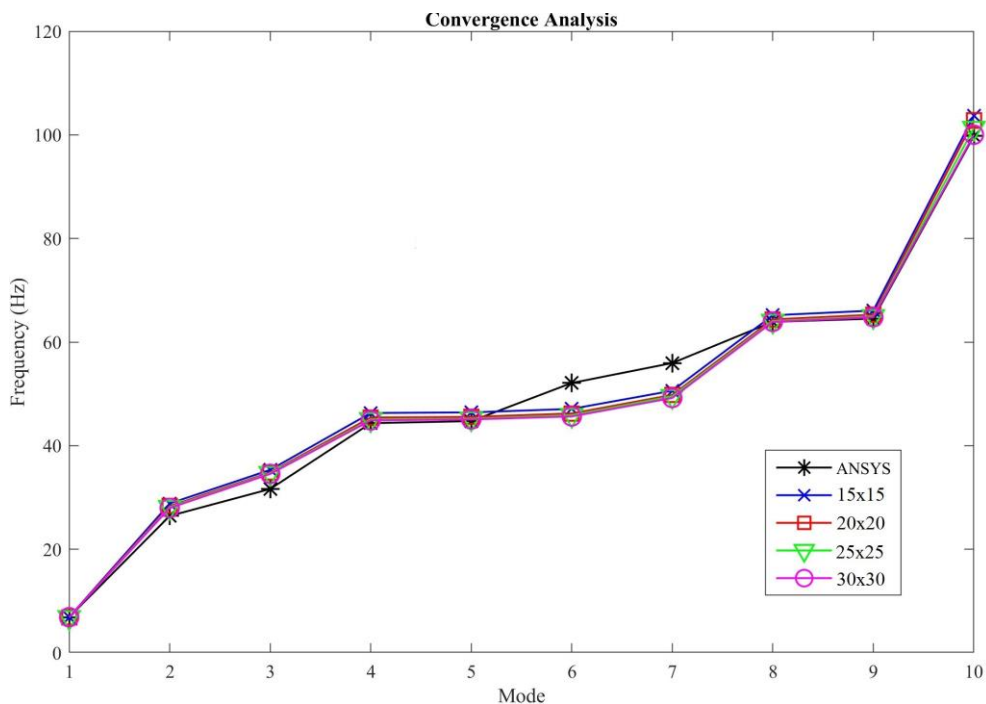


Figure 6. Free vibration convergence analysis results.

Table 1. Material and geometry properties of the laminated composite curved frame structures.

Property	Symbol	Quantity
Longitudinal Elasticity Modulus	E_x	45 GPa
Transverse Elasticity Modulus	E_y	12 GPa
Shear Modulus	G_{xy}	7.2 GPa
Density	ρ	2080 kg/m ³
Poisson Ratio	ν	0.33
Geometric Properties of the Structure		
Plate component length and width	a,b	1000 mm
Thickness	h	10 mm
Radius of Curvature	R_{xx}	2a

Table 2. Buckling convergence analysis results.

Element Number	Critical Buckling Load (N)	
	ANSYS	Present Study
15 x 15		55764
20 x 20		55724
25 x 25	55617 (15x15)	55662
30 x 30		55655

3.1. The effect of the stacking order

The effects of the stacking order on the first ten natural frequencies, critical buckling load, and the first unstable regions of the laminated composite arch plate frame structures are investigated. Five stacking orders, namely, C1, C2, C3, C4, and C5, are examined. The curvature of the structure is considered as $R_{xx}=2a$ and the aspect ratio is set as $a/b=1$. Table 3 gives the first ten natural frequency values of the laminated composite arch plate frame structure, having different stacking orders.

According to the results given in Table 3, the first ten natural frequencies are affected considerably by the stacking order. This is simply because of the difference in the stress components, Q_{ij} ($i,j=1,2,6$), of the material. Such a difference took place due to the change in stacking order. Another significant

outcome is the way the natural frequency values differ among the stacking orders.

Table 3. The first ten natural frequency values of the laminated composite arch plate frame structures having different stacking orders.

Natural Frequency (Hz)	C1	C2	C3	C4	C5
λ_1	6.880	4.114	6.558	6.640	6.589
λ_2	27.960	15.816	26.648	26.976	26.768
λ_3	34.545	23.735	33.512	34.168	33.882
λ_4	44.873	26.539	42.771	43.303	42.966
λ_5	45.060	31.209	43.410	44.047	43.705
λ_6	45.644	31.367	43.506	44.144	43.787
λ_7	49.210	37.784	47.285	48.028	47.645
λ_8	63.898	59.767	64.492	64.390	64.393
λ_9	64.798	67.517	65.289	65.225	65.208
λ_{10}	100.030	67.575	95.317	96.522	95.762

Figs. 7 and 8 show the laminated composite arch plate frame structure's first unstable regions having different stacking orders. As seen in Figs. 7 and 8, the unstable region differs as the stacking order of the laminated composite frame structure changes. The distance of the first unstable regions to the origin can be ordered from the closest to farthest as C2, C3, C5, C4, and C1, respectively. This is because even though the stacking orders are different, the fundamental natural frequency values and the critical buckling load of the structures having C1, C3, C4, and C5 fiber angles do not change remarkably. The unstable region becomes narrow for the curved frame structure has C2 stacking order when compared with other stacking sequences. This is because the fiber angles of the first and the last layer effects both fundamental natural frequency and critical buckling load significantly. As the static load factor increases from 0 to 0.5, the first unstable regions move toward the origin and become narrow.

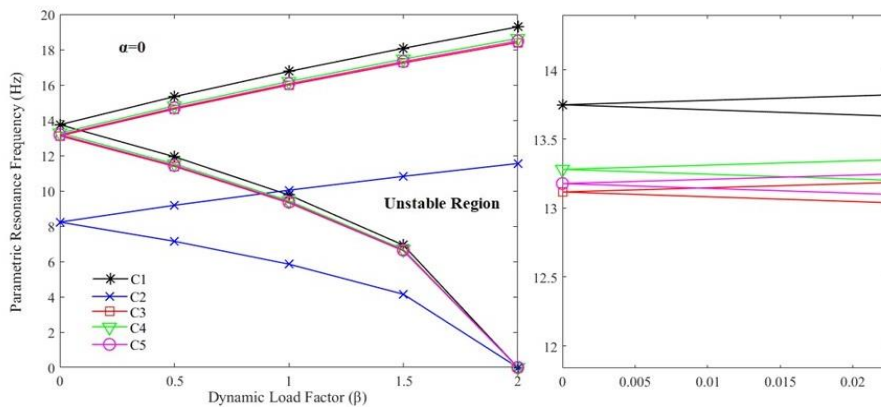


Figure 7. The first unstable regions ($\alpha = 0$) of the single-bay laminated composite curved plate frame structure having different stacking orders.

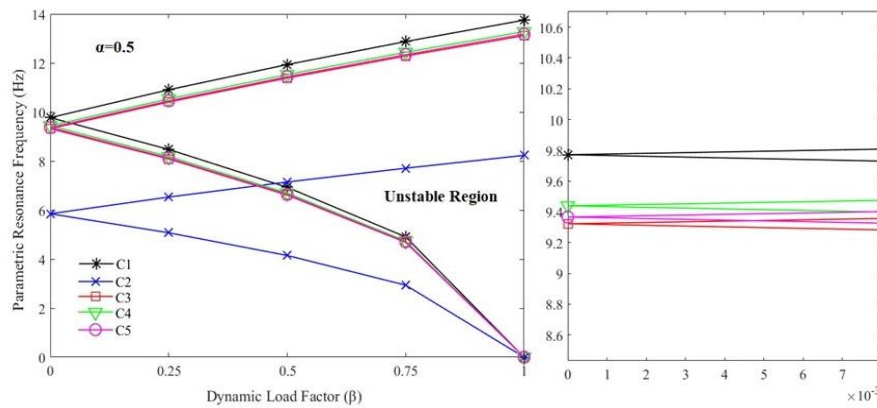


Figure 8. The first unstable regions ($\alpha = 0.5$) of the single-bay laminated composite curved plate frame structure having different stacking orders.

It is seen that as the structure’s stacking order is set as C2, the natural frequency values are considerably decreased when compared with other stacking orders. On the other hand, the natural frequencies C1, C3, C4, and C5 are close to each other. Such a situation reveals that the first and last layer’s fiber angles impact the natural frequency values. This is because of the highest bending moments, and consequently, bending stresses occur at that layers. Table 4 gives the critical buckling loads of the laminated composite arch plate frame structure having different stacking orders. According to the critical buckling load values given in Table 4, the stacking order affected the critical buckling load values just the way it affected the first ten natural frequency values of the laminated composite arch plate frame structures. The critical buckling load decreases slightly as the fiber angles of mid-layers increase. However, this decrement becomes significant when it comes to the first and last layers’ fiber angles.

Table 4. The critical buckling load values of the laminated composite arch plate frame structures having different stacking orders.

Stacking Order	Critical Buckling Load (N)
C1	55655
C2	19923
C3	50558
C4	51832
C5	51032

3.2. The effect of the radius of curvature

The effects of the radius of curvature on the first ten natural frequencies, critical buckling load, and the first unstable regions are investigated. For this purpose, four different radii of curvatures, $R_{xx}=1.5a$, $R_{xx}=2a$, $R_{xx}=2.5a$, and $R_{xx}=3a$ are considered. Table 5 gives the first ten natural frequency values of the single-bay C1 laminated composite arch plate frame structure with different curvatures. The aspect ratio of the structure is set as $a/b=1$.

Table 5. The first ten natural frequency values (Hz) of the C1 laminated composite curved plate frame structure.

Natural Frequency (Hz)	$R_{xx}=1.5a$	$R_{xx}=2a$	$R_{xx}=2.5a$	$R_{xx}=3a$
λ_1	6.823	6.880	6.905	6.908
λ_2	27.914	27.960	27.933	27.920
λ_3	34.575	34.545	34.450	34.387
λ_4	43.776	44.873	45.151	45.180
λ_5	44.741	45.060	45.177	45.195
λ_6	45.445	45.644	46.155	46.589
λ_7	48.161	49.210	50.051	50.563
λ_8	63.458	63.898	63.990	63.984
λ_9	64.964	64.798	64.705	64.622
λ_{10}	99.178	100.03	100.300	100.290

other as the radius of curvature increases from $1.5a$ to $2a$. Other modes remain the same when the radius of curvature changes. No matter which stacking order is considered, the radius of curvature has a negligible effect on the natural frequency values of the laminated composite curved plate frame structure.

Table 6 gives the critical buckling load values for four different radii of curvature of the single-bay curved plate frame structure.

Table 6. The critical buckling loads of the single-bay C1 laminated composite arch plate frames.

Radius of Curvature R_{xx}	P_{cr} (N)
$1.5a$	55974
$2a$	56315
$2.5a$	56483
$3a$	56580

According to the results given in Table 5, the change in the radius of curvature does not affect the first ten natural frequencies considerably. Even increasing the radius of curvature from $R_{xx}=1.5a$ to $R_{xx}=3a$, or decreasing in the opposite way changes the natural frequency value up to approximately 1.5 Hz. The mode shapes given in Appendix A indicate that the seventh and eighth modes shift to each

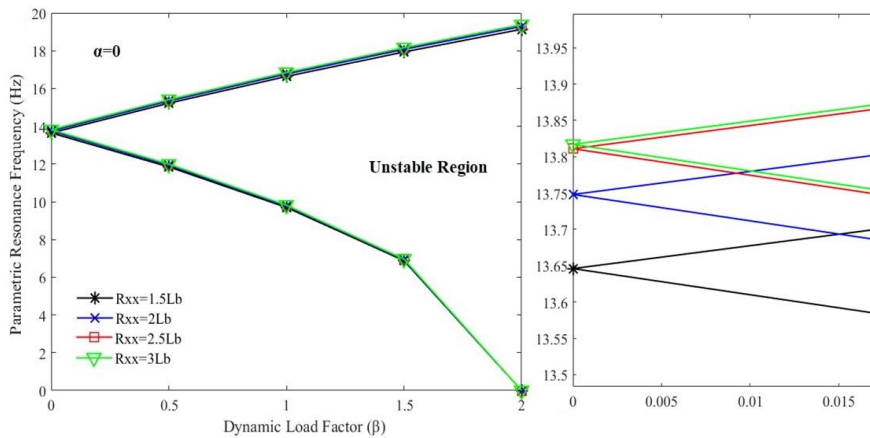


Figure 9. The first unstable regions of the single-bay laminated composite curved plate frame structure having C1 stacking order and different radius of curvatures for $\alpha = 0$

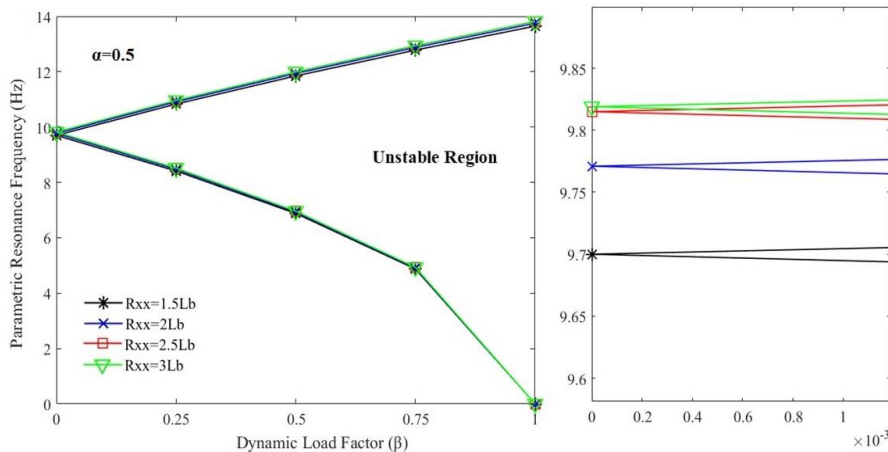


Figure 10. The first unstable regions of the single-bay laminated composite curved plate frame structure having C1 stacking order and different radius of curvatures for $\alpha = 0.5$

According to the critical buckling load values given in Table 6, as the radius of curvature of the single-bay laminated composite curved plate structure increases, the critical buckling load increases. However, such an increment can be accepted as negligible. Therefore, it can be interpreted that the change stiffness matrix of the structure in accordance with the radius of curvature is small. Figs. 9 and 10 show the first unstable regions of the single-bay C1 laminated composite arch plate frame structures with four different radii of curvatures considering two static load parameters $\alpha=0$ and $\alpha=0.5$.

It is seen from Figs. 9 and 10 that the radius of curvature affects the unstable region of the curved plate frame structure slightly. The unstable region moves toward the origin as the radius of curvature increases. On the other hand, the area of the unstable region does not change as the radius of curvature differs. The unstable region moves toward the origin and becomes narrow as the static load factor increases.

3.3. The effect of the aspect ratio

The effects of the aspect ratio on the first ten natural frequencies, critical buckling load, and the first unstable regions of the laminated composite arch plate frame structures are examined. Four different aspect ratios, $a/b=0.5$, $a/b=1$, $a/b=1.5$, and $a/b=2$ are taken into account. The radius of the curvature of the structures is set as $R_{xx}=2a$. Table 7 gives the change in the first ten natural frequency values and the critical buckling loads of the single-bay C1 laminated composite arch plate frame structure in accordance with the aspect ratio of the structure.

It is seen from Table 7 that the difference in aspect ratio affected certain modes considerably. As the aspect ratio increases from 0.5 to 2, the third - tenth natural frequencies increase more than 10Hz. For the eighth - tenth modes, such an increment differs between 50 - 70 Hz. The first and second natural frequencies do not change significantly as the aspect ratio varies. While these interpretations are valid for C3, C4, and C5 stacking orders, the structure with C2 fiber orientation behaves differently than those of other stacking orders.

Table 7. The first ten natural frequency values of the single-bay C1 laminated composite arch plate frames having four different aspect ratios

Natural Frequency (Hz)	a/b=0.5	a/b=1	a/b=1.5	a/b=2
λ_1	6.885	6.880	6.869	6.870
λ_2	27.990	27.960	28.296	27.904
λ_3	29.762	34.545	41.282	44.808
λ_4	41.278	44.873	45.396	45.580
λ_5	44.891	45.060	46.182	48.814
λ_6	45.642	45.644	51.140	57.295
λ_7	45.953	49.210	54.349	59.541
λ_8	46.311	63.898	94.229	99.876
λ_9	47.179	64.798	95.065	120.750
λ_{10}	54.567	100.030	104.190	125.470

Most of the natural frequencies and corresponding mode shapes of the C2 stacking order are obtained dissimilar to those of C1, C3, C4, and C5, as seen in Table 8 and Appendix B.

Table 8. The first ten natural frequency values of the single-bay C2 laminated composite arch plate frames having four different aspect ratios

Natural Frequency (Hz)	a/b=0.5	a/b=1	a/b=1.5	a/b=2
λ_1	4.120	4.116	4.112	4.108
λ_2	16.749	16.725	16.705	16.688
λ_3	19.626	26.390	26.824	26.807
λ_4	26.115	26.846	27.286	27.268
λ_5	26.875	27.308	34.689	43.435
λ_6	27.337	31.613	38.858	46.892
λ_7	28.809	33.378	39.873	47.613
λ_8	34.302	59.861	59.798	59.739
λ_9	34.922	66.908	72.276	72.215
λ_{10}	51.313	67.379	81.927	82.100

According to results given in Table 3.8, the third and fifth - tenth natural frequencies are affected by the aspect ratio, considerably. Among these modes, the eighth-tenth modes increases between 25-40 Hz as the aspect ratio changes from 0.5 to 2. Comparing the results obtained for C2 and other stacking sequences, it is interpreted that the natural frequencies of C2 are affected less than those of C1, C3, C4, and C5. Table 9 gives the critical buckling load of the single-bay C1 laminated composite arch plate frames with various aspect ratios.

Table 9. The critical buckling loads of the single-bay C1 laminated composite arch plate frames having four different aspect ratios

Aspect Ratio (a/b)	P_{cr} (N)
0.5	111510
1	55655
1.5	37033
2	27720

It is seen from Table 9 that the critical buckling load decreases as the aspect ratio increases. The same behavior is observed for all stacking orders.

Figs. 11 and 12 show the first unstable regions of such structure as the aspect ratio changes.

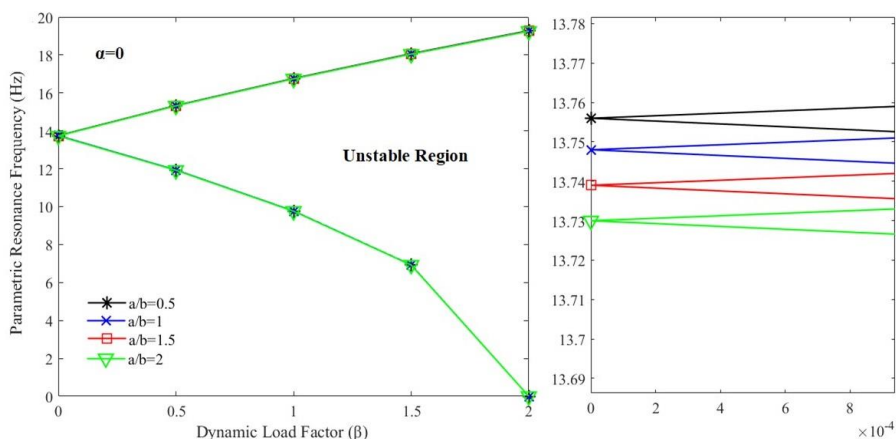


Figure 11. The first unstable regions ($\alpha = 0$) of the single-bay laminated composite curved plate frame structure having C1 stacking order and different aspect of ratios

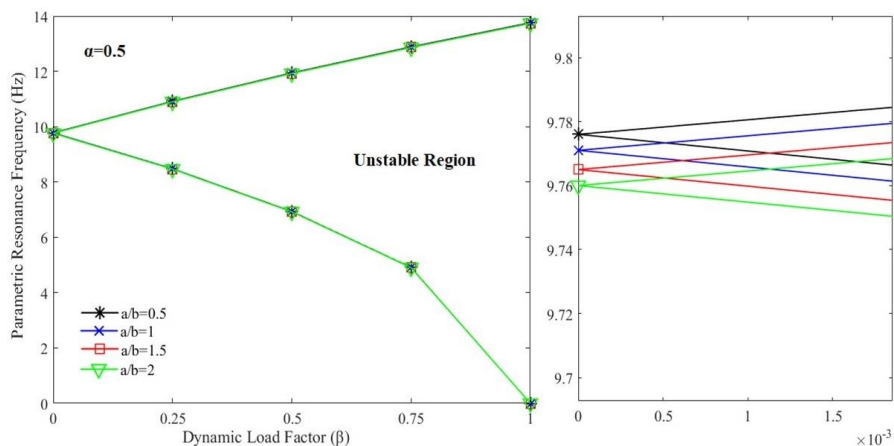


Figure 12. The first unstable regions ($\alpha = 0.5$) of the single-bay laminated composite curved plate frame structure having C1 stacking order and different aspect of ratios

It is inferred from Figs. 11 and 12 that the aspect ratio of the curved frame structure does not affect the instability region considerably. The unstable region moves towards the origin as the aspect ratio increases. As the dynamic load factor increase, the unstable region slightly widens and moves away from the origin.

3.4. Two-bay structure

The first ten natural frequencies, critical buckling loads, and the first unstable regions of the laminated composite two-bay curved plate frame structure shown in Fig.13(a) are evaluated. The loading case shown in Fig.13(b) is the same as that of the single-bay structure. The radius of curvature is chosen as $R_{xx}=2a$ and the aspect ratio is considered as $a/b=1$. All analyses are performed under fixed from all ends of columns.

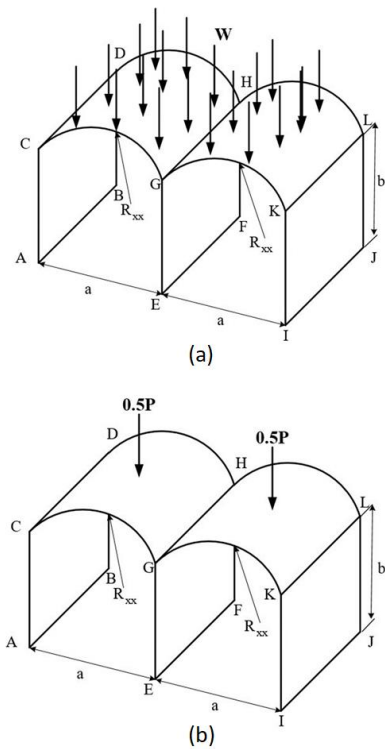


Figure 13. (a)The distributed loading condition and (b) the equivalent point loading condition of two-bay laminated composite curved plate frame structure

According to the results given in Table 10, the first seven natural frequencies of the two-bay structure are higher than those of the single-bay structure. Contrarily, the eighth - tenth natural frequencies of the two-bay structure are lower than those of single - bay structure. Similar interpretations made for the two-bay curved plate frame structure with C1 stacking order can be made for other stacking orders. Comparing the mode shapes of the two-bay

structure and single-bay structure with C1 stacking order given in Appendices A and C, it is seen that the first, second, and fifth modes of the single-bay and two-bay structure are identical whereas other modes are different. Among those different modes, the sixth and eighth modes of the two-bay structure are completely different from those of the single-bay structure while the rest are shifted modes (i.e., the third mode of the single-bay structure shifted to the fourth mode for the two-bay structure). The critical buckling load of the two-bay structure is higher than that of the single-bay structure, as expected.

Table 10. The first ten natural frequencies and critical buckling load of the laminated composite two-bay curved plate frame structure

Natural Frequency (Hz)	Two-Bay Structure	Single-Bay Structure
λ_1	7.237	6.880
λ_2	30.478	27.960
λ_3	39.935	34.545
λ_4	45.817	44.873
λ_5	49.265	45.060
λ_6	51.555	45.644
λ_7	52.266	49.210
λ_8	57.355	63.898
λ_9	58.161	64.798
λ_{10}	61.612	100.030
Critical Buckling Load (N)	87091	56315

Figs. 14 and 15 show the first unstable regions of the laminated composite two-bay and single-bay curved plate frame structure with C1 stacking order

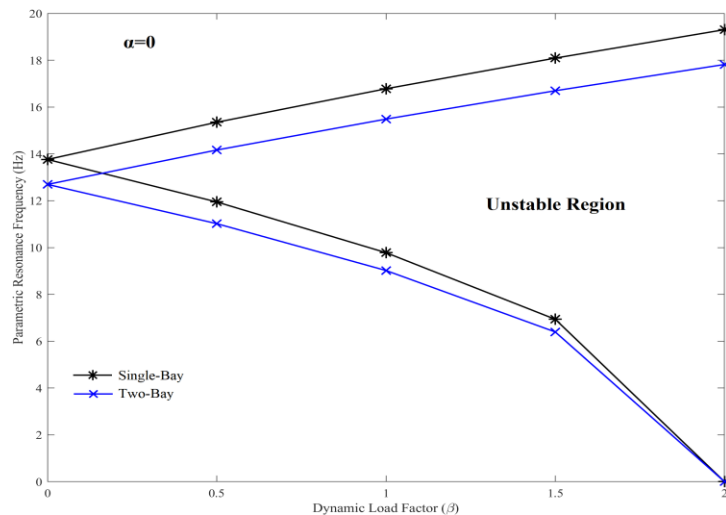


Figure 14. The first unstable regions ($\alpha = 0$) of the two-bay and single-bay laminated composite curved plate frame structure having C1 stacking order.

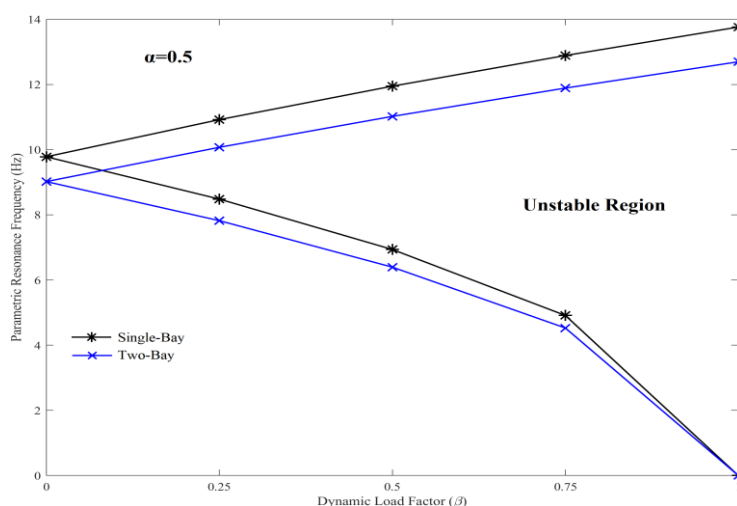


Figure 15. The first unstable regions ($\alpha = 0.5$) of the two-bay and single-bay laminated composite curved plate frame structure having C1 stacking order.

According to Figs. 14 and 15, the first unstable regions of the two-bay structure are closer than those of the single-bay structure. The area of the first unstable regions of the single-bay and two-bay structures are almost the same. The first unstable regions move toward the origin as the static load factor increases from 0 to 0.5 for both single-bay and two-bay structures.

4. Conclusions

In this paper, dynamic and buckling analysis of the laminated composite arch plate frame structures is investigated. The first ten natural frequencies, critical buckling loads, and the first unstable regions are examined considering the radius of curvature, aspect ratio, and fiber orientation of these structures. Besides, the two-bay structure is investigated. The following conclusions are drawn.

- Stacking orders have a considerable effect on the natural frequencies, critical buckling load, and the first unstable regions. It is seen that the fiber angles of the first and last layers have the most impact on the dynamic characteristics of the structure. On the other hand, the fiber angles of the mid-layers also affect the dynamical properties of the curved plate frame structure. However, such an impact is small when compared with that of the fiber angles of the first and last layers.
- The radius of curvature of the laminated composite arch plate frame structures has a negligible impact on the first ten natural frequency

values, the critical buckling load, and the first unstable regions.

- As the aspect ratio increases, all the natural frequency values increase, except the first and the second frequencies. Similarly, the critical buckling load values increase in accordance with the increment of the aspect ratio. On the other hand, the unstable region does not change significantly. Without changing the width, the unstable region moves slightly toward the origin as the aspect ratio increases.
- The first seven natural frequencies of the two-bay structure are higher than those of the single-bay structure, whereas it is the opposite for the eighth - tenth natural frequencies. The critical buckling load of the two-bay structure is higher than that of the single-bay structure, as expected. The first unstable regions of the two-bay structure are closer to the origin when compared with those of the single-bay structure. The area of the first unstable regions of these structures is the same. The increment of the static load factor moves the unstable region toward the origin for both structures.
- The difference in the radius of curvature of the laminated plate frame structure does not change the mode shapes of the structure. Contrarily, the aspect ratio and the stacking order affect the mode shapes considerably. The first two modes are the same for every stacking order, the radius of curvature, and stacking ratio. On the other hand, other modes differ with respect to both

stacking order and aspect ratio of the curved plate frame structure. It is seen from Appendix B that the mode shapes of the curved plate frame structure having C1, C3, C4, and C5 stacking order are the same, except for the third and fourth modes. On the other hand, the mode shapes of the structure having C2 is different for several modes. Such a difference becomes more apparent as the aspect ratio of the structure changes.

- It is seen that the first, second and fifth modes of the single-bay and two-bay curved plate frame structures are identical. On the other hand, the sixth and eighth modes of the two-bay structure are completely different from those of the single-bay structure while the rest are shifted modes (i.e., the third mode of the single-bay structure shifted to the fourth mode for the two-bay structure).

Acknowledgement

The Authors gratefully acknowledge the Central Research Facility at the Abdullah Gul University for the availability and use of X-ray diffractometer (XRD). This work is also supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey through the program of Starting Research and Development Projects (TUBITAK 3001-118M253).

5. References

- Abualnour, M., Houari, M.S., Tounsi, A., Bedia, E.A., and Mahmoud, S.R., 2018. A novel quasi-3d trigonometric plate theory for free vibration analysis of advanced composite plates. *Composite Structures*, **184**, 688–697.
- Bolotin, V.V., 1964. *The dynamic stability of Elastic Systems*, Holden-Day.
- Bourada, F., Amara, K., and Tounsi, A., 2016. Buckling analysis of isotropic and orthotropic plates using a novel four variable refined plate theory. *Steel and Composite Structures*, **21**(6), 1287–1306.
- Chen, J.E., Zhang, W., Sun, M., Yao, M.H., and Liu, J., 2017. Free vibration analysis of composite sandwich plates with different truss cores. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, **25**(9), 701–713.
- Chikh, A., Tounsi, A., Hebali, H., and Mahmoud, S.R., 2017. Thermal buckling analysis of cross-ply laminated plates using a simplified HSDT. *Smart Structures and Systems*, **19**(3), 289–297.
- Demir, Ç., Ersoy, H., Mercan, K., and Civalek, Ö., 2017. Free vibration analysis of annular sector plates via conical shell equations. *Curved and Layered Structures*, **4**(1), 146–157.
- Dey, P. and Singha, M. K., 2006. Dynamic stability analysis of composite skew plates subjected to periodic in-plane load. *Thin-Walled Structures*, **44**(9), 937–942.
- Fang, J., Zheng, S., Xiao, J., and Zhang, X., 2020. Vibration and thermal buckling analysis of rotating nonlocal functionally graded nanobeams in thermal environment. *Aerospace Science and Technology*, **106**, 106146.
- Fazilati, J., 2017. Stability analysis of variable stiffness composite laminated plates with delamination using spline-FSM. *Latin American Journal of Solids and Structures*, **14**(3), 528–543.
- Hao, P., Yuan, X., Liu, H., Wang, B., Liu, C., Yang, D., and Zhan, S., 2017. Isogeometric buckling analysis of composite variable-stiffness panels. *Composite Structures*, **165**, 192–208.
- Marjanović, M., Kolarevic, N., Nefovska-Danilovic, M., and Petronijevic, M., 2017. Shear deformable dynamic stiffness elements for a free vibration analysis of composite plate assemblies – part II: Numerical examples. *Composite Structures*, **159**, 183–196.
- Petyt, M., 2015. *Introduction to finite element vibration analysis*, Cambridge University Press.
- Rezaiee-Pajand, M., Sobhani, E., and Masoodi, A.R., 2020. Free vibration analysis of functionally graded hybrid matrix/fiber nanocomposite conical shells using multiscale method. *Aerospace Science and Technology*, **105**, 105998.
- Samukham, S., Raju, G., Wu, Z., and Vyasrayani, C.P., 2018. Dynamic instability analysis of variable angle tow composite plate with delamination around a cut-out. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, **26**(1), 62–70.
- Serdoun, S.M.N. and Hamza Cherif, S.M., 2016. Free vibration analysis of composite and sandwich plates

by alternative hierarchical finite element method based on Reddy's C1 HSDT. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, **18**(4), 501–528.

Shafei, E., Faroughi, S., and Rabczuk, T., 2019. Isogeometric HSDT approach for dynamic stability analysis of general anisotropic composite plates. *Composite Structures*, **220**, 926–939.

Shankar, G. and Mahato, P.K., 2017. Vibration analysis and control of delaminated and/or damaged composite plate structures using finite element analysis. *Materials at High Temperatures*, **34**(5-6), 342–349.

Thakur, B.R., Verma, S., Singh, B.N., and Maiti, D.K., 2020. Dynamic analysis of folded laminated composite plate using nonpolynomial shear deformation theory. *Aerospace Science and Technology*, **106**, 106083.

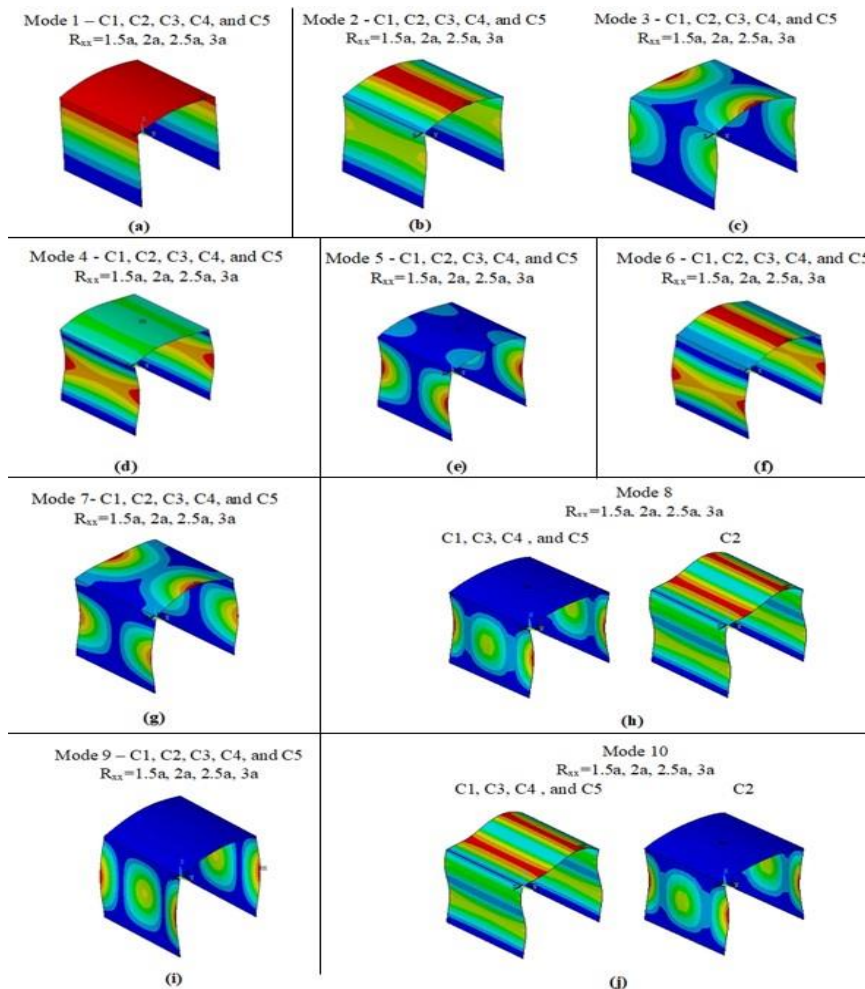
Tornabene, F., Fantuzzi, N., and Baccocchi, M., 2018. Strong and weak formulations based on differential and integral quadrature methods for the free vibration analysis of composite plates and shells: Convergence and accuracy. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, **92**, 3–37.

Vidal, P., Gallimard, L., and Polit, O., 2019. Free vibration analysis of composite plates based on a variable separation method. *Composite Structures*, **230**, 111493.

Zghal, S., Frikha, A., and Dammak, F. (2018). Mechanical buckling analysis of functionally graded power-based and carbon nanotubes-reinforced composite plates and curved panels. *Composites Part B: Engineering*, **150**, 165–183.

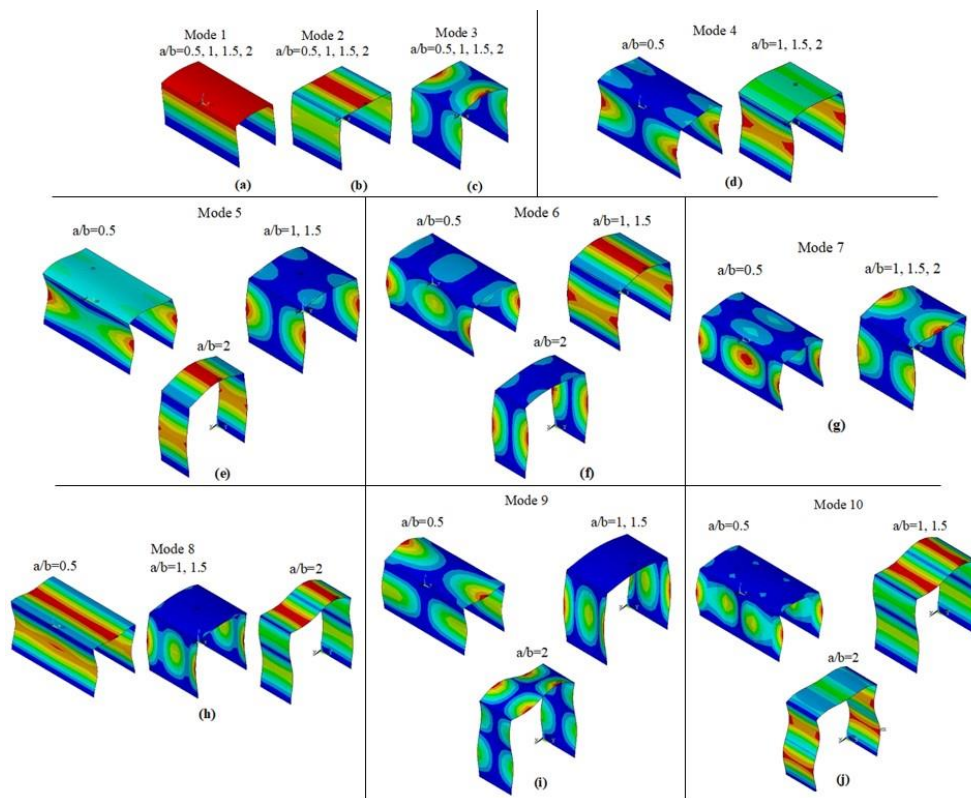
Appendix

Appendix – A: The First Ten Mode Shapes of the Single-Bay Curved Plate Frame Structure Having Different Stacking Orders

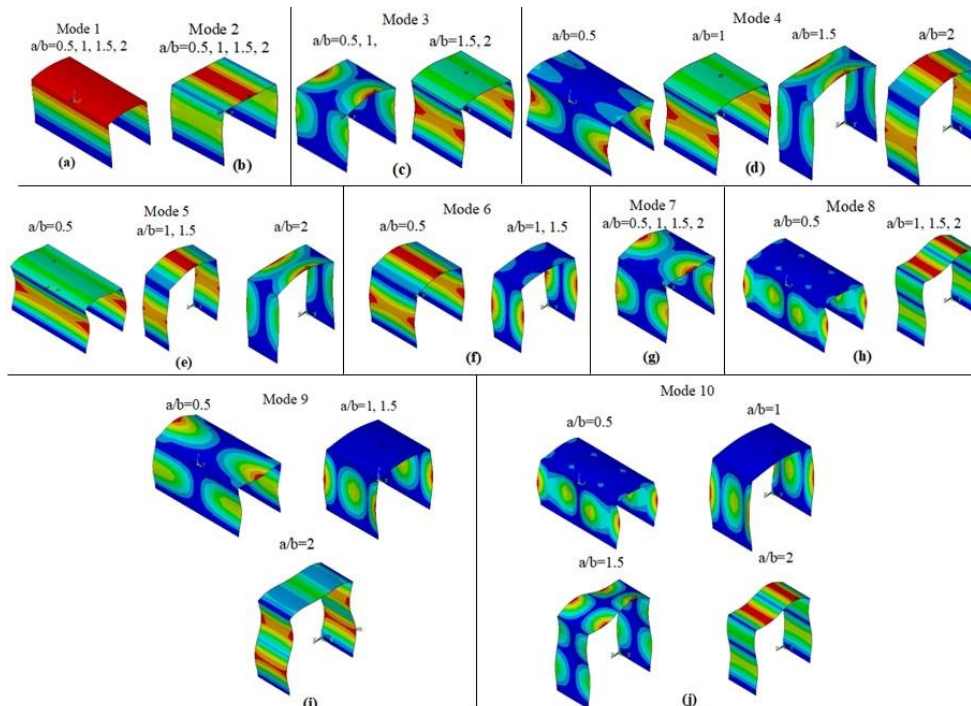


Appendix – B: The First Ten Mode Shapes of the Single-Bay Curved Plate Frame Structure Having Different Aspect Ratios for C1, C2, C3, C4, and C5 Stacking Orders

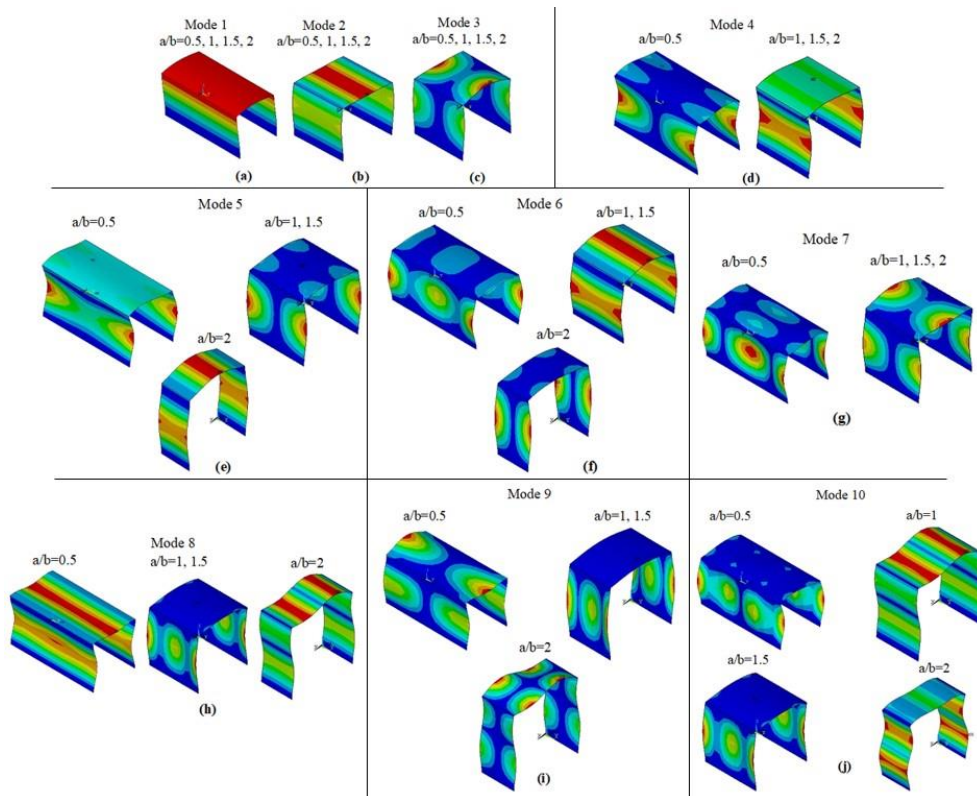
C1



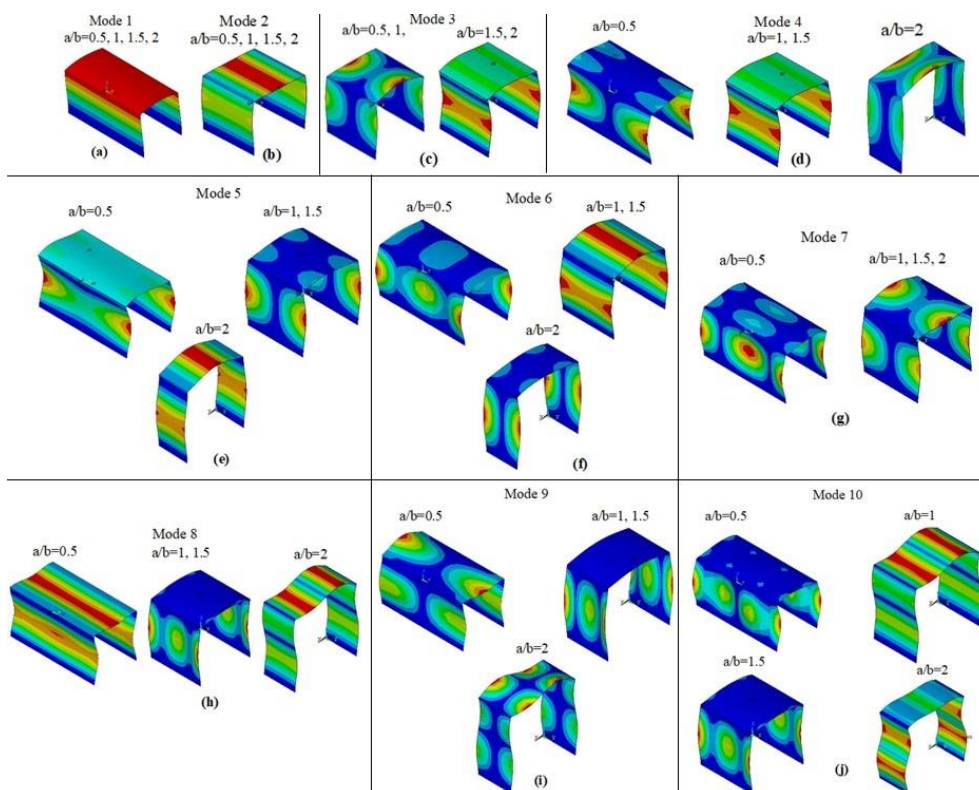
C2



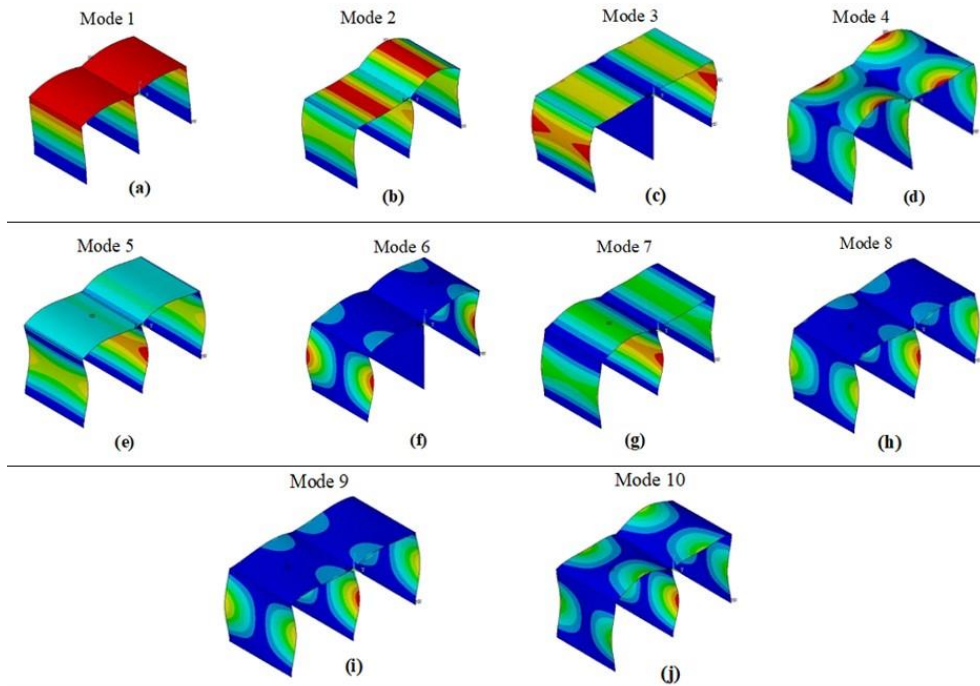
C3



C4 & C5



Appendix – C: The First Ten Mode Shapes of the Two-Bay Curved Plate Frame Structure Having C1 Stacking Order and $a/b=1$ Aspect Ratio



AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 015902 (247-259)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 015902 (247-259)

DOI: 10.35414/akufemubid.1106218

Araştırma Makalesi / Research Article

Accurate Prediction of Residual Stresses in Machining of Inconel 718 Alloy through Crystal Plasticity Modelling

Sinan KESRİKLİOĞLU¹, Mehmet Fazıl KAPÇI¹, Rıdvan BÜYÜKÇAPAR¹, Barış ÇETİN², Okan Deniz YILMAZ^{3,4}, Burak BAL^{1*}

¹ Abdullah Gül University, Department of Mechanical Engineering, Abdullah Gül University, Kayseri.

² FNSS Defense Systems Co. Inc., R&D Center, Ankara.

³ Atılım University, Department of Mechanical Engineering, Ankara.

⁴ TRMOTOR Inc., Structural Analysis& Integrity Department, Ankara.

*Corresponding author e-mail: burak.bal@agu.edu.tr.

sinan.kesriklioglu@agu.edu.tr.

mehmetfazil.kapci@agu.edu.tr.

ridvan.buyukcapar@agu.edu.tr.

cerin.baris@fnss.com.tr.

okan.yilmaz@atilim.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7389-9155>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2914-808X>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3297-5307>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2550-7911>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8615-8383>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5431-4334>

Geliş Tarihi: 20.04.2022

Kabul Tarihi: 25.01.2023

Abstract

Determination and assessment of residual stresses are crucial to prevent the failure of the components used in defense, aerospace and automotive industries. The objective of this study is to present a material method to accurately predict the residual stresses induced during machining of Inconel 718. Orthogonal cutting tests were performed at various cutting speeds and feeds, and the residual stresses after machining of Inconel 718 were characterized by X-ray diffraction. A viscoplastic self-consistent crystal plasticity model was developed to import the microstructural inputs of this superalloy into a commercially available finite element software (Deform 2D). In addition, same simulations were carried out with classical Johnson - Cook material model. The simulation and experimental results showed that the crystal plasticity based multi-scale and multi-axial material model significantly improved the prediction accuracy of machining induced residual stresses of Inconel 718 when compared to the existing model, and it can be used to minimize the surface defects and cost of production trials in machining of difficult-to-cut materials.

Keywords

Machining; Inconel 718; Crystal Plasticity; Turning; Deform 2D

Kristal Plastisite Modellemesi ile Inconel 718 Alaşımının İşlenmesinde Artık Gerilmelerin Doğru Tahmini

Öz

Artık gerilmelerin belirlenmesi ve değerlendirilmesi, savunma, havacılık ve otomotiv endüstrilerinde kullanılan bileşenlerin arızalanmasını önlemede çok önemlidir. Bu çalışmanın amacı, Inconel 718'in işlenmesi sırasında oluşan artık gerilmeleri doğru bir şekilde tahmin etmek için bir malzeme modeli sunmaktır. Ortogonal talaşlı imalat testleri, çeşitli kesme ve ilerleme hızlarında gerçekleştirilerek, Inconel 718'in işlenmesinden sonraki artık gerilmeler, X-Ray ışın kırınımı ile karakterize edildi. Bu süper alaşımın mikroyapısal girdilerini ticari olarak temin edilebilen bir sonlu eleman yazılımına (Deform 2D) aktarmak için bir viskoplastik kendi içinde tutarlı kristal plastisite modeli geliştirildi. Ayrıca simülasyonlar klasik Johnson - Cook malzeme modeli ile aynı işleme parametrelerinde yapıldı. Bu çalışmada elde edilen simülasyon ve deneysel sonuçlar, kristal plastisite tabanlı çok ölçekli ve çok ölçekli malzeme modelinin, mevcut modele kıyasla Inconel 718'in işleme kaynaklı kalıntı gerilmelerinin tahmin doğruluğunu önemli ölçüde geliştirdiğini ve yüzey kusurlarını en aza indirmek için kullanılabileceğini göstermiştir. Geliştirilen bu model, kesilmesi zor malzemelerin işlenmesinde yüzey kusurlarını ve üretim denemelerinin maliyetini en aza indirmek için kullanılabilir.

Anahtar kelimeler

Talaşlı Üretim; Inconel 718; Kristal Plastisite; Tornalama; Deform 2D

1. Introduction

Nickel-based super alloys (Inconel 718 etc.) have wide application prospects in the field of aerospace, automotive and defense industries due to their superior mechanical properties, and ability to maintain the mechanical performances at high temperatures (Amato *et al.* 2012). Although Inconel 718 alloy has a relatively high yield strength (700-1200 MPa), tensile strength (900-1600 MPa), corrosion resistance and oxidation resistance, it is one of the difficult to cut materials due to the high strain hardening tendency and high toughness during deformation (Rahman *et al.* 1997). Therefore, it is important to determine the optimum cutting parameters with simulations before machining to reduce the manufacturing cost, avoid the surface defects and assure the surface integrity (e.g., residual stress) requirements for the component performance, longevity, and reliability. Workpiece materials experience high temperatures during machining due to the severe plastic deformation in the primary shear zone to remove the unwanted materials and produce the desired shape. Static and dynamic recrystallization occurs at elevated temperatures during cutting operations (Jawahir *et al.* 2011). The microstructural changes in the cutting process significantly influence the mechanical performance and quality of machined parts (Rotella *et al.* 2013). Therefore, it is required to include the microstructural features into the machining simulations to accurately predict and evaluate the final performance of the machined components. Residual stress after machining is one of the most significant factors that affect the material performance. In particular, the residual stress achieved by the final machining process has an impact on the surface integrity, fatigue life and several other performance indicators.

Several research efforts have been conducted to enhance the knowledge of the machining induced residual stresses in cutting of Inconel 718 alloy. Since the measurement and modelling of this phenomenon are difficult, the findings of previous studies show significant inconsistencies and even there is a discrepancy in its modes (tensile (Arunachalam *et al.* 2004, Sharman *et al.* 2006) or

compressive residual stress (Hua *et al.* 2006)) because the magnitude and type of the residual stresses can change with the workpiece material as well as the cutting parameters and cutting tool geometry. Residual stress of the machined parts can be measured experimentally by X-ray diffraction (Jacobus *et al.* 2000) in combination with the electropolishing process to get more accurate residual stress (Outeiro *et al.* 2006). However, this method is expensive and time consuming to analyze the surfaces for each cutting conditions. Therefore, the experimental results are mostly integrated with analytical-empirical and numerical models or used to validate the simulations. Analytical modelling may show close agreements with the experimental results, but it is difficult to apply for all workpiece materials due to the simplifying assumptions. Liang and Su (2007) developed an analytical model to predict the surface and subsurface residual stress profiles in orthogonal machining. Cutting tests were performed to validate the model under various cutting conditions of steel workpieces. Agrawal and Joshi (2013) predicted the residual stresses in orthogonal machining of AISI 4340 steel with an analytical model based on the contact stress in the machining zone and cutting temperature. In their study, the plastic stresses were evaluated by two algorithms because the accuracy of hybrid algorithms is better for low feed rates when compared to the S-J model. An analytical elastoplastic model and a relaxation procedure (Ulutan *et al.* 2007) were also used to estimate the residual stresses with the thermal field of workpiece and cutting forces acting on the workpiece during the machining operation, and reduce the simulation time. However, the agreement of the model decreases with experimental data for the residual stresses when approaching the machined surfaces. With the advances in the computer technologies and numerical models, finite element (FE) simulations are also combined with constitutive material models to predict the machining induced residual stresses. Although many material models were developed for the elastic and thermal properties of Inconel 718, Johnson - Cook plasticity model (1983) including the hardening law and hardening rate as well as the thermal softening is

widely used to simulate the machining operation. Outerio *et al.* (2008) developed a three-dimensional finite element model to investigate the residual stresses on the machined and sub-surfaces. The simulation and experimental results showed that high tensile stresses occur on the machined surface while compressive residual stresses exist in the subsurface. It was also found that coating of the cutting tools causes high tensile stresses on the machined surface for Inconel 718 alloy and AISI 316L steel. Salio *et al.* (2006) predicted the residual stresses in orthogonal machining of Inconel 718 with an implicit FE model based on the updated Lagrangian formulation (Strenkowski and Carroll, 1985), and compared the simulation results with analytical models and experimental measurements. In that model, the residual stress results were in a good agreement within the 100 μm from the machined surface when assumed a rigid plastic constitutive law. Torrano *et al.* (2011) presented an explicit finite element code in Abaqus for a turning operation of Inconel 718 and compared the residual stress predictions with other two commercially available software (Deform and AdvantEdge) since different material behavior laws are used in these programs. All three simulations showed that only qualitative information can be obtained about the machining induced residual stresses with finite element models. Jawahir *et al.* (2011) concluded that the magnitude of the predicted residual stresses deviate significantly for different workpiece materials although the cutting temperatures, forces and chip compression ratio are similar, and the uncertainty can be as large as 160% with the same material model used to simulate the machining of steels and Inconel 718 (Kortabarria *et al.* 2016). The numerical simulations mentioned above showed that the material constitutive laws are critical to establish a finite element model of the machining process, and important to accurately predict the machining induced residual stresses. Therefore, several material models were used to simulate the plastic deformation during cutting operation. In the THAN material constitutive model (Calamaz *et al.* 2008), the strain softening effect is added to the Johnson - Cook (J-C) plasticity model to study the effect of strain softening phenomena as

well as temperature and strain dependence of the flow stress. Hollomon's law (Dixit *et al.* 2011) includes the empirically determined hardening parameters and provides a good approximation of plastic deformation although it significantly deviates at low strains. Ludvik's Law (Dixit *et al.* 2011) is a modified version of the Hollomon's law, and also includes the yield strength of the material. Both models are extensively used in the metal forming process. The modified Mohr-Coulomb model Sjöberg *et al.* (2018) was also used to characterize the fracture behavior of Inconel 718 at elevated temperatures. The tensile test performed at various temperatures showed that the strains of this model agree well with the experimental data of Inconel 718. This model was also implemented to the machining processes by Silva *et al.* (2020) to predict the residual stresses in orthogonal cutting of Inconel 718. Since this model takes into account the effect of strain rate, temperature, stress triaxiality and lode angle, the accuracy was enough to investigate the effects of cutting parameters and tool orientation on the machining induced residual stress.

Earlier studies proved that utilizing viscoplastic self-consistent (VPSC) crystal plasticity model, which covers microstructural changes over classical material models at macroscale, improves the accuracy of the finite element results (Bal, 2018, Onal *et al.* 2015, 2014). In addition, accurate residual stress prediction is of utmost importance for the prevention of manufacturing trials and improve surface integrity and quality. However, to the best of authors' knowledge, a crystal plasticity based material model has never been proposed yet to predict residual stress after machining of Inconel 718. The objective of this work is to present a multiscale modelling approach to accurately quantify the residual stresses induced during orthogonal cutting of Inconel 718. For this purpose, cutting tests were performed at various cutting parameters, the transient force components were measured, and the machining induced residual stresses predicted by VPSC model were compared with the classical Johnson - Cook material model results and X-ray diffraction measurements.

2. Material and Methodology

Orthogonal dry cutting tests were conducted on Inconel 718 alloy by a CNC lathe at various cutting speeds and feeds which were compiled from a machinery handbook. Inconel 718 workpiece was a 50 mm diameter round bar with a chemical composition of Ni (53.89 wt.%), Cr (17.81 wt.%), Mo (2.89 wt.%), Nb (5.10 wt.%), Ti (0.96 wt.%), Al (0.51 wt.%), Fe (Bal.) and the impurity amounts of C, Mn, Si, P, S, Co, Ta, B and Cu. It was also annealed at 954 °C, quenched in water and aged at 750 °C for 8 hours by the manufacturer to obtain a hardness of 43 HRC. CVD coated carbide grooving tools (Korloy MGMN300-M - NC3120) were used with a rake and relief angles of 5 degrees, and a cutting-edge radius of 2 μm. The workpiece material was first machined with a turning tool and grooves were then made to obtain 3 mm wide ribs for the orthogonal cutting tests as shown in **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadi..** During the machining, the transient cutting and thrust forces were measured by a Kistler force dynamometer, and a multifunction PCI Card was used to acquire the signals at a sampling rate of 1 kHz and convert the voltage inputs into the force. Average steady state forces were calculated in Matlab to compare with the predicted forces of the VPSC and J-C models.

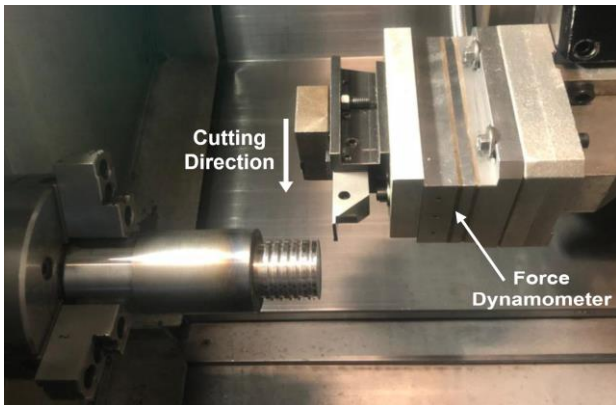


Figure 1. Orthogonal cutting test setup

The residual stresses on the machined surface at different cutting conditions were analyzed by the X-ray diffractometer (Bruker D8 Discover), operating at 40 kV and 40 mA with a Cu-K α radiation source (wavelength = 1.5406 Å). After all the cutting tests, the workpiece was placed on the Euler Cradle mechanism to orient during measurements. The

strains in the crystal lattice of Inconel 718 were first measured on machined surface with various diffraction peaks and then, the $\sin^2\psi$ method Fitzpatrick *et al.* (2005) was used with a limited penetration of X-rays and elastic constants to calculate the machining induced residual stresses as presented in Results and Discussion part.

The mechanical behavior of Inconel 718 was first determined by a uniaxial tensile test using a universal mechanical testing system (Instron 8801) through the ASTM E8/E8M standard (Tadano *et al.* 2012) at ambient temperature and a strain rate of 0.01 s⁻¹. Corresponding mechanical behavior was used to determine the Voce hardening parameters of Inconel 718 via the crystal plasticity simulations discussed in the subsequent section.

Machining process changes the microstructure of workpiece materials in micro and nano scale due to the high strain interactions, strain rates and temperatures. The microstructure and mechanical properties of the machined surface can be controlled with a proper selection of the cutting parameters. In this study, the machining induced residual stresses were predicted and analyzed by a VPSC model to provide a comprehensive understanding of the surface integrity of Inconel 718 parts after machining. Orthogonal turning tests were also performed to validate the reliability of the VPSC model, and the model was compared to the Johnson - Cook constitutive model with respect to the deformation response of the workpiece material.

2.1 Johnson - Cook Plasticity Model

The residual stresses in the orthogonal machining of Inconel 718 were first predicted with the Johnson – Cook (J-C) constitutive model (Johnson and Cook, 1983) to compare with the multi scale material model (VPSC). The J-C model describes the plastic deformation behavior of the workpiece material at large strains, strain rates and high temperatures, but microstructural effects are not included in this material model. The flow stress in the J-C plasticity model is expressed as

$$\sigma_{JC} = (A + B\varepsilon^n) \left(1 + C \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right) \left(1 - \left(\frac{T - T_0}{T_m - T_0} \right)^m \right) \quad (1)$$

where A is the yield strength, B is the hardening modulus, n is the strain-hardening exponent, C is the strain rate sensitivity, m is the thermal sensitivity, T_m , is the melting temperature, $\dot{\epsilon}$ is the strain rate, $\dot{\epsilon}_0$ reference strain rate of the workpiece material and T_o is the ambient temperature. All of the parameters were compiled from (Grzesik et al. 2017) and listed in **Table 1**.

Table 1. Johnson - Cook Model Parameters for Inconel 718 (Grzesik et al. 2017)

A [MPa]	1012
B [MPa]	511
C	0.0271
n	0.396
m	4.33
T_o [C°]	20
T_m [C°]	1277

The Johnson - Cook material model with Cockcroft Latham fracture criteria was implemented in the Deform 2D finite element software to simulate the cutting process for the same cutting parameters used in the experiments and VPSC model, and estimate the machining induced residual stresses. Critical value of failure criteria was chosen 500 by calculation the area under the stress strain curve through the ultimate tensile strength of the material. The fixed displacement boundary condition was applied to the cutting tool at x and y direction while the workpiece was only fixed at y direction. It is assumed that the small amount of heat transfer occur between the cutting tool and workpiece so the heat transfer coefficient was taken as a 10000 (W/m²C).

2.2 Crystal Plasticity Formulation

The viscoplastic self-consistent (VPSC) model written in FORTRAN 77 was utilized to obtain a material model that captures the microstructural features (Lebensohn and Tomé, 1993). In particular, hardening parameters on the slip system level were determined by means of uniaxial stress-strain response (Bal et al. 2018, 2016). Equivalent stress-

strain responses of Inconel 718 for each cutting speed and feed combinations were then computed using the same hardening parameters and velocity gradients via the finite element modelling software. As the multi axial deformation exists in the orthogonal cutting, crystal plasticity based equivalent stress-strain responses were incorporated in the finite element analysis to achieve more close machining outcomes since the deformation response of the loadings can only be calculated after accurately formulating the process and validating with the experimental data.

Deformation of Inconel 718 was modeled at the microscopic level based on the uniaxial deformation response of the machining process. In this approach, the corresponding resolved shear stress can be defined as

$$\tau_{RSS}^s = m_i^s \sigma_i \quad (2)$$

where m_i^s is the Schmid tensor and σ_i is the applied stress in the vector forms for a system (s). The nonlinear shear strain rate can be expressed as

$$\dot{\gamma}^s = \dot{\gamma}_0 \left(\frac{\tau_{RSS}^s}{\tau_0^s} \right)^n = \dot{\gamma}_0 \left(\frac{m_i^s \sigma_i}{\tau_0^s} \right)^n \quad (3)$$

where $\dot{\gamma}_0$ is the reference strain rate, τ_0^s is the threshold stress at a strain rate of $\dot{\gamma}_0$ and n is the inverse of strain rate sensitivity index. The plastic strain rate can be written in a linear form (Lebensohn and Tomé, 1993);

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_k &= \left[\dot{\gamma}_0 \sum_1^s \frac{m_i^s m_j^s}{\tau_0^s} \left(\frac{m_k^s \sigma_k}{\tau_0^s} \right)^{n-1} \right] \sigma_j \\ &= M_{ij}^{c(sec)}(\tilde{\sigma}) \sigma_j \end{aligned} \quad (4)$$

where $M_{ij}^{c(sec)}$ is the secant viscoplastic compliance of the crystal by assuming the stress is related to the polycrystal strain rate in each grain. This relation is expressed as (Lebensohn and Tomé, 1993)

$$\dot{E}_i = M_{ij}^{c(sec)} \tilde{\Sigma} \Sigma_j + \dot{\Sigma}_0 \quad (5)$$

where Σ denotes the applied stresses. The deviations in the strain rate and stress can be defined as

$$\tilde{\epsilon}_k = \dot{\epsilon}_k - \dot{E}_k \quad (6)$$

$$\tilde{\sigma}_j = \sigma_j - \Sigma_j \quad (7)$$

where $\tilde{\epsilon}_k$ and σ_j are the local strain and stress in a single crystal or grain level, respectively. The stress equilibrium can be derived with the Eshelby's inhomogeneous inclusion theory (Eshelby, 2007) as follows (Kocks *et al.* 1998).

$$\tilde{\epsilon} = -\tilde{M}; \tilde{\sigma} \quad (8)$$

where \tilde{M} is the interaction tensor defined as

$$\tilde{M} = n'(I - S)^{-1}; S: M^{(\text{sec})} \quad (9)$$

where $M^{(\text{sec})}$ is the polycrystal aggregate compliance tensor, and S is the Eshelby viscoplastic tensor. The macroscopic compliance can be obtained by substituting Equations (3) and (4) into Equation (7).

$$M^{(\text{sec})} = \langle M^{c(\text{sec})}; (M^{c(\text{sec})} + \tilde{M}) \rangle \quad (10)$$

The stresses of each grain at an applied strain rate, crystal's compliance tensor and polycrystal compliance can be calculated by solving the Equations (3), (7) and (9) with an iterative approach. The overall dislocation density rate is defined as (Lebensohn and Tomé, 1993)

$$\dot{\rho} = \sum_n \{k_1 \sqrt{\rho} - k_2 \rho\} |\dot{\gamma}^n| \quad (11)$$

where k_1 and k_2 are the geometric constants defined the statistical storage of the moving dislocations (Kocks *et al.* 1998). The flow stress described by the classic Taylor's hardening law is given by

$$\tau = \tau_0 + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad (12)$$

where α is interaction parameter of the dislocations, μ is the shear modulus of the workpiece and b is the Burgers vector.

From the Equation (11), the flow stress rate can be expressed as

$$\dot{\tau} = \frac{\alpha \mu b \dot{\rho}}{2 \sqrt{\rho}} \quad (13)$$

Substituting Equation (10) into Equation (12) leads to

$$\dot{\tau} = \sum_n \left\{ k_1 \frac{\alpha \mu b}{2} - k_2 \frac{\alpha \mu b}{2} \sqrt{\rho} \right\} |\dot{\gamma}^n| \quad (14)$$

When the Equation (12) is rearranged and substituted into the Equation (14), the flow stress evolution rate is obtained;

$$\dot{\tau} = \sum_n \left\{ k_1 \frac{\alpha \mu b}{2} - k_2 \frac{\tau - \tau_0}{2} \right\} |\dot{\gamma}^n| \quad (15)$$

where $\left\{ k_1 \frac{\alpha \mu b}{2} - k_2 \frac{\tau - \tau_0}{2} \right\}$ expresses the linear Voce hardening term. Equation (15) can also be defined as a function of the constant strain hardening rate, θ_0 , and saturation stress, τ_s , when the geometric effects and threshold stresses are not available.

$$\dot{\tau} = \sum_n \left\{ \theta_0 \left(\frac{\tau_s - \tau}{\tau_s - \tau_0} \right) \right\} |\dot{\gamma}^n| \quad (16)$$

In machining operations, the hardening can be defined by the extended Voce law and the threshold stress evolution is given by

$$\tau^s = \tau_0 + (\tau_1 + \theta_1 \Gamma) (1 - \exp(-\frac{\theta_0 \Gamma}{\tau_1})) \quad (17)$$

where Γ is the accumulated shear strain in the grain, θ_1 is the asymptotic hardening, and τ_1 is the back-extrapolated critical resolved shear stress.

2.1 Incorporation of the Crystal Plasticity Model into Finite Element Simulations

Random texture was used during the crystal plasticity computations. τ_0 is calculated as the ratio of the experimentally determined yield stress of Inconel 718 to the Taylor factor (3.03 ± 0.3) in multi-grain structures (Tadano *et al.* 2012). Other hardening parameters (τ_1 , θ_0 and θ_1) were identified after VPSC computations (Figure 2). It should be noted that 12 primary slip systems used as crystal plasticity inputs were activated in the face centered cubic crystal and the twinning mechanism was neglected since it does not contribute to the deformation during machining (Sui *et al.*, 2021, 2018). VPSC model was used to calculate the equivalent stress-strain response of uniaxial deformation of Inconel 718 (Figure 3). **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** shows the comparison of the predicted deformation response and the tensile loading results. As shown in **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**, the agreement is nearly exact except for the initial plastic deformation as it is a common observation in the crystal plasticity modelling (Bal, 2018, Bal *et al.*,

2016), and it indicates that the numerical solution is adequate in predicting the stresses during cutting of Inconel 718. The experimental results proved that, the modelling of material deformation has been successfully carried out. Therefore, the VPSC material modelling was used for the prediction of the equivalent stress-strain graph with the same hardening parameters.

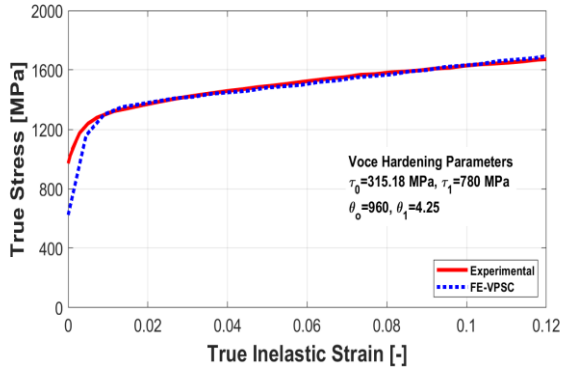


Figure 2. Crystal plasticity modeling of Inconel 718.

The FE mesh was applied to each material to observe the stress strain distribution. Then, the VPSC material modelling was used to predict equivalent stress strain distribution in the plastic region. The velocity gradients for each cutting condition must be obtained to simulate the texture evolution by the VPSC modelling. The same Voce hardening parameters were used in the crystal plasticity based multi scale modelling to control the activation of the slip modes during machining of Inconel 718.

Table 2 shows the velocity gradients for a combination of different cutting speeds and feeds obtained via the Deform 2D software. The usability and validity of this incorporation were utilized successfully before (Onal et al. 2015, 2014).

Table 2. Velocity gradient tensors for machining of Inconel 718 at various cutting parameters

Feed [mm/rev]	Cutting Speed [m/min]								
	15			30			60		
0.040	0.84	1	0	0.75	1	0	1.02	1	0
	1	-0.42	0	1	-0.375	0	1	-0.51	0
	0	0	-0.42	0	0	-0.375	0	0	-0.51
0.050	1.01	1	0	0.27	1	0	0.89	1	0
	1	-0.505	0	1	-0.135	0	1	-0.445	0
	0	0	-0.505	0	0	-0.135	0	0	-0.445
0.060	0.83	1	0	1.05	1	0	0.43	1	0
	1	-0.415	0	1	-0.525	0	1	-0.215	0
	0	0	-0.415	0	0	-0.525	0	0	-0.215
0.080	1.11	1	0	1.3	1	0	1.13	1	0
	1	-0.555	0	1	-0.65	0	1	-0.565	0
	0	0	-0.555	0	0	-0.65	0	0	-0.565
0.090	1.30	1	0	0.83	1	0	1.23	1	0
	1	-0.65	0	1	-0.415	0	1	-0.615	0
	0	0	-0.65	0	0	-0.415	0	0	-0.615
0.100	1.24	1	0	0.66	1	0	0.91	1	0
	1	-0.62	0	1	-0.33	0	1	-0.455	0
	0	0	-0.62	0	0	-0.33	0	0	-0.455

The velocity gradients for each cutting speed and feed were computed as show in

Table 2. Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı. shows the prediction of equivalent stress- strains with the VPSC simulations. Equivalent stress-strain

deformation responses of the machined materials were computed by VPSC using 18 different velocity gradient as an input data to define the plastic flow characteristics of each samples separately.

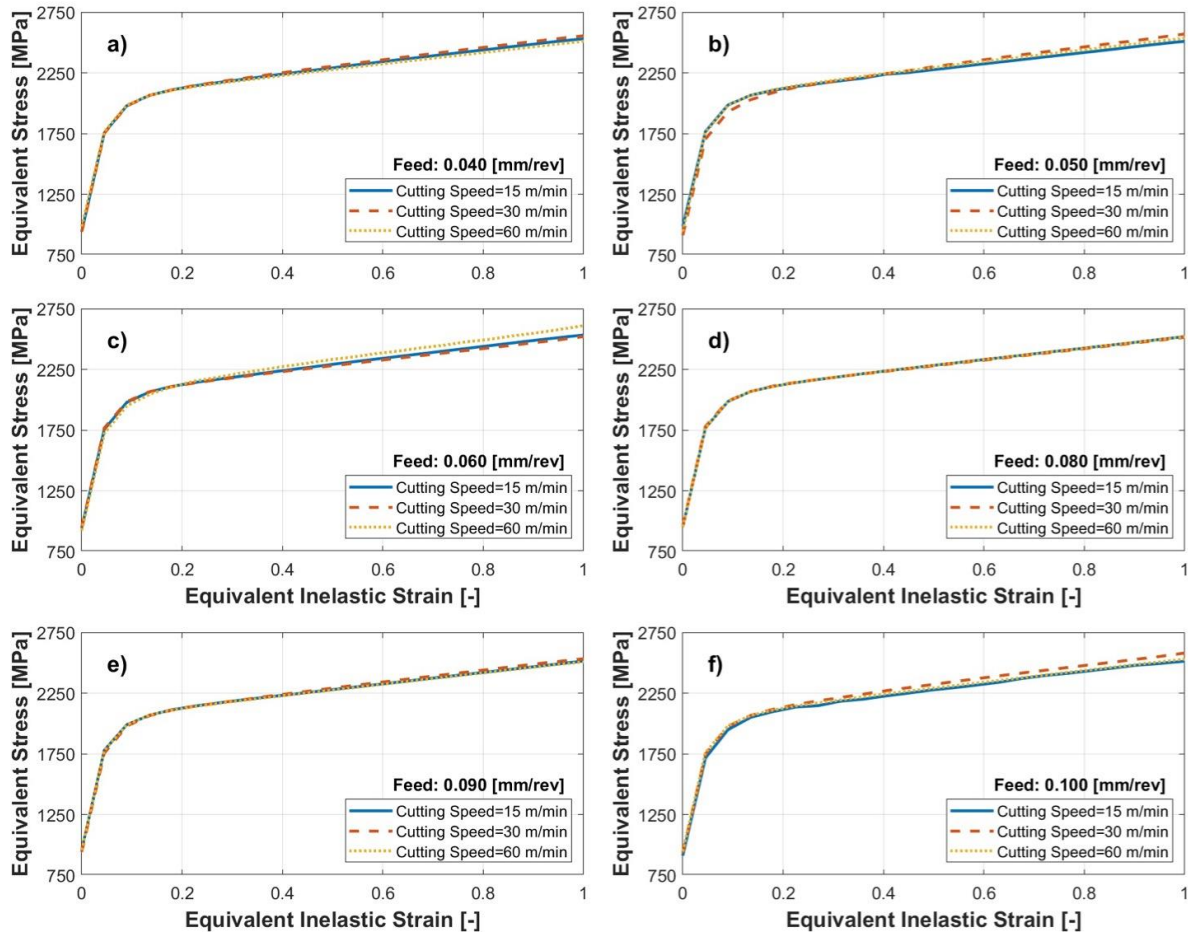


Figure 3. Predicted Equivalent Stresses - Strains for Inconel 718 at the feeds of a) 0.040 mm/rev, b) 0.050 mm/rev, c) 0.060 mm/rev, d) 0.080 mm/rev, e) 0.090 mm/rev and f) 0.100 mm/rev

A commercially available finite element software, STFC Deform 2D, was used to simulate the orthogonal cutting process of Inconel 718 based on the VPSC multiscale material model with Voce hardening law. In the simulations, the workpiece and tool were modeled as an elastic plastic material, and perfectly rigid, respectively. The dimension of the workpiece was the 2 mm x 0.4 mm and cutting tool geometry did not change the all the simulation. Approximately 3000 and 1230 second order quad elements with a minimum size of 0.004 mm and a curvature angle of 30° were placed on the workpiece and cutting tool, respectively. Dynamic meshes were also concentrated in the cutting zone as shown in **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** to model chip formation more effectively. **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** shows the stresses on the machined surfaces during orthogonal cutting of Inconel 718 at a cutting speed of 30 m/min and feed of 0.09 mm/rev. It should be noted that the

residual stresses were extracted after the machining simulation when the workpiece temperature reached to the ambient temperature (20 °C) for all cutting conditions to minimize the effects of cooling on the predictions.

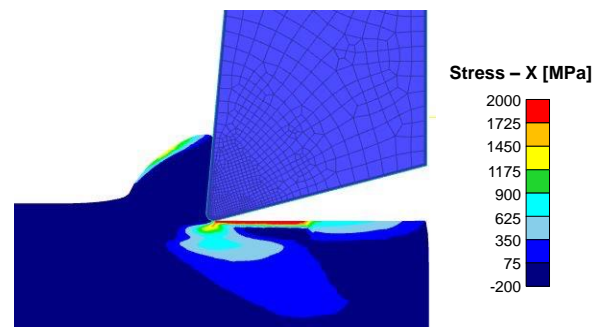


Figure 4. Predicted stresses of VPSC multiscale model on the workpiece during machining of Inconel 718.

3. Results and Discussion

In this section, the influence of cutting parameters on the cutting forces, thrust forces and residual stresses was investigated in machining of Inconel 718 since cutting speeds and feeds are limiting parameters due to the low thermal conductivity, high hardness and high temperature strength. Cutting and thrust forces were first measured during the orthogonal cutting tests and compared to the forces predicted by the multiscale material model and Johnson - Cook (J-C) constitutive model. Comparison between the machining induced residual stresses obtained by the X-ray diffraction technique and estimated by the two models was also presented.

3.1 Effect of Cutting Parameters on Cutting and Thrust Forces

The transient principal forces acting on the cutting tool were measured by a force dynamometer mounted on the tool turret of CNC lathe during all the cutting tests. The predicted and measured average cutting and thrust forces were calculated at steady state condition for each cutting parameter and shown in **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı..** As expected, the increase in the machining forces was fairly linear with the cutting speeds and feeds. Increasing the feed influenced the rate of experimental cutting forces greater than the thrust forces. Although the VPSC model showed the same trends for all cutting conditions studied, the cutting force rate remained almost constant for a cutting speed of 60 m/min in the J-C model predictions. Moreover, the thrust forces predicted by the J-C model were not influenced by the cutting speeds and feeds used in the cutting tests. This might be due to the simplified frictional model with a Coulomb friction coefficient in the J-C material model.

Although the cutting forces (tangential) were greater than the thrust forces at all feeds for a cutting speed of 15 m/min (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.a**), increasing the cutting speed led to a reduction in the cutting forces at a feed of 0.04 mm/rev for a cutting speed of 30 mm/min (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.b**) and at feeds smaller than 0.08 mm/rev for a cutting speed of 60 m/min (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.c**) in

orthogonal turning of Inconel 718 with a coated cutting tool. This could be due to the ratio of the cutting-edge radius to the feed rate since the apparent rake angle would be negative for small uncut chip thicknesses and cause an increase in the thrust forces. As can be seen from the **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**, the apparent coefficient of friction increases with the feed and cutting speed for the cutting conditions used in the machining tests.

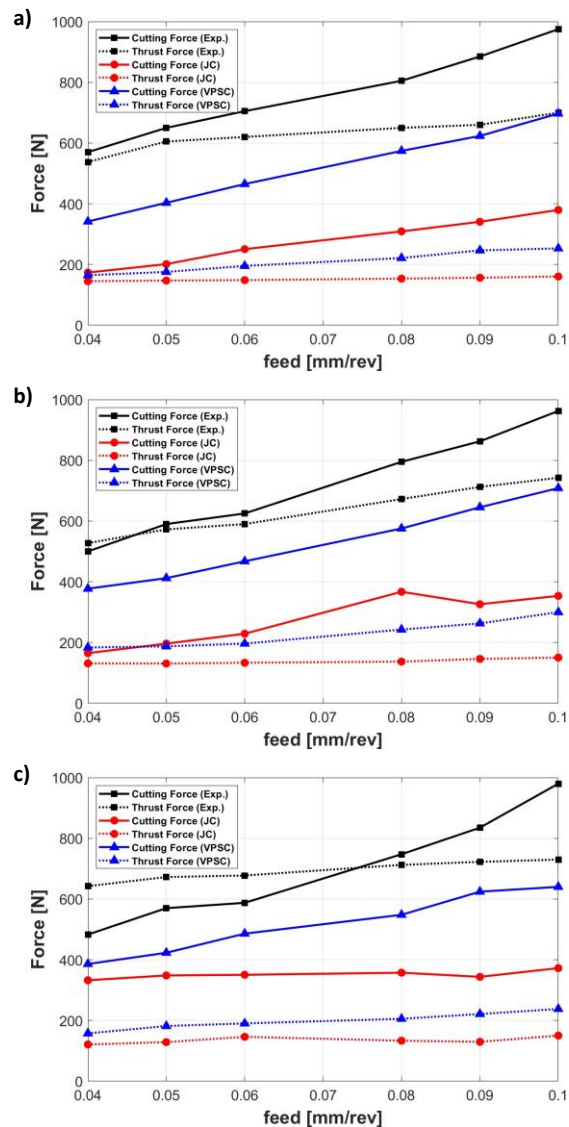


Figure 5. Effect of feeds on the cutting and thrust forces at cutting speeds of (a) 15 m/min, (b) 30 m/min, (c) 60 m/min.

As shown in **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**, the influence of feeds on the thrust force reduced significantly with the cutting speed. Thrust force only increased by 82.5 N at a cutting speed of 60

m/min when the feed was changed from 0.04 mm/rev to 0.1 mm/rev. It was also observed that increasing the cutting speed slightly reduce the cutting forces. All the experiments and simulations showed that the VPSC material model can capture the force trends better than the J-C model and it is in closer agreement with the measurement results for all the cutting conditions. This also indicates that the microstructural inputs are indeed the main factors and contribute to the prediction accuracy of the cutting and thrust forces.

3.1 Effect of Cutting Parameters on Residual Stresses

The machining induced residual stresses were first measured by X-ray diffraction (XRD) after each cutting tests as described in the section of Material and Experimental Setup, and shown in **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı..** The uncertainty in the XRD measurements is due to the variation of diffraction peaks, incident angle and off-axis angle. Within the range of the cutting parameters investigated, it was observed that the residual stresses on the machined surface were mainly tensile due to thermal strain associated with the cutting process. The residual stresses were also obtained from the machined surfaces of the finite element analysis after the cutting simulation was ended and the workpiece temperature were cooled down to the ambient temperature. A line was then placed onto the machined surface to extract the nodal values and the average residual stresses were calculated in Matlab for each cutting parameter. **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** shows the machining induced residual stresses as a function of feed at cutting speeds of 15 m/min, 30 m/min and 60 m/min. The machining induces residual stresses decreased significantly for a feed of greater than 0.09 mm/rev, and unlike the J-C constitutive model, the viscoplastic self-consistent (VPSC) model could capture this reduction for all cutting speeds. XRD measurements showed that tensile residual stresses occur in orthogonal machining of Inconel 718 with positive rake angle coated inserts, except for a feed of 0.1 mm/rev at a cutting speed of 15 m/min. Even if the residual stress slightly reduced in the VPSC model at this condition and became less tensile, it

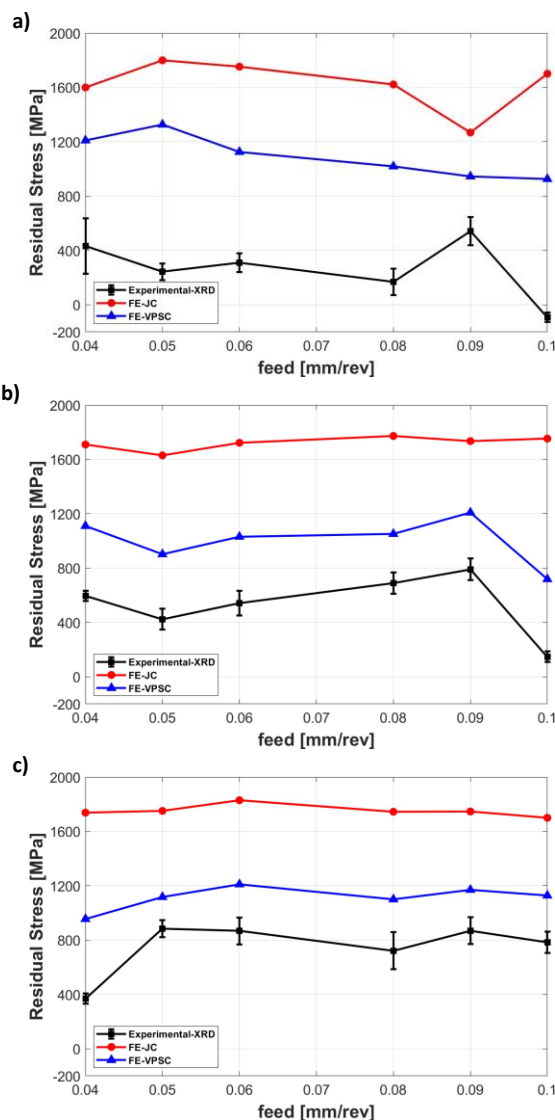
was not compressive. On the contrary, the J-C model predicted a sharp increase in the residual stress at this cutting condition.

Although the residual stresses increased with the cutting speeds, there were no significant trends observed regarding the residual stresses with respect to the feeds. Increasing the feed from 0.05 mm/rev to 0.08 mm/rev resulted in a reduction in the residual stress by 14 MPa at a cutting speed of 60 m/min whereas it increased the residual stress by 360 MPa at 30 m/min. The maximum residual stress (870 MPa) was measured at a cutting speed of 60 m/min for a feed of 0.09 mm/rev. Although the same amount of material ($120 \text{ mm}^3/\text{s}$) was removed at a cutting speed of 30 m/min and a feed of 0.08 mm/rev, and a cutting speed of 60 m/min and a feed of 0.04 mm/rev, the measured tensile residual stress was approximately 320 MPa less at the higher cutting speed condition. Since the thermally dominant deformation contributes to the magnitude of tensile residual stresses (Pawade *et al.* 2008), at high cutting speeds, most of the heat generated during the machining process will be transferred through the chips and the rate of the heat dissipation into the workpiece decreases. This may explain the reduction of residual stress in the tensile direction. It should be noted that the trend of the residual stresses may change with different levels of cutting parameters. Measurement of the cutting edge temperature would be required to investigate the relative importance of the thermal and mechanical effects.

As can be seen from the **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**, the agreement between the XRD measurements and VPSC predictions increases with the cutting speeds due to the higher contribution of the thermal strains. Although similar trends were observed between the experimental and numerically predicted results, the experimentally measured residual stresses were lower than the predictions of Johnson - Cook (J-C) constitutive model and viscoplastic self-consistent (VPSC) multiscale material model. The reason for this discrepancy could be due to the nature of X-ray beams because the measurements of residual stresses are averaged from a finite volume of the

workpiece material even if the X-ray beam is focused on the surface of the workpiece material (Noyan and Cohen, 1987), but they were compared with the results extracted from the machined surfaces. Since the magnitude of residual stresses decreases significantly on the subsurface layers (Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.), the sublayers contribute to the total diffracted intensity. Therefore, it is expected that the predicted residual stresses will be greater than the XRD measurements. Another possible reason is the inhomogeneous residual stress distributions on the machined surfaces. Nevertheless, the VPSC model improved the prediction accuracy by a maximum of approximately 21% when compared to the J-C material model in orthogonal machining of Inconel 718.

Figure 6. Measured and predicted residual stresses in XX direction at cutting speeds of (a) 15 m/min, (b) 30 m/min, (c) 60 m/min.



4. Conclusion

An unique multi-axial material model was incorporated into machining simulation to obtain more accurate results over classical material model. Orthogonal dry cutting tests were conducted with CVD coated grooving tools, and cutting force components were monitored during each experiment. Residual stresses after each experiment were determined by means of XRD. It was found that the residual stress increases with the cutting speeds although the feed does not have considerable effects on it, and the VPSC model was able to capture the trends of both cutting forces and the residual stresses more precisely in orthogonal cutting of Inconel 718. Overall, the proposed material model can be used in machining simulations to catalyse the selection machining parameters process, improve the surface integrity of the machined part and decrease the cost of whole machining process.

Acknowledgement

B. Bal acknowledges the financial support by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) ARDEB-3001 Initial R&D Projects Support Program under Project no. 118M253.

5. References

- Agrawal, S. and Joshi, S.S., 2013. Analytical modelling of residual stresses in orthogonal machining of AISI4340 steel. *Journal of Manufacturing Processes*, **15**(1), pp.167-179.
- Amato, K.N., Gaytan, S.M., Murr, L.E., Martinez, E., Shindo, P.W., Hernandez, J., Collins, S. and Medina, F., 2012. Microstructures and mechanical behavior of Inconel 718 fabricated by selective laser melting. *Acta Materialia*, **60**(5), pp.2229-2239.
- Arunachalam, R.M., Mannan, M.A. and Spowage, A.C., 2004. Residual stress and surface roughness when facing age hardened Inconel 718 with CBN and ceramic cutting tools. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **44**(9), pp.879-887.

- Bal, B., 2018. A study of different microstructural effects on the strain hardening behavior of Hadfield steel. *International Journal of Steel Structures*, **18**(1), pp.13-23.
- Bal, B., Koyama, M., Canadinc, D., Gerstein, G., Maier, H.J. and Tsuzaki, K., 2018. On the utility of crystal plasticity modeling to uncover the individual roles of microdeformation mechanisms on the work hardening response of Fe-23Mn-0.5 C TWIP steel in the presence of hydrogen. *Journal of Engineering Materials and Technology*, **140**(3).
- Bal, B., Sahin, I., Uzun, A. and Canadinc, D., 2016. A new venue toward predicting the role of hydrogen embrittlement on metallic materials. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **47**(11), pp.5409-5422.
- Calamaz, M., Coupard, D. and Girod, F., 2008. A new material model for 2D numerical simulation of serrated chip formation when machining titanium alloy Ti-6Al-4V. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **48**(3-4), pp.275-288.
- Da Silva, F.A.V., Denguir, L.A. and Outeiro, J.C., 2020. Residual stresses prediction in machining of Inconel 718 superalloy using a constitutive model considering the state of stress. *Procedia CIRP*, **87**, pp.527-532.
- Dixit, U.S., Joshi, S.N. and Davim, J.P., 2011. Incorporation of material behavior in modeling of metal forming and machining processes: A review. *Materials & Design*, **32**(7), pp.3655-3670.
- Eshelby, J., 2007. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. *Collected works of JD Eshelby*.
- Fitzpatrick, M.E., Fry, A.T., Holdway, P., Kandil, F.A., Shackleton, J. and Suominen, L., 2005. Determination of residual stresses by X-ray diffraction.
- Grzesik, W., Niesłony, P. and Laskowski, P., 2017. Determination of material constitutive laws for Inconel 718 superalloy under different strain rates and working temperatures. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **26**(12), pp.5705-5714.
- Hua, J., Umbrello, D. and Shivpuri, R., 2006. Investigation of cutting conditions and cutting edge preparations for enhanced compressive subsurface residual stress in the hard turning of bearing steel. *Journal of Materials Processing Technology*, **171**(2), pp.180-187.
- Jacobus, K., DeVor, R.E. and Kapoor, S.G., 2000. Machining-induced residual stress: experimentation and modeling. *J. Manuf. Sci. Eng.*, **122**(1), pp.20-31.
- Jawahir, I.S., Brinksmeier, E., M'saoubi, R., Aspinwall, D.K., Outeiro, J.C., Meyer, D., Umbrello, D. and Jayal, A.D., 2011. Surface integrity in material removal processes: Recent advances. *CIRP annals*, **60**(2), pp.603-626.
- Johnson, G.R., 1983. A constitutive model and data for materials subjected to large strains, high strain rates, and high temperatures. *Proc. 7th Inf. Sympo. Ballistics*, pp.541-547.
- Kocks, U.F., Tomé, C.N. and Wenk, H.R., 2000. *Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties*. Cambridge university press.
- Kortabarria, A., Armentia, I. and Arrazola, P., 2016. Sensitivity analysis of material input data influence on machining induced residual stress prediction in Inconel 718. *Simulation Modelling Practice and Theory*, **63**, pp.47-57.
- Lebensohn, R.A. and Tomé, C.N., 1993. A self-consistent anisotropic approach for the simulation of plastic deformation and texture development of polycrystals: application to zirconium alloys. *Acta metallurgica et materialia*, **41**(9), pp.2611-2624.
- Liang, S.Y. and Su, J.C., 2007. Residual stress modeling in orthogonal machining. *CIRP annals*, **56**(1), pp.65-68.
- Noyan, I.C. and Cohen, J.B., 2013. *Residual stress: measurement by diffraction and interpretation*. Springer.
- Onal, O., Bal, B.U.R.A.K., Canadinc, D. and Akdari, E., 2015. Experimental and numerical evaluation of thickness reduction in steel plate heat exchangers. *Journal of Engineering Materials and Technology*, **137**(4), p.041008.
- Onal, O., Bal, B., Toker, S.M., Mirzajanzadeh, M., Canadinc, D. and Maier, H.J., 2014. Microstructure-based modeling of the impact response of a

- biomedical niobium–zirconium alloy. *Journal of Materials Research*, **29**(10), pp.1123-1134.
- Outeiro, J.C., Pina, J.C., M'saoubi, R., Pusavec, F. and Jawahir, I.S., 2008. Analysis of residual stresses induced by dry turning of difficult-to-machine materials. *CIRP annals*, **57**(1), pp.77-80.
- Outeiro, J.C., Umbrello, D. and M'saoubi, R., 2006. Experimental and numerical modelling of the residual stresses induced in orthogonal cutting of AISI 316L steel. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **46**(14), pp.1786-1794.
- Pawade, R.S., Joshi, S.S. and Brahmkar, P.K., 2008. Effect of machining parameters and cutting edge geometry on surface integrity of high-speed turned Inconel 718. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **48**(1), pp.15-28.
- Rahman, M., Seah, W.K.H. and Teo, T.T., 1997. The machinability of Inconel 718. *Journal of materials processing technology*, **63**(1-3), pp.199-204.
- Rotella, G., Dillon Jr, O.W., Umbrello, D., Settineri, L. and Jawahir, I.S., 2013. Finite element modeling of microstructural changes in turning of AA7075-T651 alloy. *Journal of Manufacturing Processes*, **15**(1), pp.87-95.
- Salio, M., Berruti, T. and De Poli, G., 2006. Prediction of residual stress distribution after turning in turbine disks. *International Journal of Mechanical Sciences*, **48**(9), pp.976-984.
- Sharman, A.R.C., Hughes, J.I. and Ridgway, K., 2006. An analysis of the residual stresses generated in Inconel 718™ when turning. *Journal of Materials Processing Technology*, **173**(3), pp.359-367.
- Sjöberg, T., Kajberg, J. and Oldenburg, M., 2018. Calibration and validation of three fracture criteria for alloy 718 subjected to high strain rates and elevated temperatures. *European Journal of Mechanics-A/Solids*, **71**, pp.34-50.
- Strenkowski, J.S. and Carroll III, J.T., 1985. A finite element model of orthogonal metal cutting.
- Sui, S., Li, Z., Zhong, C., Zhang, Q., Gasser, A., Chen, J., Chew, Y. and Bi, G., 2021. Laves phase tuning for enhancing high temperature mechanical property improvement in laser directed energy deposited Inconel 718. *Composites Part B: Engineering*, **215**, p.108819.
- Sui, S., Zhong, C., Chen, J., Gasser, A., Huang, W. and Schleifenbaum, J.H., 2018. Influence of solution heat treatment on microstructure and tensile properties of Inconel 718 formed by high-deposition-rate laser metal deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, **740**, pp.389-399.
- Tadano, Y., Kuroda, M. and Noguchi, H., 2012. Quantitative re-examination of Taylor model for FCC polycrystals. *Computational materials science*, **51**(1), pp.290-302.
- Torrano, I., Barbero, O., Kortabarria, A. and Arrazola, P.J., 2011. Prediction of residual stresses in turning of Inconel 718. *Trans Tech Publications Ltd.*, **223**, pp. 421-430).
- Ulutun, D., Alaca, B.E. and Lazoglu, I., 2007. Analytical modelling of residual stresses in machining. *Journal of Materials Processing Technology*, **183**(1), pp.77-87.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 015903 (260-269)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 015903 (260-269)

DOI: 10.35414/akufemubid.1106626

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigating the Wear Behaviors of Silane Coated Silica Filled Glass/Epoxy Nanocomposites

Çağrı UZAY¹¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Dept. of Mechanical Engineering, Kahramanmaraş, Türkiye.e-mail: cagriuzay@ksu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7713-8951>

Geliş Tarihi: 20.04.2022 Kabul Tarihi: 25.01.2023

Abstract

Wear behaviors of silane coated silica (SiO₂) nanoparticle-filled glass fiber reinforced polymer composites were investigated depending on the type of silane coating (KH550: γ -Aminopropyl-triethoxy-silane and KH570: γ -Methacryloxypropyl-trimethoxy-silane) and nanoparticle percentages within the polymer matrix. Unlike the cases given in most research studies, the silanized silica nanoparticles were used as received. Therefore, the synergistic effects of silanization and nanoparticle reinforcement were successfully applied since the silanization process was eliminated. The matrix modification with the nanoparticles was carried out using an ultrasound homogenizer, and then the modified matrix was reinforced with glass fibers. Scanned electron microscopy revealed the disperse ability of silanized silica nanoparticles within the glass/epoxy composites. The wear behaviors of the developed composites were investigated via a ball-on-disc tribology device. Wear track profiles were obtained depending on the width and depth of the wear. The length of wear track and wear mechanisms were determined by a stereomicroscope. The findings have shown that both types of silane coating and silica nanofiller percentages significantly affected the wear rate of the composite structures.

Keywords

Glass fiber; Nano silica;
Silane coating agents;
Wear test; Wear
mechanisms.

Silan Kaplı Silika Dolgulu Cam/Epoksi Nanokompozitlerin Aşınma Davranışlarının Araştırılması

Öz

Silan kaplı silika (SiO₂) nanoparçacık dolgulu cam elyaf takviyeli polimer kompozitlerin aşınma davranışları, silan kaplama tipine (KH550: γ -Aminopropyl-triethoxy-silan, KH570: γ -Methacryloxypropyl-trimethoxy-silan) ve polimer matrisi içindeki nanoparçacık yüzdelere bağlı olarak incelenmiştir. Birçok araştırma çalışmasından farklı olarak, silanize silika nanoparçacıklar hazır bir şekilde kullanıldı. Bu nedenle silanizasyon işlemi ortadan kaldırdığı için silanizasyon ve nanoparçacık takviyesinin sinerjistik etkileri başarıyla uygulandı. Nanopartiküller ile matris modifikasyonu, ultrasonik homojenleştirici kullanılarak gerçekleştirildi ve ardından modifiye edilmiş matris, cam elyaflarla güçlendirildi. Taramalı elektron mikroskobu, cam/epoksi kompozitler içinde silanize silika nanoparçacıkların dağılımlarını göstermiştir. Geliştirilen kompozitlerin aşınma davranışları bir triboloji cihazı ile incelenmiştir. Aşınmanın genişliğine ve derinliğine bağlı olarak aşınma izi profilleri elde edilmiştir. Aşınma izinin uzunluğu ve aşınma mekanizmaları bir stereomikroskop ile belirlendi. Bulgular, her iki silan kaplama tipinin ve silika nanodolgu yüzdelere bağlı olarak aşınma durumunu önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler

Cam elyaf; Nano silika;
Silan kaplama ajanı;
Aşınma testi; Aşınma
mekanizmaları.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Thermosetting fiber-reinforced polymer (FRP) composites, commonly including epoxy, have a low resistance to impact loads and show brittle failure behavior and poor tribological properties (Kwon *et*

al. 2017, Wu *et al.* 2015, Zhao *et al.* 2019). They also have poor thermal conductivity with high thermal expansion coefficients (Kausar 2020). By keeping the structural lightweight of the composites, the polymer matrix materials can be modified with

organic and inorganic particles (Deng *et al.* 2008) to enhance the structural performance of the FRP composites. Using secondary reinforcement elements like nano or microstructures can provide further improvements in the electrical, mechanical, physical, and thermal properties of the FRP composites (Bertasius *et al.* 2019, Liang and Wong 2017). Moreover, matrix strengthening can contribute to the out-of-plane properties of the composites (Shokrieh *et al.* 2015). The common additive materials that can be used as the secondary reinforcing constituents are carbon nanotube (Tang *et al.* 2013), graphene (Jia *et al.* 2018), silica (Panse *et al.* 2016), titania (Rubab *et al.* 2014), alumina (Mohanty and Srivastava 2015), and boron carbide (Geren *et al.* 2021).

The enhancements obtained by the matrix toughening with nano or microparticles are attributed to the reduced voids within the composite laminates, improved resistance to delamination failure of the laminates, and strong interfacial adhesion bonding between the fibers and the modified matrix (Kuzmin *et al.* 2016, Muralidhara *et al.* 2020, Wu *et al.* 2015). However, nanoparticles offer outstanding advantages even at very low contents than their microparticle counterparts (Elango and Faudzi 2015). Because nanoparticles have a high specific surface area that conducts a bridging effect, leading to better crack inhibition performance (Pun *et al.* 2019).

Silica (SiO₂) nanoparticles are inorganic materials and have widespread usage due to their very low cost, high specific surface area, high-temperature resistance, and nontoxic features (Megahed *et al.* 2019, Pun *et al.* 2019, Wu *et al.* 2015). Lazar *et al.* (2018) used silica nanoparticles as a secondary reinforcement to improve the bending strength of glass FRP composites, and they obtained a nearly 40% increase at 0.75 wt.% of silica to epoxy resin ratio. Yıldırım *et al.* (Yildirim *et al.* 2017) increased the thermal decomposition temperature values of glass FRP composites with the addition of silica nanoparticles by about 45 °C. However, silica nanoparticles have poor disperse ability due to the susceptibility of their reaction with water

molecules, and thus the, agglomeration commonly becomes a challenging issue even at very low dispersion percentages (Saberian *et al.* 2019, Wang *et al.* 2019). The aggregation can also be attributed to the high surface energy of the nanoparticles (Ozsoy *et al.* 2017). The silica nanoparticles have been chemically treated with silane coupling agents to avoid agglomerations. The silane coatings can provide better dispersibility of the silica nanoparticles and conduct a bridging effect, obtaining higher mechanical and thermal properties (Allahverdi *et al.* 2012).

There are several commercial silane coupling agents such as KH550, KH560, KH570, and KH792 to functionalize the silica nanoparticles. A significant improvement in the adhesion can be achieved between the reinforcing fillers and the matrix material due to the presence of silane coupling agents (Panin *et al.* 2019). In the literature, many researchers have usually applied silanization process to eliminate the disadvantages of silica nanoparticles. Wu *et al.* (2015) used a KH550 type silane coupling agent and highly reduced the agglomeration of the nanoparticles within the epoxy matrix. Zhang *et al.* (2021) compared the effects of different silane coupling agents on the mechanical and thermal properties of the polymer matrix. The results showed that the KH550 and KH792 types of silane coatings on silica nanoparticles provided significant improvements compared to the KH560 and KH570 types. Wang *et al.* (2019) also reported the better integration of KH550 considering the thermodynamical properties of silanized SiO₂/cellulose composites.

The polymer matrix composites reinforced with several fibers and additive materials as fillers have been subjected to wear in many engineering applications. Therefore, investigations of the reinforced composites with modified matrix materials on the tribological properties have also attracted researchers. Zhao *et al.* (2019) reported a considerable reduction in coefficient of friction (COF) and wear rate values of epoxy composites by incorporating nano-sized boron nitride filler. Ozsoy *et al.* (2017) dispersed microparticles (alumina,

titania, and fly ash) into the epoxy and improved the COF and specific wear rates; 20 wt.% of fly ash micro fillers provided the best reductions. Silane coupling agents also play an important role to achieve better anti-wear properties. Panin *et al.* (2019) compared two silane-containing modifiers (Penta 1006 and KH550) for the wear properties of chopped glass fiber-filled ultrahigh molecular weight polyethylene composites. They reported that KH550 provided more effective compatibility with the glass fibers, so better tribological properties were obtained.

In this study, the effects of as received silane coated silica nanoparticles on the wear behaviors of nano-silica filled glass FRP composites were investigated. Both KH550 (γ -Aminopropyl-triethoxy silane) and KH570 (γ -Methacryloxypropyl-trimethoxy silane) silane coated silica nanoparticles were dispersed within epoxy at a weight ratio of 1.5% and 3%, respectively. Then the modified polymer matrix was reinforced with plain-woven glass fibers, acting as the primary reinforcement. The wear loss, specific wear rate, and wear mechanisms of the developed composites were evaluated considering the type of silane coating and nanofiller percentages.

2. Materials and Method

2.1 Composite Constituents and Manufacturing

The developed composites have consisted of plain-woven glass fibers, epoxy resin set, and silanized silica (SiO_2) nanoparticles. Glass fibers have 2560 kg/m^3 density, 3400 MPa tensile strength, 73 GPa tensile modulus, and the elongation at break of the fibers is 2.75 %. Epoxy resin set consists of L160 epoxy resin and H160 hardener, which the materials were mixed at a weight ratio of 100:25. The polymer matrix has a density of about 1190 kg/m^3 , and the tensile, compressive, and impact strength values are

approximately 75 MPa, 90 MPa, and 45 kJ/m^2 , respectively. The elongation at break of the matrix is between 5-6.5%. The silanized SiO_2 nanoparticles have a particle size of 18-35 nm and a specific surface area of 150-550 m^2/gr . The types of silane coatings were KH550 (γ -Aminopropyl-triethoxy silane) and KH570 (γ -Methacryloxypropyl-trimethoxy silane). The amount of silane coatings for both KH550 and KH570 is 3-4% with respect to the amount of silica. The purity of silane-coated SiO_2 nanoparticles is above 95.9% and 96.3% for KH550 and KH570, respectively. All these specifications were obtained from the suppliers. The nanoparticles were used as received; therefore, the silane treatment process of silica nanoparticles was eliminated.

The nanocomposites were manufactured in two stages. Once the modified polymer matrix materials were obtained and then they were reinforced with glass fibers. The steps of the manufacturing process are presented in Figure 1.

2.2 Microscopic Examinations

Scanned electron microscopy (SEM) and stereomicroscope were utilized in the present study. The SEM was used to analyze the dispersibility of silanized SiO_2 nanoparticles within the glass/epoxy composites. The observations were made via Quanta 650 Field Emission SEM device, and to improve the image quality a very thin conductive coating material was applied over the specimens. The stereomicroscope was used via Nikon SMZ1500 stereomicroscope device to measure the wear track's length and determine the wear mechanisms on the worn surfaces.

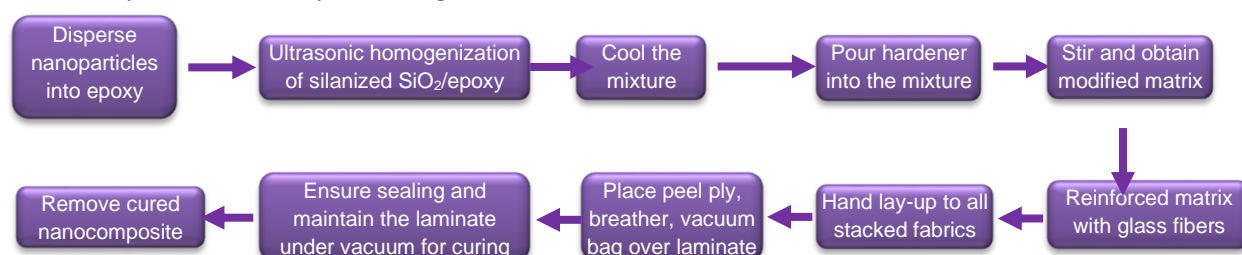


Figure 1. The manufacturing process of the silanized silica filled glass FRP nanocomposites

2.3 Wear Test

The wear tests were carried out to reveal the wear behavior of the silanized nano silica filled glass FRP composites. The investigations were made by utilizing a ball-on-disc type multi-functional tribometer testing device (UTS Tribolog /www.uts-design.com, Turkey). The tests were performed as dry rotating for a sliding distance of 400 m under 35 N normal load for approximately one hour. The rotating speed was 125.6 mm/s and the ball material was 6 mm diameter Al₂O₃. During the wear tests, wear track profiles of the hybrid composites were obtained according to the scanned distance and wear depth.

To compare the rate of wear, the volume loss (V) of the nanocomposites was determined. V values were calculated based on the product of integrated area of the wear track profiles and the average track length (L). This procedure was also reported in the literature (Aguilera-Camacho *et al.* 2021). Then the specific wear rate can be calculated according to Equations (1) and (2) (Aguilera-Camacho *et al.* 2021).

$$V = A_{wt} \times L \quad (1)$$

$$K = \frac{V}{F.S} \quad (2)$$

Where V is the volume loss (mm³), A_{wt} is the wear track integrated area (mm²), L is the track length (mm) that is measured on the worn surface with the aid of a stereomicroscope, K is the specific wear rate (mm³/Nm), F is the applied load (N), and S is the sliding distance (m).

3. Results and Discussion

3.1 Analysis of Silanized Silica Nanoparticles' Dispersibility

The dispersibility of silanized silica nanoparticles within the polymer matrix were examined with SEM images. Figure 2 presents the glass FRP (GFRP) composites hybridized with silanized silica nanoparticles depending on the type of silane coating and filler percentages. The sizes of some detected nanoparticles were measured, and the values are given in Figure 2.

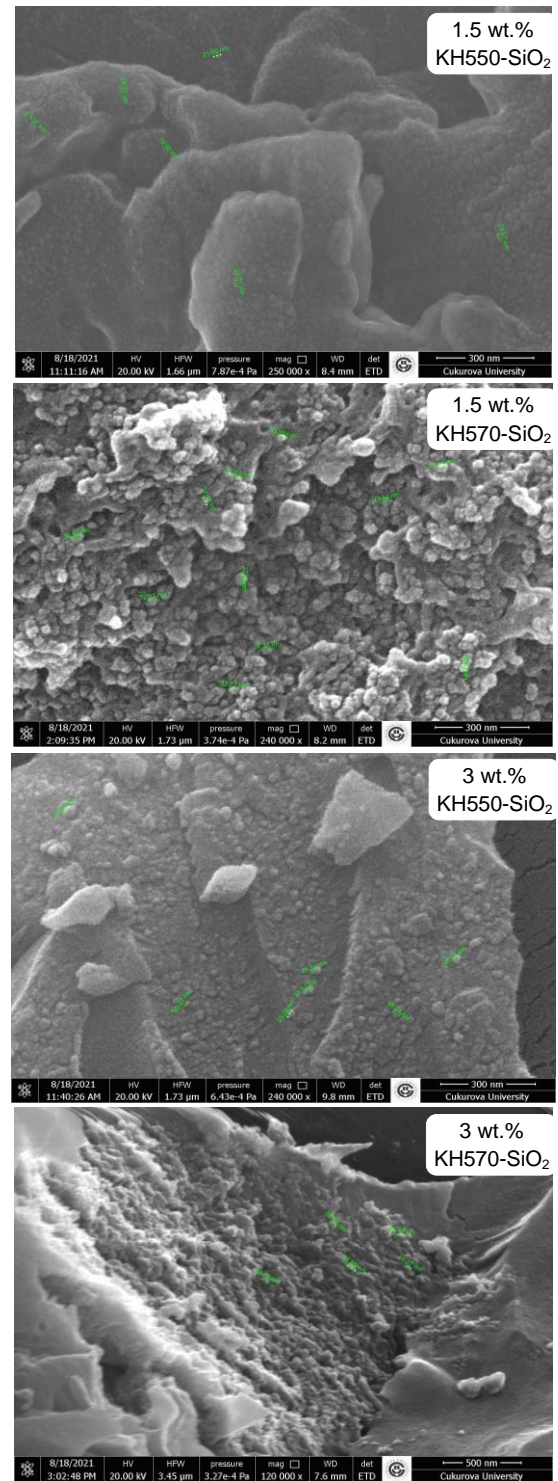


Figure 2. SEM images of the silanized silica filled GFRP nanocomposites

According to the supplier's datasheet, the size of nanoparticles is in the range of 18–35 nm. As shown in Figure 2a (1.5 wt.% KH550 SiO₂ filler addition) and 2c (3 wt.% KH550 SiO₂ filler addition), nanoparticles' sizes are below 35 nm. However, the sizes of some nanoparticles are around 35 nm in Figure 2b (1.5 wt.% KH570 SiO₂ filler addition), and the sizes of some nanoparticles are above 35 nm in Figure 2d (3 wt.% KH570 SiO₂ filler addition). It is evident that the KH550 silane type has provided better integrity with the polymer matrix, so improved adhesion bonding was achieved. In the literature, Wang *et al.* (2020) functionalized the glass/PVC composites with KH550, KH560, and KH570. Their reported SEM images showed that the KH550 type of coating provided the best interfacial bonding of the glass fibers. On the other hand, the use of KH570 type silane coating did not finely homogenize the nanoparticles into smaller grains at 1.5 wt.% filler addition and did not prevent agglomeration at 3 wt.% filler addition. The poor dispersibility adversely affects the load transfer between the matrix and the reinforcements leading to weakness in mechanical properties (Ulus *et al.* 2016, Zheng and Park 2019).

3.2 Wear Behavior

The wear resistances of the nanocomposites were revealed based on the wear track profiles. The wear depth versus scanned distance curves, given in Figure 3, comparatively presents the wear track profiles of the nanocomposites. Both the type of silane coating and nanoparticle percentages have significantly affected the wear behaviors. KH550 coated silica filled GFRP nanocomposite has provided lower wear depth than that of KH570 coating, irrespective of filler percentages. On the other hand, the maximum depth of wear values of 1.5 wt.% silica filled GFRP nanocomposites were obtained at higher scanned distance values than that of 3 wt.% silica filled GFRP nanocomposites, irrespective of silane coating type. It can be inferred that increasing the filler percentages has caused the hybrid composite to be worn earlier.

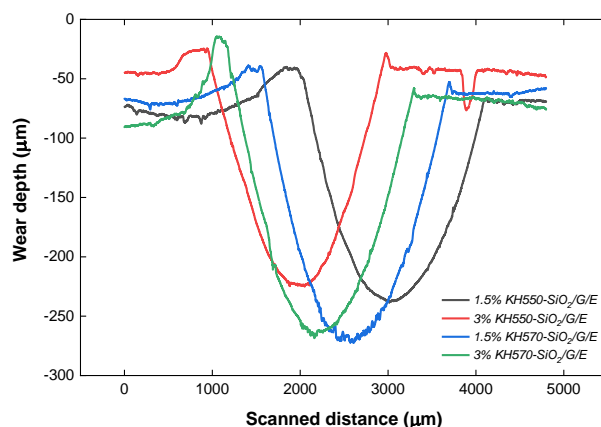


Figure 3. Wear track profiles of silanized SiO₂ filled GFRP nanocomposites.

The area (A_{wt}) under the curves was shaded, as shown in Figure 4. It can be seen that the area obtained from both 1.5 wt.% and 3 wt.% filler addition was found to be nearly the same for each silane coating. However, KH550-SiO₂ fillers have provided the GFRP nanocomposite to obtain a lower track area than that of KH570-SiO₂ fillers, irrespective of filler percentages. Because the depth of wear was observed higher in the case of KH570 silane coating. This could be due to the better integration of the KH550 silane coating agent for SiO₂ nanoparticles leading to improved interlaminar adhesion between the glass fibers and the modified matrix. Therefore, the resistance of KH550 coated silica-filled GFRP nanocomposites against wear was better, leading to a lower depth of wear. Panin *et al.* (2019) also recommended applying silane coating of KH550 for better anti-wear properties. On the other hand, the higher depth of wear obtained with KH570 coated silica-filled GFRP nanocomposites could be attributed to the non-uniform distribution of the nanoparticles, leading to poor interfacial strength between the glass fiber and the matrix. The agglomerations can weaken the load transfer and accelerates the composites' failure due to the stress concentration around the agglomerates. Guo *et al.* (2019) compared the silanization effects of KH550 and KH570 and reported that KH550 had more impact on the conducting of strong adhesion bonding that led to improved wear resistance.

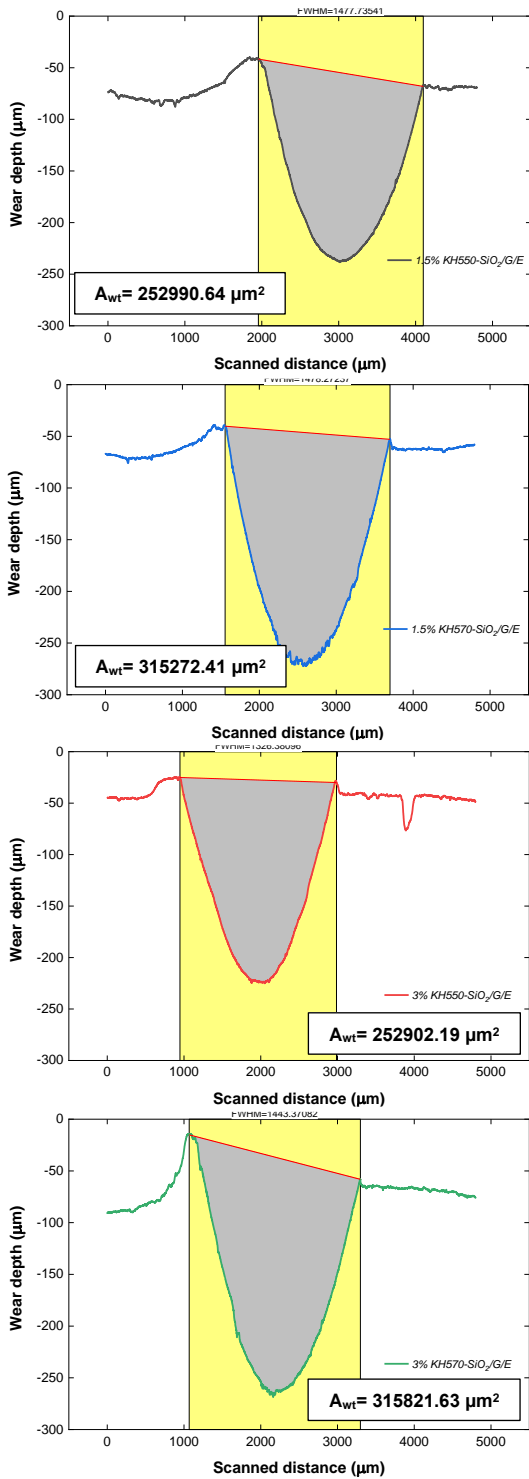


Figure 4. The area under the wear track profile (A_{wt}) of the silanized silica filled GFRP nanocomposites.

The length of wear track values of the nanocomposites was obtained using a stereomicroscope. As seen in Figure 5, the track length was measured on the worn surfaces and recorded from several locations. The average L values and their standard deviations are written in Table 1.

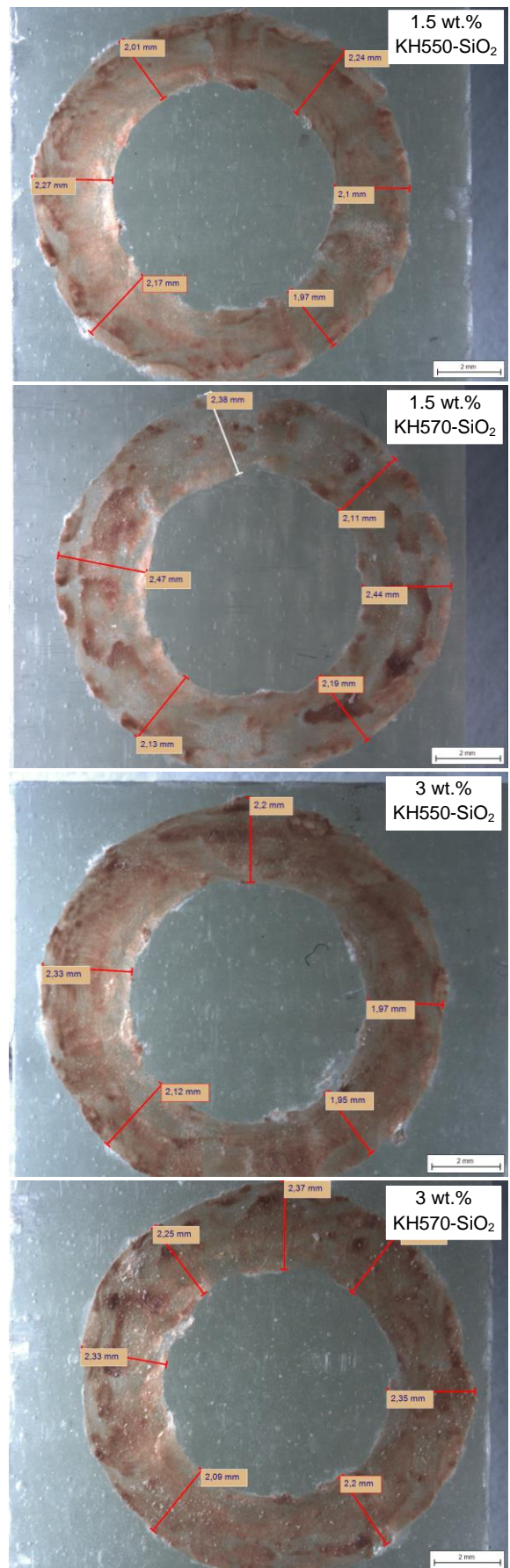


Figure 5. Measurements of wear track length of the silanized silica filled GFRP nanocomposites.

When Table 1 is scrutinized, the approximate wear track area (A_{wt}) was found 0.25 mm² and 0.32 mm² for KH550 and KH570 coated silica GFRP nanocomposites, respectively, and there is no significant difference between the nanocomposites having various filler percentages for each of the silane coating types. Similar trend can also be seen for other parameters in Table 1. The wear rate values were approximately found 38×10^{-6} mm³/Nm and 52×10^{-6} mm³/Nm for KH550 and KH570 coated silica GFRP nanocomposites, respectively. KH570 silane coating for silica nanoparticles has caused about 36-38% higher volume loss and specific wear rate compared to the results of KH550.

The wear failure mechanisms of the nanocomposites were examined on the worn surfaces using the stereomicroscope. Plastic deformation and adhesion are the typical wear mechanisms observed mainly for the KH550 silane coated silica GFRP nanocomposites, as seen in Figures 6a and 6c. Because the worn surfaces are seen wavy. The failure mechanisms for KH570 silane coated silica GFRP nanocomposites (Figures 6b and 6d) were developed in a severe condition compared to the KH550. Also, wear debris particles, and pit formations were more visible in Figures 6b and 6d. Similar wear mechanisms were observed by Sharma *et al.* (2020).

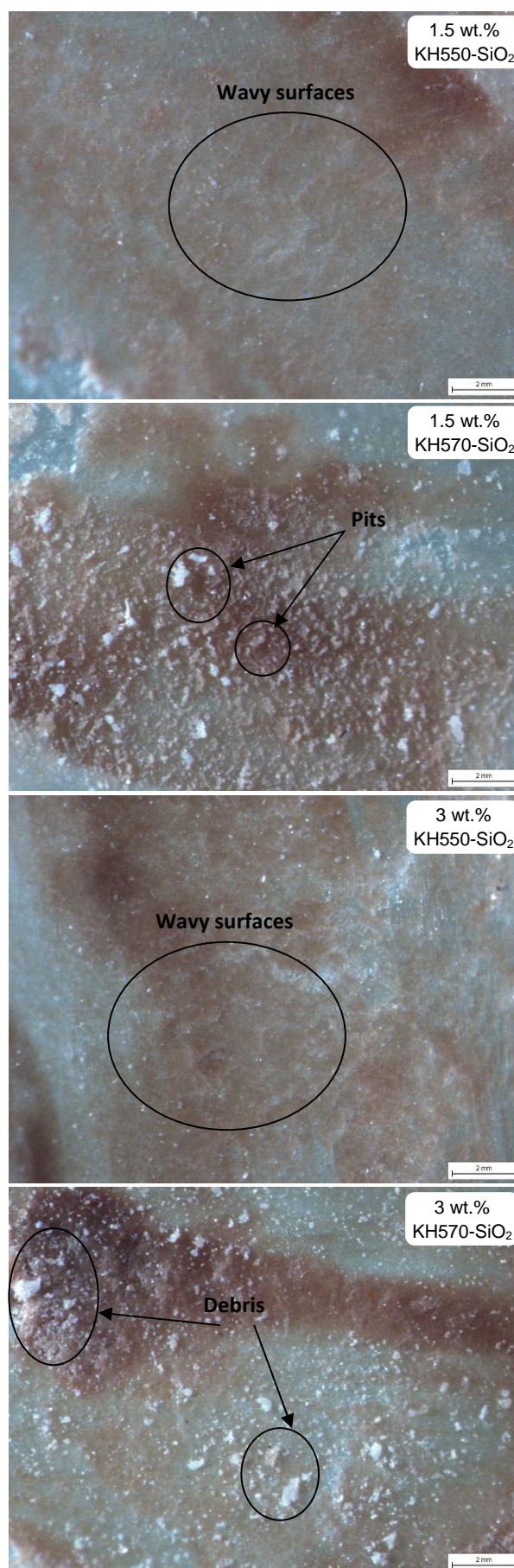


Figure 6. Stereomicroscope examination of wear mechanisms of silanized silica filled GFRP nanocomposites.

Table 1. Wear results of the silanized silica filled GFRP nanocomposites.

Nanocomposites	A _w t (mm ²)	L (mm)	V (mm ³)	K (mm ³ /Nm) x 10 ⁻⁶
1.5 wt.% KH550-SiO ₂ /G/E	0.25299	2.098 (0.099)	0.531	37.91
3 wt.% KH550-SiO ₂ /G/E	0.25290	2.114 (0.142)	0.534	38.19
1.5 wt.% KH570-SiO ₂ /G/E	0.31527	2.322 (0.136)	0.732	52.29
3 wt.% KH570-SiO ₂ /G/E	0.31582	2.300 (0.064)	0.726	51.89

4. Conclusion

The effects of nano-silica percentages and type of silane coating over the nanoparticles on the glass FRP composites have been revealed based on the wear behaviors. Both the filler amount and silane type have significant effects on the results. Mainly, the following conclusions can be drawn from the study:

- Silane coating of silica nanoparticles with KH550 has provided better dispersibility than KH570.
- The wear grooves have become broader and deeper for KH570 coated silica-filled GFRP nanocomposites. The length and area of wear track values were found to be approximately 10% and 25% higher when compared to that of KH550 coated silica-filled GFRP nanocomposites.
- *Increasing the silanized silica filler percentages (irrespective of silane type) led to the wearing out of GFRP nanocomposites at relatively lower scanned distance values.*
- The volume loss and specific wear rate values of KH550 coated silica-filled GFRP nanocomposites were 36-38% lower than that of KH570, irrespective of the filler percentages.
- While the wear debris particles and pit formations were the dominant wear mechanisms for KH570 coated silica-filled GFRP nanocomposites, the waviness of the worn surfaces observed for KH550 coated silica filled GFRP nanocomposites has indicated the wear mechanisms of plastic deformation and adhesion.

Acknowledgement

This study has been supported by Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Scientific Research Projects

Coordination Unit, under a grant number of 2020/9-32 M.

5. References

- Aguilera-Camacho, L. D., Hernández-Sierra, M. T., García-Miranda, J. S., and Moreno, K. J., 2021. On the Influence of Tribological Properties of AISI 4140 Annealed Steel against Ceramic Counterparts under Dry and Lubricated Conditions and Their Effect on Steel Microstructure. *Metals*, **11(8)**, 1275.
- Allahverdi, A., Ehsani, M., Janpour, H., and Ahmadi, S., 2012. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, **75(4)**, 543-548.
- Bertasius, P., Meisak, D., Macutkevic, J., Kuzhir, P., Selskis, A., Volnyanko, E., and Banys, J., 2019. Fine Tuning of Electrical Transport and Dielectric Properties of Epoxy/Carbon Nanotubes Composites via Magnesium Oxide Additives. *Polymers*, **11(12)**.
- Deng, S., Zhang, J., Ye, L., and Wu, J., 2008. Toughening epoxies with halloysite nanotubes. *Polymer*, **49(23)**, 5119-5127.
- Elango, N., and Faudzi, A. A. M., 2015. A review article: investigations on soft materials for soft robot manipulations. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **80(5-8)**, 1027-1037.
- Geren, N., Acer, D. C., Uzay, C., and Bayramoglu, M., 2021. The effect of boron carbide additive on the low-velocity impact properties of low-density foam core composite sandwich structures. *Polymer Composites*, **42(4)**, 2037-2049.
- Guo, Y., Zhang, Z., Cao, Z., and Wang, D., 2019. Wear behavior of hollow glass beads (HGB) reinforced nitrile butadiene rubber: Effects of silane coupling agent and filler content. *Materials Today Communications*, **19**, 366-373.

- Jia, Z., Feng, X., and Zou, Y., 2018. An investigation on mode II fracture toughness enhancement of epoxy adhesive using graphene nanoplatelets. *Composites Part B: Engineering*, **155**, 452-456.
- Kausar, A., 2020. Thermally conducting polymer/nanocarbon and polymer/inorganic nanoparticle nanocomposite: a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **59(8)**, 895-909.
- Kuzmin, K. L., Timoshkin, I. A., Gutnikov, S. I., Zhukovskaya, E. S., Lipatov, Y. V., and Lazoryak, B. I., 2016. Effect of silane/nano-silica on the mechanical properties of basalt fiber reinforced epoxy composites. *Composite Interfaces*, **24(1)**, 13-34.
- Kwon, D. J., Shin, P. S., Kim, J. H., Baek, Y. M., Park, H. S., DeVries, K. L., & Park, J. M., 2017. Interfacial properties and thermal aging of glass fiber/epoxy composites reinforced with SiC and SiO₂ nanoparticles. *Composites Part B-Engineering*, **130**, 46-53.
- Lazar, P. J. L., Sengottuvelu, R., and Natarajan, E., 2018. Assessments of Secondary Reinforcement of Epoxy Matrix-Glass Fibre Composite Laminates through Nanosilica (SiO₂). *Materials*, **11(11)**.
- Liang, M., and Wong, K. L., 2017. Study of Mechanical and Thermal Performances of Epoxy Resin Filled with Micro Particles and Nanoparticles. *Energy Procedia*, **110**, 156-161.
- Megahed, M., Megahed, A. A., and Agwa, M. A., 2019. The influence of incorporation of silica and carbon nanoparticles on the mechanical properties of hybrid glass fiber reinforced epoxy. *Journal of Industrial Textiles*, **49(2)**, 181-199.
- Mohanty, A., and Srivastava, V. K., 2015. Effect of alumina nanoparticles on the enhancement of impact and flexural properties of the short glass/carbon fiber reinforced epoxy based composites. *Fibers and Polymers*, **16(1)**, 188-195.
- Muralidhara, B., Babu, S. P. K., and Suresha, B., 2020. Studies on mechanical, thermal and tribological properties of carbon fibre-reinforced boron nitride-filled epoxy composites. *High Performance Polymers*, **32(9)**, 1061-1081.
- Ozsoy, I., Mimaroglu, A., and Unal, H., 2017. Influence of micro- and nanofiller contents on friction and wear behavior of epoxy composites. *Science and Engineering of Composite Materials*, **24(4)**, 485-494.
- Panin, S., Qitao, H., Kornienko, L., Alexenko, V., and Buslovich, D., 2019. Efficiency of glass fibers functionalization with different silane-containing modifiers for improving mechanical and tribotechnical properties of ultra-high-molecular weight polyethylene composites. *AIP Conference Proceedings*, **2141**, 040006.
- Panin, S. V., Qitao, H., Kornienko, L. A., Buslovich, D. G., and Alexenko, V. O., 2019. Effect of type and size of KH550 modified filler on mechanical and tribotechnical properties of UHMWPE composites. *AIP Conference Proceedings*, **2167(1)**, 020268.
- Panse, P., Anand, A., Murkute, V., Ecka, A., Harshe, R., and Joshi, M., 2016. Mechanical properties of hybrid structural composites reinforced with nanosilica. *Polymer Composites*, **37(4)**, 1216-1222.
- Pun, A. K., Siddhartha, and Singh, A. K., 2019. Thermo-mechanical and Erosion Wear Peculiarity of Hybrid Composites Filled with Micro and Nano Silicon Dioxide Fillers - A Comparative Study. *Silicon*, **11(4)**, 1885-1901.
- Rubab, Z., Afzal, A., Siddiqi, H. M., and Saeed, S., 2014. Preparation, Characterization, and Enhanced Thermal and Mechanical Properties of Epoxy-Titania Composites. *The Scientific World Journal*, 515739.
- Saberian, M. H., Ghasemi, F. A., Ghasemi, I., and Bagheri, M. S., 2019. Morphology, mechanical behavior, and prediction of A-glass/SiO₂/epoxy nanocomposite using response surface methodology. *Journal of Elastomers and Plastics*, **51(7-8)**, 669-683.
- Sharma, H., Misra, J. P., and Singh, I., 2020. Friction and wear behaviour of epoxy composites reinforced with food waste fillers. *Composites Communications*, **22**, 100436.
- Shokrieh, M. M., Ghoreishi, S. M., and Esmkhani, M., 2015. 11 - Toughening mechanisms of nanoparticle-reinforced polymers. In Q. Qin and J. Ye (Eds.), *Toughening Mechanisms in Composite Materials* (pp. 295-320): Woodhead Publishing.
- Tang, L.-C., Wan, Y.-J., Peng, K., Pei, Y.-B., Wu, L.-B., Chen, L.-M., Su, L.-J., Jiang, J.-X., Lai, G.-Q., 2013. Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and

spherical particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **45**, 95-101.

Ulus, H., Ustun, T., Şahin, O., Karabulut, S., Eskizeybek, V., and Avci, A., 2016. Low-velocity impact behavior of carbon fiber/epoxy multiscale hybrid nanocomposites reinforced with multiwalled carbon nanotubes and boron nitride nanoplates. *Journal of Composite Materials*, **50**.

Wang, L. H., Tang, C., Wang, X. B., and Zheng, W., 2019. Molecular dynamics simulation on the thermodynamic properties of insulating paper cellulose modified by silane coupling agent grafted nano-SiO₂. *AIP Advances*, **9(12)**.

Wang, S., Liu, Y., Chen, K., Xue, P., Lin, X., and Jia, M., 2020. Thermal and mechanical properties of the continuous glass fibers reinforced PVC composites prepared by the wet powder impregnation technology. *Journal of Polymer Research*, **27(4)**, 82.

Wu, Z. J., Wang, M., and Wang, Z., 2015. The gas phase SiO₂/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *High Performance Polymers*, **27(4)**, 469-475.

Yildirim, F., Aydin, M., and Avci, A., 2017. Mechanical properties of nano-SiO₂ reinforced 3D glass fiber/epoxy composites. *International Journal of Materials Research*, **108(4)**, 308-321.

Zhang, Z. X., Zhou, H. B., Li, W. T., and Tang, C., 2021. Molecular Simulation of Improved Mechanical Properties and Thermal Stability of Insulation Paper Cellulose by Modification with Silane-Coupling-Agent-Grafted Nano-SiO₂. *Processes*, **9(5)**.

Zhao, W. C., Zhao, W. J., Huang, Z. P., Liu, G., and Wu, B., 2019. Tribological performances of epoxy resin composite coatings using hexagonal boron nitride and cubic boron nitride nanoparticles as additives. *Chemical Physics Letters*, **732**.

Zheng, X. R., and Park, C. W., 2019. Thermal and mechanical properties of carbon fiber-reinforced resin composites with copper/boron nitride coating. *Composite Structures*, **220**, 494-501.

Araştırma Makalesi / Research Article

Lazer-Toz Yatağında Füzyon ile Üretilen Ti6Al4V Gyroid Yapıların Basma Dayanımlarının Nümerik ModellenmesiFatma Nur DEPBOYLU^{1*}, Özgür POYRAZ², Evren YASA³, Feza KORKUSUZ⁴^{1*}Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, Ankara²Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir³Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir⁴Hacettepe Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Spor Hekimliği Anabilim Dalı, Ankara

Sorumlu yazar e-posta*: fatmanur.depboylu@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0401-5923>
ozgurpoyraz@eskisehir.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9892-5738>
eyasa@ogu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5443-3598>
feza.korkusuz@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9486-3541>

Geliş Tarihi: 08.09.2022

Kabul Tarihi: 18.01.2023

Özet**Anahtar kelimeler**

Sonlu Elemanlar
Analizi; Gyroid Kafes
Yapı Tasarımı;
Ortopedik İmplant;
Titanyum; Üçlü
Periyodik Minimal
Yüzeyler

Ortopedik metal implantlar fonksiyonun geri kazanılması amacıyla eklem ve kemik dokusunun onarımı sürecinde sağlamlığı korumak için yaygın kullanılır. İmplantların yük taşıma işlevi gören bölgeye uygun elastik modül değeri ve vücutta oluşacak olumsuz etkileri önleyici biyouyumluluk özelliklerinin olması, minimum gereksinimlerdir. İdeal implant malzemesi üzerine yaygınlaşmış çalışmalar, yüksek mekanik dayanıklılık ve osteointegrasyon özellikleri nedeniyle titanyum ve titanyum alaşımlı implantlar üzerinedir. Ancak implantasyon sonrası vücutta kalması istenen durumlarda biyoaktiviteyi daha da artırmak ve kemiğin mekanik özelliklerine yaklaşmak amacıyla üçlü periyodik minimal yüzey (ÜPMY) kafes yapısına sahip gözenekli implantlar kullanılır. Çalışma, istenen mekanik özellikleri ve gözenekler arası hücre hareketini sağlamak için kontrollü ÜPMY kafes yapılarından gyroid gözenek yapısına sahip lazer toz yatağında füzyon ile üretimi planlanan Ti6Al4V ilk olarak 40-80% arasında farklı gözeneklilik oranlarında tasarlanmıştır. Ardından her bir tasarım için basma altında mekanik dayanım ve deformasyon davranışlarını sonlu eleman analizi altında incelemeye odaklanılmıştır. Literatüre bakıldığında lazer toz yatağında füzyon ile üretilen gyroid Ti6Al4V yapıların basma testi sonuçları ile karşılaştırılmış ve uyumlu sonuçlar alınmıştır.

Numerical Modeling of Compression Strengths of Ti6Al4V Gyroid Structures Produced by Laser Powder Bed Fusion Technology**Abstract**

Keywords
Finite Element
Analysis; Gyroid Lattice
Structure Design;
Orthopedic Implant;
Titanium; Triply
Periodic Minimal
Surfaces

Metal orthopedic implants are widely used to maintain stability during tissue repair in joint and bone injuries to restore function. Elastic modulus values suitable for the area where the implants carry the load-bearing part and have biocompatibility features that prevent harmful effects on the body are the minimum requirements. Widespread studies on the ideal implant material are on titanium and titanium alloy implants due to their high mechanical strength and osteointegration properties. However, in cases where it is desired to remain in the body after implantation, porous implants with triply periodic minimal surface (TPMS) lattice structures are used in order to increase the bioactivity further and reach the mechanical properties of the bone. In the study, Ti6Al4V with gyroid pore structure, one of the controlled TPMS lattice structures planned to be produced by laser powder bed fusion technology, was designed with different porosity rates between 40-80%. Then, the focus is on examining the mechanical strength and deformation behaviors under compression for each design with the finite element analysis. The results of the study were compared with the compression test of gyroid Ti6Al4V structures produced by laser powder bed fusion from the literature and consistent results were obtained.

1.Giriş

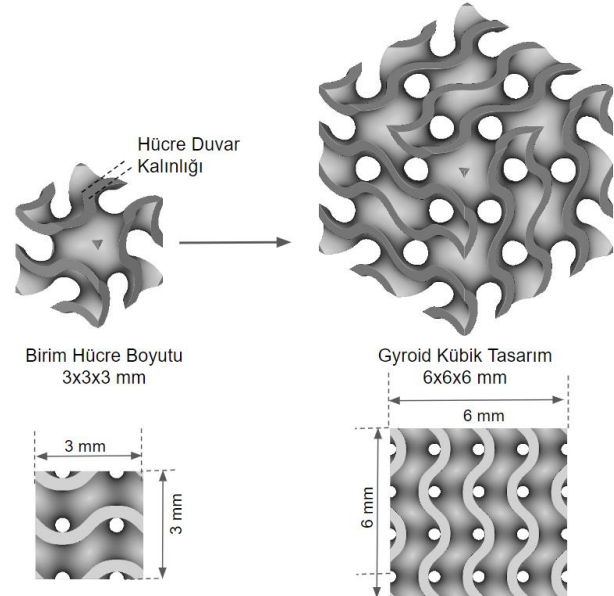
Ortopedik cerrahide Ti6Al4V implantlar malzemenin yüksek dayanıklılığı, korozyon direnci, hafifliği ve osteointegrasyon özelliklerinden dolayı yaygın kullanılır (Chatterjee *et al.* 1999, Mittal *et al.* 2012). En çok araştırılan ve tercih edilen titanyum biyomalzemeler ticari saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımıdır (Raju *et al.* 2015). Ti6Al4V, 6% (wt.) alüminyum ve 4% (wt.) vanadyum içeriğe sahip olup oda sıcaklığında $\alpha+\beta$ fazında ikili mikro yapıdayken, saf titanyum α fazda tek mikro yapıya sahiptir. Bu sebeple de Ti6Al4V'den daha düşük mekanik dayanım göstermektedir (Navi *et al.* 2020). Ti6Al4V'ün üstün mekanik dayanımı sayesinde kalça, diz, omurga implantlarında ve maksillofasiyal cerrahide kullanılan osteosentez mini plaklarda tercih edilir (Depboylu *et al.* 2022).

Titanyumun elastik modülü (110 GPa), paslanmaz çelik (200 GPa) ve kobalt-krom (230 GPa) ile karşılaştırıldığında kortikal kemiğe (0,4-28 GPa) daha yakın (Balaban ve Çimenoglu 2007) olmasına rağmen bu implantların çıkarılma nedenlerinden biri yine orantısız elastik modül değeridir. Piao vd. (2014) ve Ridzwan vd. (2007) makaleleri yüksek elastik modül sebebiyle implant kaybını ortaya koymuşlardır. Bu sebeple Ti6Al4V implantı gözenekli bir yapı olarak tasarlanarak implant elastik modül değeri kemiğine yaklaştırılır ve "Stres Koruma" etkisi önlenmiş olur. Bu etkinin anlamı, implantın tedaviden sonra yükü taşımaya devam etmesi sonucunda kemiğin eski yoğunluğuna ulaşamaması ve zayıflamasıdır. İmplantlarda kontrollü gözenek yapısı ve gözenek oranı, kemik dokusunun implanta daha iyi entegre olmasını sağlayarak besin aktarımını destekler ve daha güçlü bir biyolojik ortam oluşturur (Ataee *et al.* 2018). Çeşitli gözenek yapıları, in-vitro ortamdaki hücre davranışını kontrol etmek için fizyolojik bir mekanizma görevi görebilen kemik hücrelerinin hareketini ve metabolizmasını etkileyebilir (Yoo 2011).

Gözenekli hücresel yapılara bakıldığında stokastik hücresel, diğeri de stokastik olmayan hücresel yapılar olarak iki gruba ayrılır. Stokastik yapı, enerji

soğuran açık hücre ve yüksek sertlik sağlayan kapalı hücre olarak iki grupta sınıflandırılır (Sharma and Hiremath 2021). En bilinen yapıları süngerlerdir. Stokastik olmayan hücrelere kafes yapılar örnek verilir, kiriş tabanlı veya yaprak/ağ tabanlı olabilirler. Kiriş tabanlılar için en bilinen yapılar octet-truss, kelvin, bal peteği iken yaprak/ağ tabanlılar için Üçlü Periyodik Minimal Yüzeyler (ÜPMY) örnek verilebilir. Kafes yapılar 2d ve 3d sıralı organize birim hücrelerden oluştuğu için, sünger yapılara göre deformasyon üzerinde daha güvenilir ve kontrollü yapıdır (Tao and Leu 2016).

Ancak son araştırmalarda ÜPMY benzersiz biyolojik ve mekanik davranışları nedeniyle odaklanılan matematiksel modeller olmuştur (Shi *et al.* 2018) (**Şekil 1**). Konkav (içbükey) ve konveks (dışbükey) yüzeylere bakıldığında konkav yüzeyler eğimli, konveksler ise planar (düzlemsel) yüzeyler olarak tanımlanır. Konkav yüzeydeki mekanik kuvvetlerden dolayı hücreler bu yüzeylerde çekme gerilmesi oluşturur bu da hücre büyümesine olumlu etkide bulunur. Diğer yandan konveks yüzeylerde bu oran daha düşüktür (Rumpler 2008, Lehder *et al.* 2021). Kısacası konkav ve konveks yüzeylerin hücre büyümesini destekliyor olması ÜPMY ile çalışmayı mantıklı kılmaktadır.



Şekil 1. Bilgisayar Destekli Tasarımı Gyroid Birim Hücresi ve Gyroid Kübik Parçası

ÜPMY'ler diğeri gözenekli yapılarla karşılaştırıldığında üç önemli özelliğe sahip olduğu

görülmektedir. İlk olarak ÜPMY örtülü (implicit) yüzeylere sahiptir, yani basitleştirilmiş haliyle $\varphi(x,y,z)=C$ ve C sabiti ile matematiksel denklemler olarak ifade edilirler. İkinci olarak ÜPMY'ler üç bağımsız yönde periyodiktirler. Dağılım, sıra ve periyodları, fonksiyon parametreleri ile kontrol edilmeye elverişlidirler. ÜPMY'ler, geometri dilinde sıfır ortalama eğrilikli minimal yüzeyler olarak tanımlanır. Her noktadaki temel eğriliklerin toplamı sıfırdır. Tüm noktalarda eşit olarak konveks ve konkav oldukları bu nedenle hiperbolik oldukları belirtilir. Sabit bir sınır eğrisinde minimal bir yüzeyin alanı, aynı sınıra sahip diğer yüzeylere göre daha fazladır. (Feng *et al.* 2022). ÜPMY pürüzsüz yüzeylerine tipik bir örnek yüzey gerilmelerinin yüzey alanındaki her noktada minimize edilmeye çalışıldığı sabun köpük filmidir (Torquato *et al.* 2004, Sharma and Hiremath 2021). Bu minimal yüzeyler istenilen mekanik özellikleri saptamak için farklı periyodiklik ve bağıl yoğunluk ile kontrol edilebilirler. Ayrıca ÜPMY'ler doğada bulunan nano gözenekli zarlara ve trabeküler kemik yapısına benzerlikte göstermektedir. Boyut sınırlayıcı gözenek ara bağlantılarının olmaması nedeniyle de ÜPMY geçirgenliğinin giriş tabanlı hücrese yapılar göre 10 kattan fazla olduğu gözlenmiştir (Yoo 2011).

ÜPMY'ler yukarıda da belirtildiği gibi matematiksel denklemlerle ifade edilmektedirler ve seviye set denklemleri tarafından Fourier serisi ile görselleştirilebilirler (**Eşitlik 1**). $F(k)$ genliği k çift taraflı vektörü ile ilişkilendirilir, $\alpha(k)$ ise faz kaymasıdır. $\varphi(r)$ 0'dan küçük ve eşit olduğunda dolu bölgeyi tanımlarken 0'dan büyük olduğunda boş bölgeyi tanımlar. 0'a eşit olduğunda ise eş yüzeyi ifade eder bunun anlamı yarı hacimde dolu ve yarı hacimde boşluktur.

$$\varphi(r) = \sum_k F(k) \cos[2\pi k \cdot r - \alpha(k)] = 0 \quad (1)$$

ÜPMY yaklaşık ifadeleri **Eşitlik 2-7** arasında gösterilmektedir. Formüllerde $x=2\pi X/L_x$, $y=2\pi Y/L_y$, $z=2\pi Z/L_z$ olarak tanımlanırken L üç yönde birim hücre boyutunu gösterir, c sabiti bağıl yoğunluk değerine karar verir, örneğin c değeri sabit ise bağıl yoğunlukta sabitken kademeli bağıl yoğunlukta c değişken olarak tanımlanır. Genel olarak ÜPMY'ler bir hacme ve kalınlığa sahip olmayan pürüzsüz yüzeylerdir (Yan *et al.* 2015). Bu sebeple ÜPMY gözenekli yapılarını oluşturmak için cisimleştirme (materialization) sürecine ihtiyaç duyulur. Katı içerisinde ÜPMY oluşturmada iki yaklaşım bulunmaktadır. İlki, minimal yüzeyler tarafından ayrılan hacmin katılaşmasıdır ve katı-ağ tabanlı ÜPMY olarak adlandırılır, diğerinde ise minimal yüzeyler iki taraflı kalınlaşarak yaprak tabanlı ÜPMY adını alır (**Şekil 2**). Katı-ağ ÜPMY, yaprak tabanlı ÜPMY'e göre daha az eğrilik ve bağlantısallık sergilemektedir (Li *et al.* 2018). Bu nedenle yaprak tabanlı ÜPMY biyomedikal uygulamalarda tercih edilmektedir.

$$\varphi G = \sin x \cdot \cos y + \sin y \cdot \cos z + \sin z \cdot \cos x = c \quad (2)$$

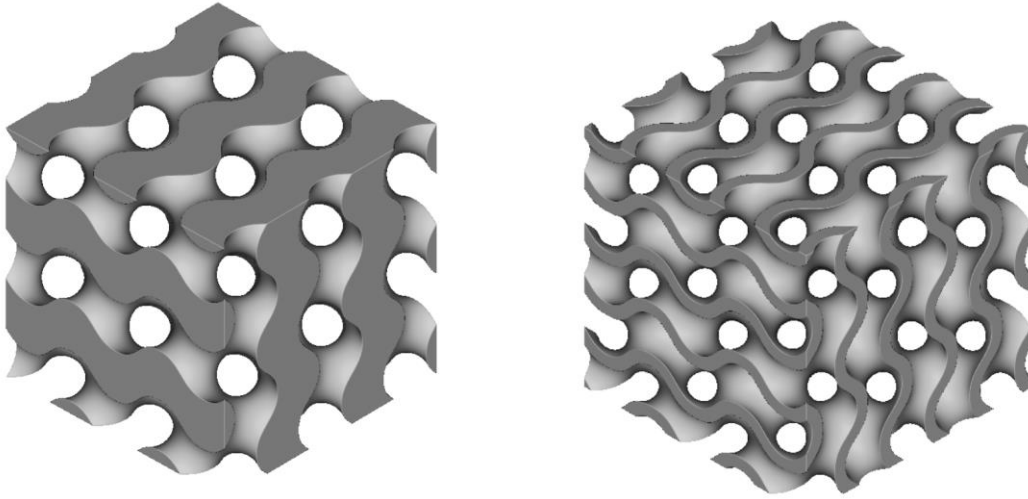
$$\varphi P = \cos x + \cos y + \cos z = c \quad (3)$$

$$\varphi D = \sin x \cdot \sin y \cdot \sin z + \sin x \cdot \cos y \cdot \cos z + \cos x \cdot \sin y \cdot \cos z + \cos x \cdot \cos y \cdot \sin z = c \quad (4)$$

$$\varphi L = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot (\sin 2x \cdot \cos y \cdot \sin z + \sin 2y \cdot \cos z \cdot \sin x + \sin 2z \cdot \cos x \cdot \sin y) - \left(\frac{1}{2}\right) \cdot (\cos 2x \cdot \cos 2y + \cos 2y \cdot \cos 2z) = c \quad (5)$$

$$\varphi Neovious = 3(\cos x + \cos y + \cos z) + 4 \cdot \cos x \cdot \cos y \cdot \cos z = c \quad (6)$$

$$\varphi IWP = 2(\cos x \cdot \cos y + \cos y \cdot \cos z + \cos z \cdot \cos x) - (\cos 2x + \cos 2y + \cos 2z) = c \quad (7)$$



Şekil 2. Katı-Ağ (Sol) ve Yaprak Tabanlı (Sağ) ÜPMY Gyroid Oluşturma Prensibi

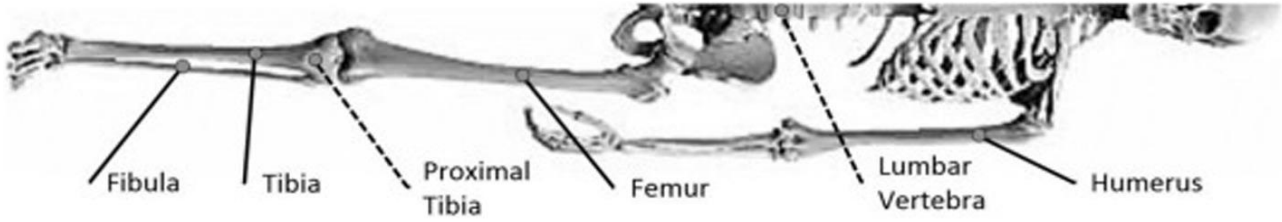
Yaprak tabanlı ÜPMY'nin daha fazla yüzey alanına sahip olması hücre yapışmasına, hücre göçüne ve tomurcuklanmaya katkı sağlar. Yani yüksek yüzey alanı biyolojik avantaj sağlamaktadır. Dahası kiriş tabanlı (octet-truss, bal peteği) kafes yapılara göre yumuşak geçişli sonsuz devamlılıkta yüzeyler, mekanik olarak düşük gerilim noktaları oluşturmakta ve yüksek mekanik dayanım sağlamaktadır. ÜPMY yapıların yüksek geçirgenliği sadece hücre göçü için değil aynı zamanda besin ve büyüme faktörlerinin geçişine de olanak sağlar bunun anlamı daha yüksek ve hızlı vaskülarizasyon demektir (Vijayavenkataraman *et al.* 2018). Kemik hasarı onarımı ve rejenerasyonu için kan dolaşımının yeniden yapılandırılması (neovaskülarizasyon) ve fonksiyonun iyileşmesi önemlidir (Okazaki *et al.* 2019). Gözenek boyutunun ÜPMY'lerde ölçümü, belli sınır boyutları olmadığı ve yumuşak geçişe sahip yapılar oldukları için zor olmaktadır. Bu sebeple duvar kalınlığı üzerinden tasarım yapılmaktadır.

Kafes yapıların mekanik özellikleri bağıl yoğunluk (Kafes yapının yoğunluğu / Malzemenin yoğunluğu) ile ilişkilidir. Gibson-Ashby modeli de kafes yapılarda bu bağıl yoğunluk ile dayanım ve/veya elastik modül ilişkisini ortaya koyar (Burton *et al.* 2019). **Eşitlik 8 ve 9'a** bakıldığında, * kafes yapıyı, s temel malzemeyi ifade ederken, c sabiti birim hücre topolojisidir ve her birim hücre tipinde farklı değere sahiptir, n üssü ise yapının uzama mı eğilme davranışında mı olduğuna yani yapının mekanik cevabına bağlıdır.

$$\frac{\sigma^*}{\sigma^s} = C \left(\frac{\rho^*}{\rho^s} \right)^n \quad (8)$$

$$\frac{E^*}{E^s} = C \left(\frac{\rho^*}{\rho^s} \right)^n \quad (9)$$

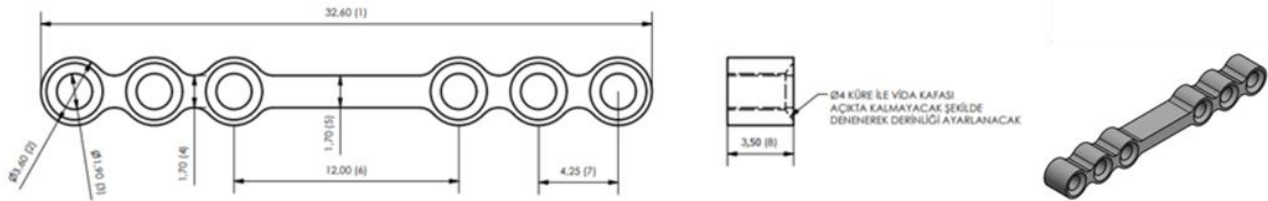
Gyroid hücre iskelelerinin tasarım ve üretiminin, mekanik, biyolojik ve üretilebilirlik yönünden belirli sınırlar içerisinde yapılması gereklidir. Daha önce bahsedildiği gibi Stres Koruma etkisini önlemek için 0.4 GPa'dan 28 GPa'ya kadar kortikal kemik (**Şekil 3**) elastik modül değerleri göz önünde bulundurulur ancak mini-plak çalışmasında maksillofasiyal ve üst uzuv kemikler amaçlandığı için 0,4-18,07 GPa değer aralığına odaklanılmıştır (**Çizelge 1**). Biyolojik açıdan 60-70% gözeneklilik oranı geçirgenlik için önemli, öte yandan 70% üzeri mekanik özellikleri zayıflatığı için tercih edilmemektedir (Vijayavenkataraman *et al.* 2018). Tasarım esnasında gyroid gözenekli Ti6Al4V yapıların lazer toz yatağında füzyon teknolojisi ile üretilebilirliği açısından ise 3x3x3 mm birim hücre boyutu ile modelleme planlanmıştır. Çalışmada 3 mm birim hücre boyutlu gyroid yapıların diğer bir seçilme sebebi ise maksillofasiyal ve el cerrahisinde kullanılacak fiksasyon mini-plaklara hacimsel olarak uygun boyutta olmasıdır. Yapılan çalışma kapsamında hedeflenen ve gözeneklendirilecek boyun bölgesindeki en büyük ölçüsü 3.5mm olan mini plak içine, en azından bir yönde tam bir gyroid sırası sığdırılabilmesi hedeflenmiştir (**Şekil 4**).



Şekil 3. Kortikal Kemik Tipleri, Yang et al. (2019) tarafından CC BY 4.0 altında lisanslandırılmıştır.

Çizelge 1. Farklı Birim Hücre Boyutunda ve Duvar Kalınlıklarında Tasarlanmış Ti6Al4V Gyroid LAM ile Üretimleri Sonucu Elastik Modül Değerleri

Tasarım ve Malzeme/Kemik	Birim Hücre Boyutu (mm)	Duvar Kalınlığı (µm)	Boşluk (%)	Akma Dayanımı (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Kaynaklar
Gyroid Ti6Al4V Grade 23 ELI	1.5x1.5x1.5	258-330	62 - 48	115-233	3.87-5.65	Bobbert et al. 2017
Gyroid Ti6Al4V Grade 5 EOS	3.3x3.3x3.3	-	85 - 95	50 -10	200 MPa-40 MPa	Challis et al. 2014
Gyroid Ti6Al4V Grade 5 EOS	3x3x3	450	70	34.62	5.51	Ge et al. 2020
Gyroid Ti6Al4V Renishaw	-	243	73.7	-	2-2.5	Mahmoud et al. 2021
Gyroid Ti6Al4V Renishaw	-	445	70.5	-	2.5-3	Mahmoud et al. 2021
Gyroid Ti6Al4V Grade 23 ELI	4x4x4	250-500	78 - 61	77.5-145	5.3-14.7	Kelly et al. 2019
Gyroid Ti6Al4V Grade 23 ELI	6x6x6	250-1 mm	85 - 55	39.5-139	3-13.9	Kelly et al. 2019
Gyroid Ti6Al4V Grade 5 EOS	4.5x4.5x4.5	-	95 - 85	5.2-41	0.315-1.13	Yan et al. 2021
Gyroid Ti6Al4V Grade 23 ELI	3-12	320-1.27 mm	70	126.5-89.35	6.48- 4.12	Pham et al. 2020
Gyroid Ti6Al4V Grade 23 ELI	3-12	320-1.26 mm	70	131.5-122.2	6.43-3	Pham et al. 2020
Gyroid Ti6Al4V Grade 5 EOS	3-7	-	95-80	6.5-81.3	0.13-1.25	Yan et al. 2015
Gyroid Ti6Al4V Grade 5 EOS	3-7	-	10-5	1342-1481	17.45-19.14	Yan et al. 2015
Fasiyal Kemikler Basma Testi	-	-	-	-	9.1-15.6	Peterson et al. 2006
Kafatası Basma Testi	-	-	-	-	0.4-5.6	Wright et al. 2019
Üst Uzun Kemikleri Basma Testi	-	-	-	-	2.75-18.07	Singh et al. 2019



Şekil 4. Gyroid yapının entegre edilmesi hedeflenen mini plak tasarımı.

2. Malzeme ve Metodoloji

2.1. Modelleme ve ÜPMY Kafes Yapıların Tasarımı

ÜPMY gyroid yapıları nTopology yazılımı kullanılarak modellenmiştir. Modellemelerde yaprak-tabanlı gyroid yapı, katı-ağ tabanlıya oranla daha yüksek mekanik dayanım sağladığı için tercih

edilmiştir. 6x6x6 mm kübik yapı içerisine 3x3x3 mm birim hücre boyutunda gyroidler sığdırılmış olup (Şekil 5), Gibson-Ashby modelinden yola çıkarak bağıl yoğunluk değişiminin mekanik özelliklere etkisini görmek amacıyla farklı duvar kalınlıklarında tasarımları yapılmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Aynı Birim Hücre Boyutunda Farklı Duvar Kalınlıklarında Gyroid Tasarımları

Birim Hücre Boyutu (mm)	Duvar Kalınlığı (mm)
3x3x3	0,3
3x3x3	0,5
3x3x3	0,7
3x3x3	0,9

1.1. Sonlu Elemanlar Tek Eksenli Basma Testi Analizi

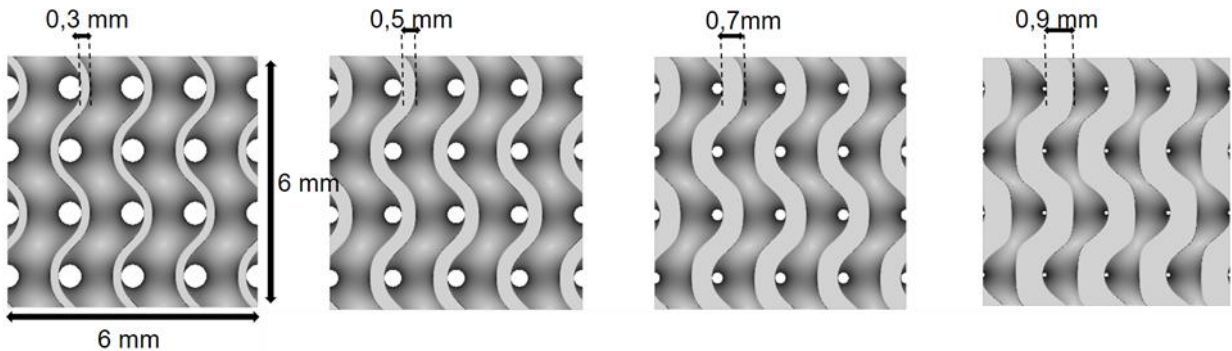
Sonlu elemanlar analizi için tek eksenli basma testi simülasyonu ANSYS programında gerçekleştirilmiştir. nTopology yazılımında tasarlanan modellerin ANSYS'te açılması için uygun formatta dışarı aktarılması gerekmektedir. Bu sebeple tasarlanmış gyroid model, yüzey elemanlarına ayırma işlemi sonrası .obj formatında nTopology'den alınıp, ANSYS SpaceClaim'de yüzey (facets) olarak açılmış ve katı modele çevrilmiştir (Şekil 6). Ardından parça onarım ve hazırlık kısımlarında, sağlamlaştırma ve düzeltme yapılmıştır. Bunun yanında basma testinin analizini çözümde göstermek için kübik gyroid yapının alt ve üst bölgelerinde yüksekliği 0,5 mm kalınlıkta katı plakalar ANSYS içerisinde bulunan SpaceClaim yazılımında modellenmiştir (Şekil 7). ANSYS Mechanical kısmına alınan iki plaka ve aralarındaki gyroid yapı olmak üzere 3 katı modele, ANSYS Engineering Data eklemeli üretim kütüphanesi içerisinde bulunan Ti6Al4V malzemesi atanmıştır. Bu sebeple malzeme temel özellikleri de, hali hazırda var olan bu kütüphaneden tanımlı olmuştur (Çizelge

3). Ardından statik yapısal değerlendirme sürecine geçilmiştir.

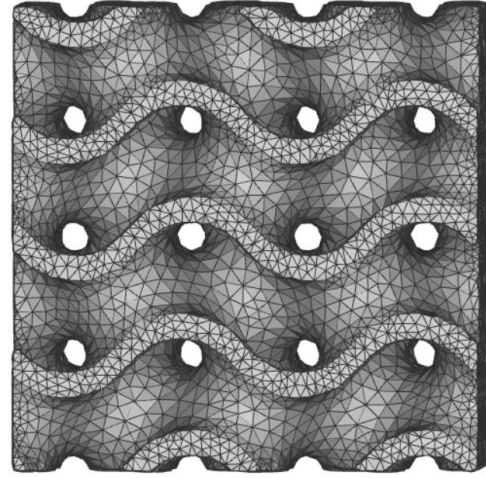
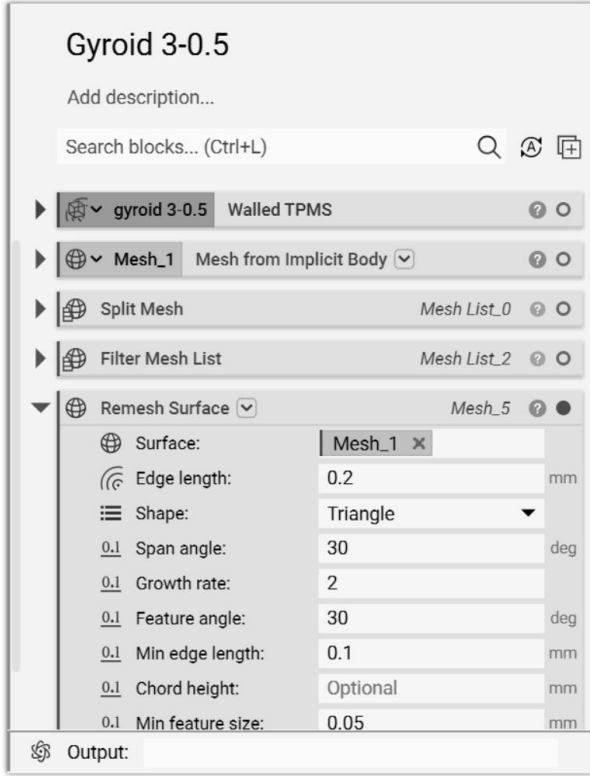
Çizelge 3. ANSYS Engineering Data kütüphanesinden alınan Ti6Al4V malzeme özellikleri

Özellik	Birim	Değer	Değer	Değer
Sıcaklık	°C	20	37	204
Yoğunluk	10 ⁻³ kg/m ³	4405	4406,2	4382,1
Elastik Modül	10 ¹¹ Pa	1,07	1,067	0,914
Poisson Oranı	-	0,323	0,323	0,3342
Akma Dayanımı	10 ⁹ Pa	1,09	-	0,844

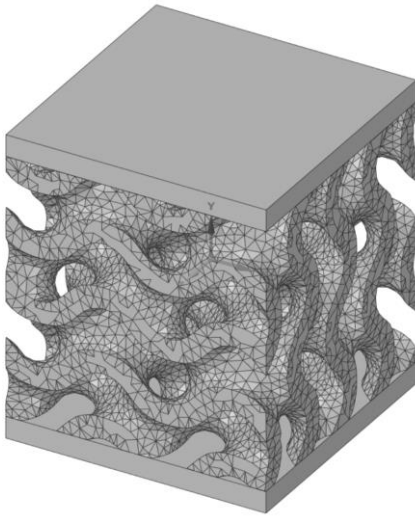
Statik analiz için sınır şartlarına bakıldığında, gyroid yapının yukarısında kalan plakanın üst yüzeyine yer değiştirme aşağı yönde 3 mm olarak verilmiş, alt plakanın taban yüzeyine ise ankastre atanmıştır. Yer değiştirme 6 mm yüksekliğe sahip gyroid yapının yarısı kadar verilerek deformasyon detaylı bir şekilde incelenmiştir. Deformasyon statik yapısal analiz prensibinde ele alındığı için malzeme ve geometri sebepli deformasyon değişimleri yok sayılmış sadece sınır koşulları ve uygulanan yer değiştirme dikkate alınmıştır. Ancak bu prensip ile elastik bölgede doğrusal analizden dolayı doğru sonuçlar alınsa dahi akma dayanımından sonraki plastik deformasyon bölgesinde gerçeğe yakın sonuçlar almak mümkün değildir. Bu nedenle doğrusal olmayan analizler için büyük deformasyon "Yüksek Bozunum (Large Deformation)" seçeneği açık olarak uygulanmaya devam edilmiştir. Farklı kalınlıktaki gyroid yapıların elastik modül değerlerine ulaşmak için tepki kuvvetleri ve toplam şekil değiştirme ile çözüm alınmıştır.



Şekil 5. Soldan Sağa 0,3'ten 0,9'a kadar Farklı Duvar Kalınlıklarında Gyroid Kafes Yapısında 6 mm Kenara Sahip Kübik Yapılar



Şekil 6. nTopology yazılımında elemanlara ayırma işlemi uygulanmış, dışa aktarılmaya hazır tasarlanan gyroid ÜPMY yapı

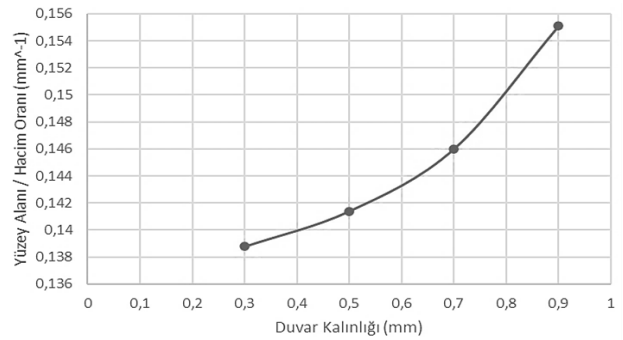


Şekil 7. ANSYS SpaceClaim Modülünde Alt ve Üste Eklenmiş Solid Plakalar

3. Bulgular ve Tartışma

0,3, 0,5, 0,7 ve 0,9 mm duvar kalınlığına sahip gyroid yapıların yüzey alanı/hacim oranları grafikte gösterildiği gibi duvar kalınlığı arttıkça ciddi bir artış göstermiştir (Şekil 8). Çizelge 4'te farklı duvar kalınlıklarındaki gözenek oranları ve yüzey alanı /hacim oranları detaylı bir şekilde verilmiştir. Şekil

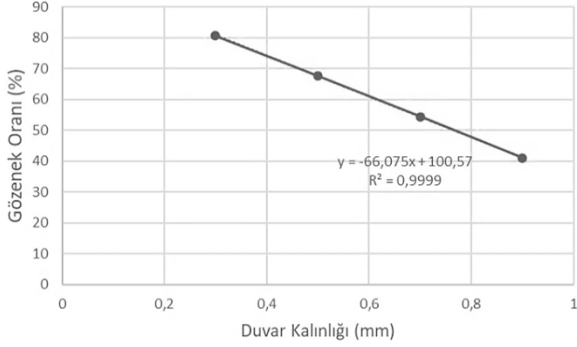
9'da grafikte sergilendiği gibi aynı birim hücre boyutunda (3x3x3 mm) duvar kalınlığı arttıkça gözenek oranı azalmıştır. Her ne kadar hücrelerin yapışmasında gereken yüzey alanı sağlanmış olsa bile gözenek içinde hücre göçü ve hücreler çoğalması için gerekli besin-atık aktarımı azalacağı için 0,9 mm tasarıma nümerik analiz uygulanmamıştır.



Şekil 8. Farklı Duvar Kalınlıklarında Gyroid Yapıların Yüzey Alanı / Hacim Oranları

Çizelge 5'te 20%, 60% ve 100% deformasyon altında 0,3, 0,5 ve 0,7 mm duvar kalınlıklarının görselleri verilmiştir. 0,3 mm tasarımda plakalarda kayma olmuşken, 0,5 ve 0,7'de fiçilaşma gözlemlenmiştir.

Yapısal analiz sonucunda alt ve üst plakalarda aynı çıkan tepki kuvvetleri plaka kesit alanına bölünerek (**Eşitlik 10**) her bir kalınlıkta efektif gerilme değerleri hesaplanmıştır (**Eşitlik 11**) ve grafikte MPa biriminde verilmiştir. Gerinme hesabında ise her adımdaki yer değiştirme ilk yüksekliğe yani 6 mm'ye bölünür (**Eşitlik 12**). Gerilme-Gerinme grafiğinde akma dayanımından sonraki plastik deformasyon bölgesi görülmektedir (**Şekil 10**). Şekilde görüldüğü gibi kalınlık arttıkça gerilme değerleri de artmaktadır.



Şekil 9. Farklı Duvar Kalınlıklarında Gyroid Yapıların Gözenek Oranları

Çizelge 4. Dört Farklı Duvar Kalınlıklarında Gyroid Yapıların Ölçümleri

Birim Hücre Boyutu (mm)	Duvar Kalınlık (mm)	Hacim (mm ³)	Boşluk (%)	Kesit Yüzey Alanı (mm ²)	Yüzey Alanı/Hacim Oranı (mm ⁻¹)
3x3x3	0,3	41,819	80,639	5,803	0,138
3x3x3	0,5	69,897	67,639	9,883	0,141
3x3x3	0,7	98,401	54,443	14,367	0,146
3x3x3	0,9	127,465	40,988	19,770	0,155

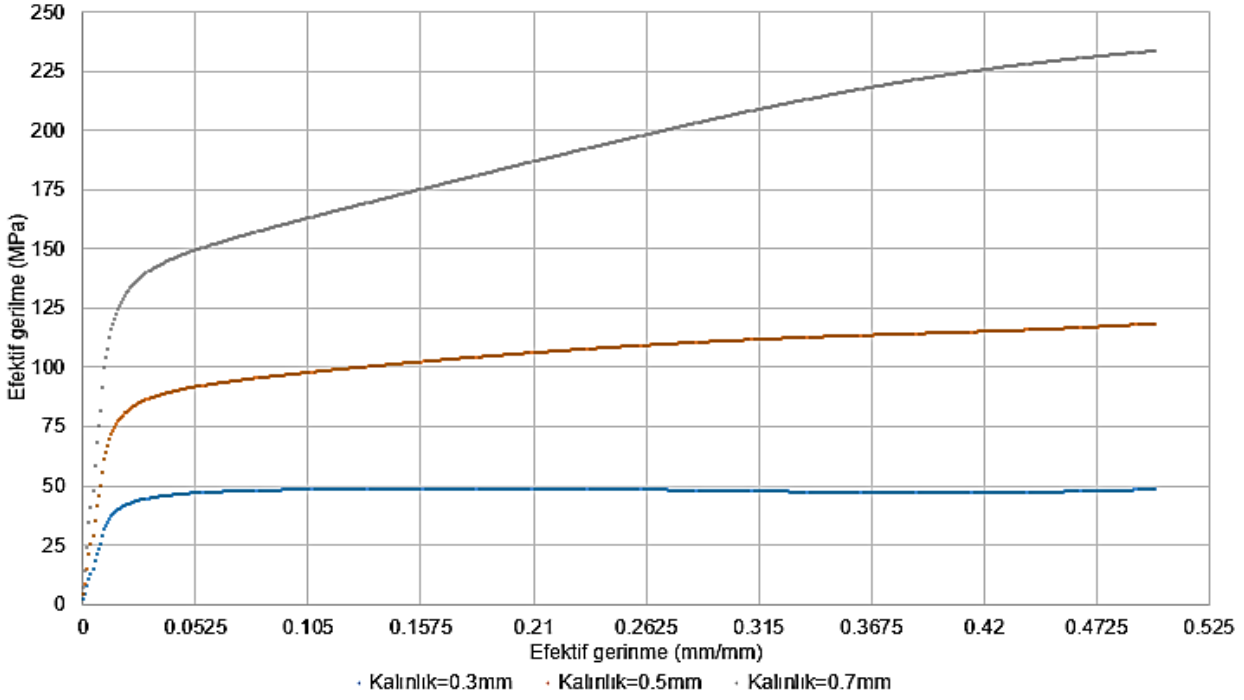
$$Kesit A. = 6x10^{-3}x6x10^{-3} = 36x10^{-6}m^2 \quad (10)$$

$$Efektif Gerilme = \sigma = F tepki / A \quad (11)$$

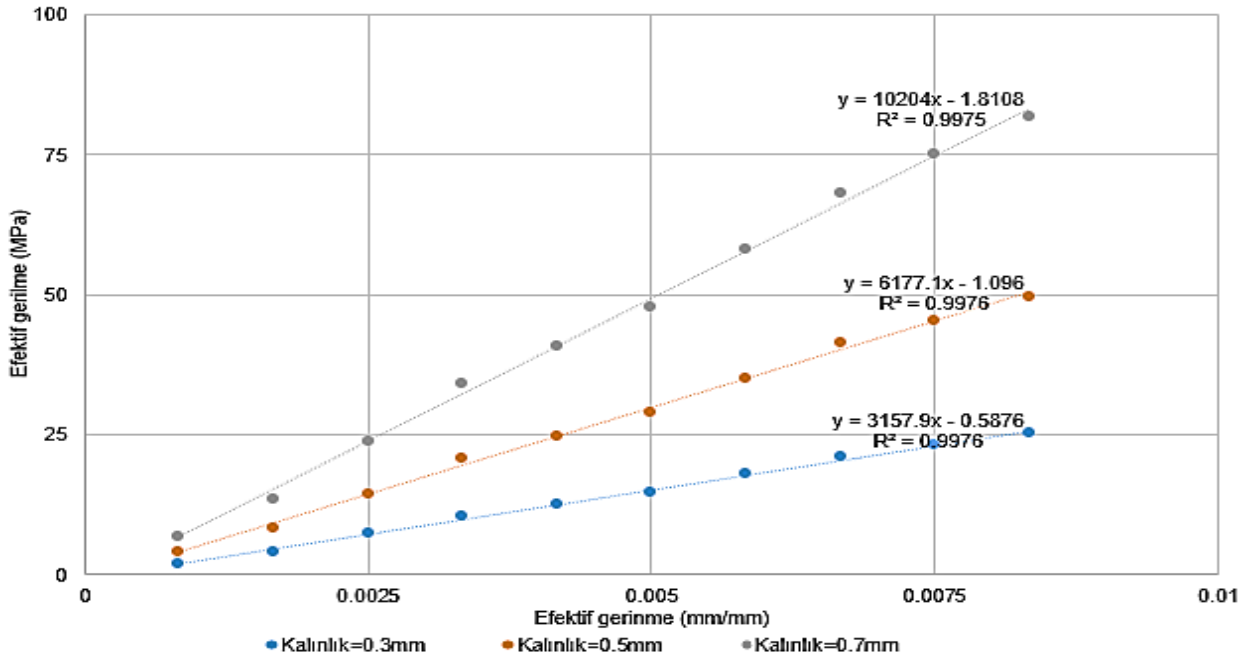
$$Efektif Gerinme = \varepsilon = \Delta H / H_0 \quad (12)$$

Çizelge 5. Farklı Duvar Kalınlıklarında Gyroid Yapıların 20%, 60% ve 100% Deformasyon Altında Görüntüleri

Deformasyon/ Yer Değiştirme oranı	0.3mm Kalınlık	0.5mm Kalınlık	0.7mm Kalınlık
20%			
60%			
100%			



Şekil 10. Farklı Duvar Kalınlıkları için Gyroid Tasarımların Gerilme-Gerinme Grafiği



Şekil 11. Farklı Duvar Kalınlıkları için Gyroid Tasarımların Gerilme-Gerinim Grafiğindeki Regresyon denklemleri ve Yakınsama Değerleri

Akma karakteri hücre duvar kalınlıklarına göre değişmektedir. Elastik modülü hesabı için doğrusal özellik gösteren elastik bölgede regresyon analizi yapıldığı ayrı bir grafik oluşturulmuştur (Şekil 11). Her bir kalınlık için yakınsama değerleri 0,99 değerinde olup birinci dereceden eğri denklemlerinde x'in katsayıları her bir tasarım için elastik modülü değerini MPa değerinden vermiştir.

Çizelge 6'da bu değerler GPa üzerinden gösterilmiştir.

Çizelge 6. Gyroid Tasarımların Regresyon Denklemlerinden Çıkan Elastik Modül Değerleri

Gyroid Tasarım	Elastik Modül (GPa)
0,7	10,204
0,5	6,177
0,3	3,157

Gözenek boyutu kafes yapının geçirgenliği hakkında fikir verdiği için Yüzey Alanı/Hacim oranı (S/V) üzerinden geçirgenlik değerlendirilmiştir. Daha yüksek yüzey alanı daha küçük gözenek boyutu anlamına gelir yani geçirgenlik yüzey alanı arttıkça azalır (Blanquer *et al.* 2017). Daha yüksek yüzey alanı mekanik dayanımın daha fazla olmasını sağlamaktadır diğer bir deyişle daha küçük gözenek boyutuna sahip olmak mekanik dayanımı artırmaktadır (Al-Ketan and Al-Rub 2019). **Şekil 10'** da gösterilen gerilme-gerinim grafiği de bu yaklaşım ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Hem yüzey alanı hem de geçirgenlik biyolojik açıdan önem arz etmektedir ancak ikisinin optimum değerlerde buluşması mekanik ve biyolojik faktörler açısından tercih edilir.

Kafes yapılara yük uygulanması durumunda, katı-ağ veya yaprak tabanlı ÜPMY'lerin eğilme, bükülme veya uzama kombinasyonları yapıyı deforme eder. Sonuç olarak ÜPMY kafes yapıları deformasyon durumlarına göre uzama-baskın veya eğilme-baskın kafes yapılar olarak kategorize edilir (Deshpande *et al.* 2001). Uzama-baskın kafes yapılar çoğunlukla akma sonrası yumuşamayı takiben plato gerilmesi sergilerken eğilme-baskın kafes yapılar akma sonrası doğrudan plato gerilmesi gösterir (Alketan and Al-Rub 2019). Plato bölgesinde eğilme baskın yapılar uzamaya göre daha stabil davranır bu da eğilme baskın yapıları enerji soğuran uygulamalara daha uygun hale getirir (Rashed *et al.* 2016). Uzama baskında deformasyon katman-katman devam eder diğer yandan eğilme-baskın yapılarda deformasyon bütün katmanlarda aynı anda gerçekleşmektedir bu sebeple enerji soğurma daha başarılıdır. **Çizelge 5'te** deformasyon gyroid yapının bütün katmanlarında gözlenmektedir. Bu sebeple gyroid yapının eğilme-baskın davranışa uygun hareket ettiği doğrulanmaktadır.

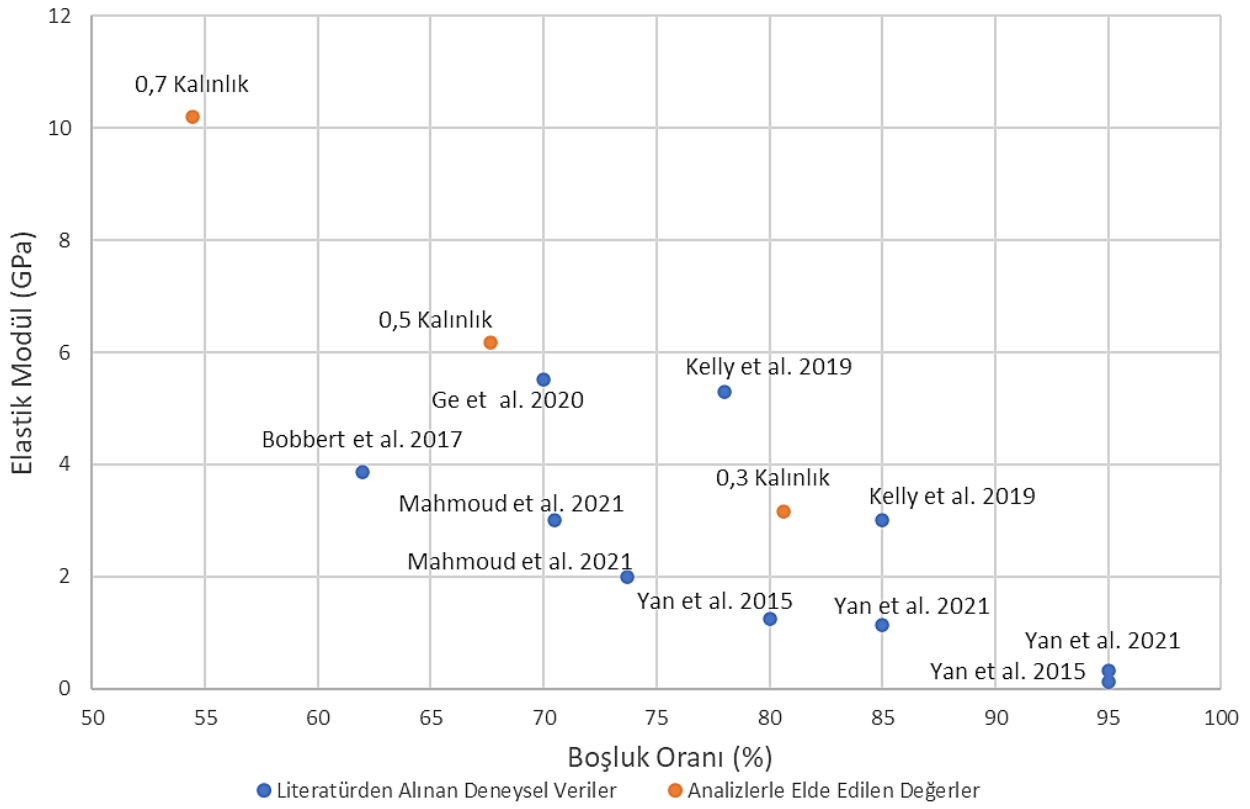
Yoğunlaşma bölgesinde ise gerilme ani yükselir çünkü kafes yapı katı gibi davranmaya başlar ve tepki kuvveti oluşturur (Alketan and Al-Rub 2019, Sharma and Hiremath 2021). Ancak bu çalışmada

yer değiştirme parça yüksekliğinin yarısı yani 3 mm kadar uygulandığı için parça yoğunlaşmaya uğrayacak kadar deforme olmamıştır bu sebeple grafikte yoğunlaşma bölgesi sergilenmemektedir (**Şekil 10**).

Şekil 10'da gerilme-gerinim grafiği ayrıca deformasyon davranışının sadece birim hücreye bağlı olduğunu ve basma dayanımının bağlı yoğunluk arttıkça arttığını göstermektedir. Bu da farklı kalınlıklarda akma dayanımının değiştiğine işaret eder. Tüm bunlara ek olarak ÜPMY yapıların mekanik özelliklerine etki eden parametreler; bağlı yoğunluk, birim hücre boyutu, duvar kalınlığı, gözenek boyutu, birim hücre oryantasyonu (konumlandırması), ve birim kafes tipi-topolojisi olarak sıralanabilir. Birim hücre topolojisi mekanik özellikleri 10 kat etkilerken malzeme tipi 2 kat etkiler (Keshavarzan *et al.* 2020).

Şekil 12'de sunulan grafikte elastik modülün doluluk oranına göre değişimi için literatürden alınan deneysel veriler ile analizlerle elde edilen değerler karşılaştırılmaktadır. Grafikten de görüleceği üzere benimsenen son yöntemde deneysel veriler ile analizler arasında uyumlu sonuçlara ulaşılmıştır. En yakın değer karşılaştırıldığında, analizlerle elde edilen verinin deneye kıyasla 11% seviyesinde yüksek olduğu görülmektedir. Fakat analizlerde kullanılan kalınlığın da literatürdekinden 11% fazla olduğu dikkate alındığında analiz sonuçlarının deneylerle iyi bir uyum sağladığı sonucuna ulaşılabilir.

Çalışmada deneysel verilere sahip olmamak makalenin ana kısıtını oluşturmaktadır. Kısacası deney sonucunda elde edilmiş Ti6Al4V malzeme özellikleri veri seti sonlu eleman analizine girilmemiştir. Bunun yerine ANSYS kütüphanesinden alınmış malzeme özellikleri ile analiz gerçekleştirilmiştir. Ayrıca karşılaştırılan verilen önceki araştırmacıların yayınlarından alınması çalışmasının bir başka kısıtıdır.



Şekil 12. Sonlu Eleman Analizi ile Elde Edilen Verilerin Literatürden Alınan Deneysel Değerlerle Karşılaştırılması

4.Sonuçlar

ÜPMY gyroid modelleri, ortopedik implantlar için uygun mekanik dayanım ve osteointegrasyon gereklilikleri kapsamında farklı duvar kalınlıklarında tasarlanmıştır. Buna göre modellerin birbirinden farklı gözenek oranlarında basma altındaki mekanik davranışları ANSYS içerisinde sonlu elemanlar analizi altında incelendi ve mevcut literatür deneysel verileriyle karşılaştırılmıştır. Gyroid kafes Ti6Al4V yapıların lazer toz yatağında füzyon teknolojisi yoluyla üretilebilirliği de göz önüne alınarak tasarımları yapılmıştır. Çalışmanın çıktılarına bakıldığında literatürde verilen bu eklemeli üretim teknolojisi ile imal edilmiş Ti6Al4V gyroid yapıların deneysel verileri ile uyumlu sonuçlara ulaşıldığı, hem birbirine yakın gözeneklilik oranlarında benzer elastik modül değerleri elde edilmesi ile hem de bütün katmanlarda meydana gelen deformasyon davranışının gözlemlenmesiyle de doğrulanmıştır. Bu çalışma, hayata geçirilecek yenilikçi Ti6Al4V ortopedik metal implant tasarımlarının mekanik, biyolojik özelliklerinin ve üretilebilirlik sınırlarının belirlenmesinde yol gösterici niteliktedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK- Proje No: 120N943) ve Güney Kore Ulusal Araştırma Fonu (NRF-Proje No: 2020K2A9A1A06108513) tarafından desteklenen PorouSLM “Development of a Selective Laser Melting (SLM) Technology Platform for the Production and Characterization of Calcium Phosphate/PLGA Composite Coated Porous Titanium Mini Plates for Maxillofacial, Hand and Ear-Nose-Throat (ENT) Surgery” projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Prof. Dr. Feza Korkusuz Türkiye Bilimler Akademisi (TÜBA) üyesidir.

5.Kaynaklar

Ataee A., Li Y., Brandt M., Wen C., 2018. Ultrahigh-strength titanium gyroid scaffolds manufactured by selective laser melting (SLM) for bone implant applications. *Acta Materialia*, **158**, 354-368.

Al-Ketan, O., & Abu Al-Rub, R. K., 2019. Multifunctional mechanical metamaterials based

on triply periodic minimal surface lattices. *Advanced Engineering Materials*, **21**(10), 1900524.

Balaban, N., Çimenoğlu, H., 2007. Bioactivity Examination Of Titanium And Its Alloys, Thesis (M.Sc.), İstanbul Technical University, Institute of Science and Technology, <http://hdl.handle.net/11527/9296>

Blanquer, S. B., Werner, M., Hannula, M., Sharifi, S., Lajoine, G. P., Eglin, D., ... & Grijpma, D. W., 2017. Surface curvature in triply-periodic minimal surface architectures as a distinct design parameter in preparing advanced tissue engineering scaffolds. *Biofabrication*, **9**(2), 025001.

Bobbert, F. S. L., Lietaert, K., Eftekhari, A. A., Pouran, B., Ahmadi, S. M., Weinans, H., & Zadpoor, A. A., 2017. Additively manufactured metallic porous biomaterials based on minimal surfaces: A unique combination of topological, mechanical, and mass transport properties. *Acta biomaterialia*, **53**, 572-584.

Burton, H. E., Eisenstein, N. M., Lawless, B. M., Jamshidi, P., Segarra, M. A., Addison, O., ... & Cox, S. C., 2019. The design of additively manufactured lattices to increase the functionality of medical implants. *Materials Science and Engineering: C*, **94**, 901-908.

Challis, V. J., Xu, X., Zhang, L. C., Roberts, A. P., Grotowski, J. F., & Sercombe, T. B., 2014. High specific strength and stiffness structures produced using selective laser melting. *Materials & Design*, **63**, 783-788.

Chatterjee, A., Sapru, B. L., & Awasthi, P. N., 1999. Efficacy of Indigenously manufactured titanium bone plates and screws in maxillofacial surgery. *Medical journal, Armed Forces India*, **55**(4), 287-290. doi:10.1016/S0377-1237(17)30349-0.

Depboylu, F. N., Yasa, E., Poyraz, Ö., Minguella-Canela, J., Korkusuz, F., & De los Santos López, M. A. 2022. Titanium based bone implants production using laser powder bed fusion technology. *Journal of Materials Research and Technology*, **17**,1408-1426.

- Deshpande, V. S., Ashby, M. F., & Fleck, N. A., 2001. Foam topology: bending versus stretching dominated architectures. *Acta materialia*, **49**(6), 1035-1040.
- Feng, J., Fu, J., Yao, X., & He, Y., 2022. Triply periodic minimal surface (TPMS) porous structures: from multi-scale design, precise additive manufacturing to multidisciplinary applications. *International Journal of Extreme Manufacturing*, **4**(2), 022001.
- Ge, J., Huang, J., Lei, Y., O'Reilly, P., Ahmed, M., Zhang, C., ... & Yin, S., 2020. Microstructural features and compressive properties of SLM Ti6Al4V lattice structures. *Surface and Coatings Technology*, **403**, 126419.
- Kelly, C. N., Francovich, J., Julmi, S., Safranski, D., Guldberg, R. E., Maier, H. J., & Gall, K., 2019. Fatigue behavior of As-built selective laser melted titanium scaffolds with sheet-based gyroid microarchitecture for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, **94**, 610-626.
- Keshavarzan, M., Kadkhodaei, M., Badrossamay, M., & Ravari, M. K., 2020. Investigation on the failure mechanism of triply periodic minimal surface cellular structures fabricated by Vat photopolymerization additive manufacturing under compressive loadings. *Mechanics of Materials*, **140**, 103150.
- Lehder, E. F., Ashcroft, I. A., Wildman, R. D., Ruiz-Cantu, L. A., & Maskery, I., 2021. A multiscale optimisation method for bone growth scaffolds based on triply periodic minimal surfaces. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, **20**(6), 2085-2096.
- Mahmoud, D., Al-Rubaie, K. S., & Elbestawi, M. A., 2021. The influence of selective laser melting defects on the fatigue properties of Ti6Al4V porosity graded gyroids for bone implants. *International Journal of Mechanical Sciences*, **193**, 106180.
- Mittal, G., Dubbudu, R. R., & Cariappa, K. M., 2012. Three dimensional titanium mini plates in oral & maxillofacial surgery: a prospective clinical trial. *Journal of Maxillofacial and Oral Surgery*, **11**(2), 152–159. doi:10.1007/s12663-011-0267-0.
- Navi, N. U., Tenenbaum, J., Sabatani, E., Kimmel, G., David, R. B., Rosen, B. A., ... & Eliaz, N. 2020. Hydrogen effects on electrochemically charged additive manufactured by electron beam melting (EBM) and wrought Ti–6Al–4V alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**(46), 25523-25540.
- Okazaki, Y., Gotoh, E. & Mori, J., 2019. Strength–Durability Correlation of Osteosynthesis Devices Made by 3D Layer Manufacturing. *Materials*, doi:10.3390/ma12030436
- Peterson J., Wang Q., Dechow PC., 2006. Material properties of the dentate maxilla. *Anatomical Record Part A Discoveries Molecular Cellular and Evolutionary Biology*, **288**, 962-972.
- Piao, C., Wu, D., Luo, M., & Ma, H. 2014. Stress shielding effects of two prosthetic groups after total hip joint simulation replacement. *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, **9**(1), 1-8.
- Pham, A., Kelly, C., & Gall, K., 2020. Free boundary effects and representative volume elements in 3D printed Ti–6Al–4V gyroid structures. *Journal of Materials Research*, **35**(19), 2547-2555.
- Raju, R., Duraiselvam, M., Petley, V., Verma, S., & Rajendran, R. 2015. Microstructural and mechanical characterization of Ti6Al4V refurbished parts obtained by laser metal deposition. *Materials Science and Engineering: A*, **643**, 64-71.
- Rashed, M. G., Ashraf, M., Mines, R. A. W., & Hazell, P. J., 2016. Metallic microlattice materials: A current state of the art on manufacturing, mechanical properties and applications. *Materials & Design*, **95**, 518-533.
- Ridzwan Mi. Z., Shuib, S., Hassan, A. Y., Shorki, A. A., & Ibrahim, M. M. 2007. Problem of stress shielding and improvement to the hip Implat designs: a review. *J. Med. Sci*, **7**(3), 460-467.
- Rumpler, M., Woesz, A., Dunlop, J. W., Van Dongen, J. T., & Fratzl, P., 2008. The effect of geometry on three-dimensional tissue growth. *Journal of the Royal Society Interface*, **5**(27), 1173-1180.

- Sharma, D., & Hiremath, S. S., 2021. Additively manufactured mechanical metamaterials based on triply periodic minimal surfaces: Performance, challenges, and application. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 1-31.
- Singh D, Rana A, Jhahria SK, Garg B, Pandey PM, Kalyanasundaram D., 2019. Experimental assessment of biomechanical properties in human male elbow bone subjected to bending and compression loads. *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*, **17** Available at: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30229701/>
- Shi, J., Zhu, L., Li, L., 2018. A TPMS-based method for modeling porous scaffolds for bionic bone tissue engineering. *Scientific Reports* **8**, 7395, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25750-9>.
- Tao, W., & Leu, M. C., 2016. Design of lattice structure for additive manufacturing. In 2016 International Symposium on Flexible Automation (ISFA) (pp. 325-332). IEEE.
- Torquato, S., & Donev, A., 2004. Minimal surfaces and multifunctionality. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **460**(2047), 1849-1856.
- Vijayavenkataraman, S., Zhang, L., Zhang, S., Hsi Fuh, J. Y., & Lu, W. F., 2018. Triply periodic minimal surfaces sheet scaffolds for tissue engineering applications: An optimization approach toward biomimetic scaffold design. *ACS Applied Bio Materials*, **1**(2), 259-269.
- Yan, C., Hao, L., Hussein, A., & Young, P. 2015. Ti-6Al-4V triply periodic minimal surface structures for bone implants fabricated via selective laser melting. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, **51**, 61-73.
- Yan, C., Hao, L., Yang, L., Hussein, A., Young, P., Li, Z., & Li, Y. 2021. Triply Periodic Minimal Surface Lattices Additively Manufactured by Selective Laser Melting. Academic Press, 183-217
- Yang, E., Leary, M., Lozanovski, B., Downing, D., Mazur, M., Sarker, A., ... & Brandt, M. 2019. Effect of geometry on the mechanical properties of Ti-6Al-4V Gyroid structures fabricated via SLM: A numerical study. *Materials & Design*, **184**, 108165.
- Yoo D.J. 2011, Porous scaffold design using the distance field and triply periodic minimal surface models, *Biomaterials*, **32**, 7741-7754.
- Wright ZM, Arnold AM, Holt BD, Eckhart KE, Sydlik SA., 2019. Functional Graphenic Materials, Graphene Oxide, and Graphene as Scaffolds for Bone Regeneration. *Regenerative Engineering and Translational Medicine.*, **5**, 1

Araştırma Makalesi / Research Article

Tohumların Yeşil Sterilizasyonu: *Peganum harmala* ve *Rumex acetosella* Tohumlarının Yüzeysel Sterilizasyonunda Biyosentetik Gümüş Nanopartiküllerin Kullanılması

Pınar NARTOP^{1*}, Duygu DOLAPDERE¹, Gamze ARSLAN¹, Damla AKIN¹¹Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Çorlu, Tekirdağ

*Sorumlu yazar e-posta: pinarnartop@gmail.com
duygudolapdere@gmail.com
1170607045@nku.edu.tr
damla.akin7@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2765-6133>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-0303>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3377-5534>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2458-6662>

Geliş Tarihi: 10.09.2022

Kabul Tarihi: 18.01.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Biyosentetik gümüş nanopartikül;
Yeşil sterilizasyon;
Peganum harmala;
Rumex acetosella;
Tohum

Nanopartiküller teknolojinin birçok alanında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Diğer metal nanopartiküller içerisinde en çok kullanılanlar gümüş nanopartiküllerdir. Kendilerine has özellikleri ortaya çıktıkça nanobiyoteknoloji alanındaki kullanımları da hızla artış göstermektedir. Gümüş nanopartiküllerin sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Yeşil sentez (biyosentez) yöntemi gümüş nanopartikül elde edilmesindeki en ucuz ve pratik yoldur. Bu çalışmada, biyosentetik gümüş nanopartiküller biyoindirgeyici (kızılçam sulu ekstresi) kullanılarak sentezlenmiş ve iki tıbbi bitkiye (*Peganum harmala* ve *Rumex acetosella*) ait tohumların yeşil sterilizasyonunda kullanılmışlardır. Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin yüzeysel sterilizasyon ve çimlenme yüzdeleri üzerine etkileri incelenmiştir. *P. harmala* tohumlarının sterilizasyon yüzdeleri 20 ve 30 dakikalık uygulamalarda sırasıyla %84 ve %89.33 olarak belirlenmiştir. *R. acetosella* tohumlarında ise her iki uygulamada da yüzeysel sterilizasyon yüzdeleri %100'dür. Bu sonuçlar istatistiksel olarak kontrol grubundan farklı bulunmamışlardır ($p>0.05$). *P. harmala* tohumlarının çimlenme yüzdeleri denemelerden belirgin şekilde etkilenmişlerdir; 30 dakika uygulaması (%68) kontrol grubuna (%48) göre tohum çimlenmesini arttırmıştır. Ancak, *R. acetosella* tohumları biyosentetik gümüş nanopartikül uygulamalarından belirgin şekilde etkilenmemiştir. Bu sonuçlar bitki tohumlarının yüzeysel sterilizasyonunda biyosentetik gümüş nanopartiküllerin kimyasal sterilantlar yerine güvenle kullanılabilceğini göstermektedir.

Green Sterilization of Seeds: Use of Biosynthetic Silver Nanoparticles for Surface Sterilization of *Peganum harmala* and *Rumex acetosella* Seeds

Abstract

Keywords

Biosynthetic silver nanoparticle;
Green sterilization;
Peganum harmala;
Rumex acetosella;
Seed

Nanoparticles have frequently been used in many areas of technology. Silver nanoparticles are one of the most used nanoparticles amongst the other metal nanoparticles. Their use in nanobiotechnology is becoming more widespread as their unique properties become clearer. Different methods have been used to synthesize silver nanoparticles. Green synthesis (biosynthesis) method is the cheapest and the more practical way to obtain silver nanoparticles. In this study, biosynthetic silver nanoparticles were synthesized with the use of bioreducer (redpine water extracted) and used in the green sterilization of two medicinal plants' seeds (*Peganum harmala* and *Rumex acetosella*). The effects of biosynthetic silver nanoparticles on surface sterilization and germination percentages were investigated. Sterilization percentages of *P. harmala* seeds were determined as 84% and 89.33%, when biosynthetic silver nanoparticle colloidal solution was applied for 20 and 30 mins, respectively. *R. acetosella* seeds' surface sterilization percentages were 100% in both applications. These results were not found statistically significant than control group ($p>0.05$). Germination percentages of *P. harmala* seeds were significantly affected by the applications; 30 mins application (68%) enhanced seed germination when compared to control group (48%). However, *R. acetocella* seeds were not significantly affected by biosynthetic silver nanoparticle applications. These results showed that biosynthetic silver nanoparticles can be used safely instead of chemical sterilants in surface sterilization of plant seeds.

1. Giriş

Nanoteknoloji günümüzde birçok alanda kullanılmakta olan nano boyuttaki (1-100 nm) malzemeleri kapsayan bir bilim dalıdır. Metalik nanopartiküller ise metal iyonlarının indirgeyici ajanlar tarafından redüksiyonu ile elde edilen nano boyutlardaki parçacıklardır. Nanopartiküller günümüzde nanobiyoteknoloji uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Özellikle canlı sistemler üzerindeki etkileri günümüzün en dikkat çekici çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Nanopartiküllerin etkileri ilaç taşıyıcı sistemler olarak tıp ve eczacılık alanındaki çalışmalarda sıklıkla incelenmektedir. Metal nanopartiküller arasında üzerinde en çok çalışma yapılan nanopartiküller gümüş nanopartiküllerdir. Gümüş nanopartiküller farklı yöntemlerle elde edilebilmektedirler. Bu yöntemlerin arasında yeşil sentez tekniği, kimyasal yöntemlerle elde edilen gümüş nanopartiküllere göre canlılar üzerinde daha olumlu etkilere sahip biyosentetik gümüş nanopartiküllerin elde edilmesini sağladığı için öne çıkmaktadır (Karnani and Chowdhary 2013, Sinha et al. 2015, Pal et al. 2017).

Gümüş nanopartiküllerin bitkiler üzerindeki etkilerine dair çalışmalarda doza bağlı olarak farklı sonuçların ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Uygulanan gümüş nanopartikül konsantrasyonlarının bitki türüne ve kültür tipine bağlı olarak farklı sonuçlar verdiği bildirilmektedir. Gümüş nanopartiküller bitki doku kültürlerinde etilen inhibe edici ve oksin stimüle edici etkiler gösterdikleri için kültürlerde genellikle büyümeyi ve gelişmeyi teşvik etmektedirler (Syu et al. 2014, Sarmast et al. 2015, Nartop ve Günbeldek 2020, Nartop vd. 2021).

Gümüş nanopartiküllerin diğer önemli bir özelliği ise antiseptik ve antibakteriyel etkilerinden dolayı yüzeysel sterilizasyonda kullanılmalarıdır. Gümüş nanopartiküller tıbbi uygulamalarda cihazların ve yüzeylerin sterilizasyonunda kullanılmaktadırlar. Benzer şekilde, bitkilere ait eksplantların ve

tohumların yüzeysel sterilizasyonunda da başarıyla kullanılmaktadırlar (Nartop 2016; Nartop 2018a, Nartop 2018b).

Peganum harmala (überlik) (*Nitrariaceae*) çok yıllık otsu bir bitkidir. Genellikle Amerika, Asya ve Afrika'nın sıcak bölgelerinde yetişmektedir. Ülkemizde Orta Anadolu'da yetişen bu bitki eski zamanlardan beri boğaz ve karın ağrılarını geçirmek, bağırsak rahatsızlıklarını gidermek, ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak halk arasında kullanılmaktadır. İçerisinde bulunan vasikonon adlı kimyasal bileşik bronş genişletme özelliğine sahiptir. Yapılan *in vitro* çalışmalarda antimikrobiyal, sitotoksik, antioksidan, antikanser ve antiviral etkilere sahip olduğu belirlenen bitkinin *in vivo* çalışmalarda hipotermik, diüretik, balgam söktürücü, antiülser ve analjezik etkileri tespit edilmiştir (Hürkül ve Köroğlu 2019, Kaplan 2020).

Rumex acetosella Linn. (Kuzukulağı) (*Polygonaceae*) otsu bitki türüdür. Başta Asya, Avrupa, Kuzey Amerika ve Afrika olmak üzere birçok kıtada yetişmektedir. Asıl anavatanı Asya ve Avrupa'dır. Ülkemizde ise 6 tanesi endemik olmak üzere 25 türü vardır. *R. acetosella* besin ve ilaç sektörü gibi tıbbi amaçlarla birçok alanda kullanılmaktadır. *R. acetosella*'nın C vitamini, beta karoten, A, D, E, K ve B vitaminleri, mineraller, magnezyum, fosfor ve potasyum içeriği yüksek olduğu için besin değeri çok yüksektir, bu sebeple gıda sektöründe sıklıkla tercih edilmektedir. Bitkinin yaprak, kök ve tohumları alternatif tıpta çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılan kısımlarıdır. Yaprakları egzama ve kaşıntılı kızarıklıklar gibi cilt hastalıklarında cilt hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Diüretik özelliği sebebiyle idrar yolu rahatsızlıkları ve böbrek hastalıkları tedavisinde ve antienflamatuvar içeriği sebebiyle de vücuttaki ödemi azaltmakta kullanılmaktadır. İçeriğindeki "rumisin" adı verilen antibakteriyel bileşik bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek amacıyla da kullanılmaktadır. Antitümör ve detoksifikasyon

özelliği sebebiyle kanser hastalığının tedavisinde kullanılmakta olan Essiac çayının ana maddesi *R. acetosella*'dır. Bitkiden üretilen birçok ilaç, enflamasyon hastalıkları, mide ülseri ve bakteriyel enfeksiyonların tedavisi için yaygın olarak tıp alanında kullanılmaktadır (Baytop 1984, Zick *et al.* 2006, Kataras 2014, Sabuncu *vd.* 2019).

Tıbbi bitkilerin zirai yöntemlerle üretilmesine alternatif olarak bitki hücre ve doku kültürlerinin kullanılması birçok bakımdan avantaj sağlamaktadır. *In vitro* koşullarda bitkisel biyokütle üretimini mümkün kılan bitki hücre ve doku kültürü uygulamaları mevsimsel ve çevresel etkilerden bağımsız olarak tamamen kontrollü koşullar altında sürekli olarak büyük ölçekte üretim sağlayabilmektedir. Bu çalışmaların yapılabilmesi için öncelikle steril kültürlerin oluşturulması gerekmektedir. Bu sebeple, bitki hücre ve doku kültürlerinin başlatılması için öncelikle steril tohumlara ve eksplantlara ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek canlılığa sahip steril tohumlar ve eksplantlar için etkili yüzeysel sterilizasyon tekniklerinin geliştirilmesi gereklidir. Çoğunlukla etil alkol ve sodyum hipoklorit gibi kuvvetli kimyasallar bitki hücre ve doku kültürü uygulamalarında yüzeysel sterilant olarak kullanılmaktadırlar. Ancak bu kimyasalların canlı hücreler ve dokular üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır ve bitkisel dokuların gelişimini yavaşlatmakta hatta dokuların ve hücrelerin tamamen kaybedilmesine sebep olmaktadır (Nartop 2018b).

Çalışmamızın amacı, yüzeysel sterilizasyonunda kuvvetli kimyasallara alternatif oluşturma potansiyeli olan biyosentetik gümüş nanopartiküllerin tohum sterilizasyonu bakımından etkisini belirlemektir. Bu sebeple çalışmamızda kızılcama ait kurutulmuş yaprakların sulu ekstresi ile biyosentetik gümüş nanopartiküller elde edilmiş ve çok kıymetli iki tıbbi bitki olan *P. harmala* ve *R. acetosella* tohumlarının yüzeysel sterilizasyonunda kullanılmışlardır. Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin çimlenme üzerine etkileri de incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Ticari olarak satılan *P. harmala* ve *R. acetosella* tohumları yüzeysel sterilizasyon uygulamaları için kullanılmıştır. Sulu ekstresi indirgeyici ajan olarak kullanılan kızılcam yaprakları aktardan temin edilmiştir.

Kızılcam yapraklarının sulu ekstresinin hazırlanmasında dekoksasyon yöntemi kullanılmıştır. Kurutulmuş yaprakların 5 g'ı küçük parçalar halinde kesildikten sonra 100 ml distile su içerisinde 80°C'de su banyosunda bir saat bekletilmiş ve filtre kağıdından şişelere süzülerek ekstre hazırlanmıştır. Elde edilen ekstre oda sıcaklığında soğutulduktan sonra taze olarak kullanılmıştır.

Gümüş nanopartiküller yeşil sentez yöntemi ile sentezlenmiş ve koloidal çözeltileri elde edilmiştir. Sulu ekstrenin 10 ml'si 1 mM AgNO₃ çözeltisi ile 200 ml'ye tamamlanmış ve cam beher içerisinde karıştırıldıktan hemen sonraki ve 24 saat sonraki (koloidal çözeltileri) renk yoğunlukları ve renk değişimleri takip edilerek karşılaştırılmıştır.

Ekstrenin gümüş nitrat çözeltisiyle ilk karıştırıldığı andaki ve yirmi dört saat sonraki pH değerleri belirlenmiştir.

Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin koloidal çözeltileri 325-500 nm aralığındaki dalga boylarında UV-visible spektrofotometrede incelenmiştir.

Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin şekillerinin görüntülenmesi için taramalı elektron mikroskobu (FEI-QUANTA FEG 250) kullanılmıştır.

Yüzeysel sterilizasyon uygulaması için *P. harmala* ve *R. acetosella* tohumları kullanılmıştır. Tohumlar çeşme suyu altında 15 dakika boyunca yıkanmıştır. Yüzeysel sterilizasyon için iki yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntemde tohumlar koloidal

çözelti içerisinde 20 dakika, ikinci yöntemde ise 30 dakika bekletildikten sonra distile su ile yıkanmadan 30 g/L sükröz ve 6 g/L agar içeren Woody Plant Medium (WPM) (Lloyd and McCown 1980) besin ortamına alınmışlardır. Kontrol grubunda ise tohumlar %70'lik etanolde 5 dakika, %10'luk NaOCl'de 20 dakika bekletildikten sonra steril distile su ile yıkanmış ve steril peçete üzerinde fazla suyu alındıktan sonra kültüre alınmışlardır. Kültürler gün ışığı özellikli florasan lambalar altında 16 saat aydınlık/8 saat karanlık kültür koşullarında $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de dört hafta boyunca kültive edilmiştir. Kültivasyon süresi sonunda tohumların yüzeysel sterilizasyon ve çimlenme yüzdeleri belirlenmiştir.

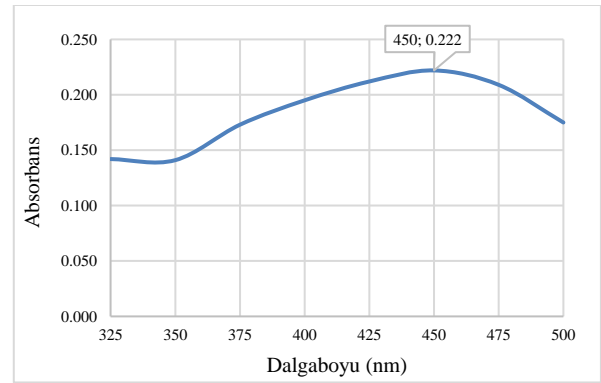
Denemeler üç tekerrürlü olarak kurulmuş ve her denemede 25'er tohum kullanılmıştır. Veriler ANOVA testi ile değerlendirilmiş ve ortalamaların karşılaştırılması Tukey testi ile gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

Gümüş nitrat çözeltisi içerisindeki gümüş iyonlarının indirgenerek nanopartikül hale gelmesinin ilk göstergesi çözeltinin renk değişmesidir. Renk değişimi kullanılan bitki ekstresine göre farklılık göstermektedir (Sinha *et al.* 2014). Çalışmamızda kullanılan kızılcam yapraklarından elde edilen ekstre ile gümüş nitrat çözeltisinin karıştırıldığı ilk andaki ve 24 saat sonraki durumları Şekil 1'de verilmiştir. İlk karıştırıldığında renksiz olduğu görülen karışım (Şekil 1a) süreç içerisinde yavaş yavaş koyulaşarak 24 saat sonunda turuncu renge (Şekil 1b) dönmüştür. Karışımın turuncu renge dönüşmeye başlaması ilk 15 dakika içerisinde tespit edilmiştir. Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin optik özelliklerinin tespit edilmesi için kullanılan yöntemlerden biri de UV-Vis absorpsiyon spektroskopisidir (Nartop 2016, Kumar *et al.* 2017). Karaçam yapraklarından elde edilen biyosentetik gümüş nanopartiküller UV-Vis bölgede 450 nm'de karakteristik bant oluşturmuşlardır (Şekil 2).

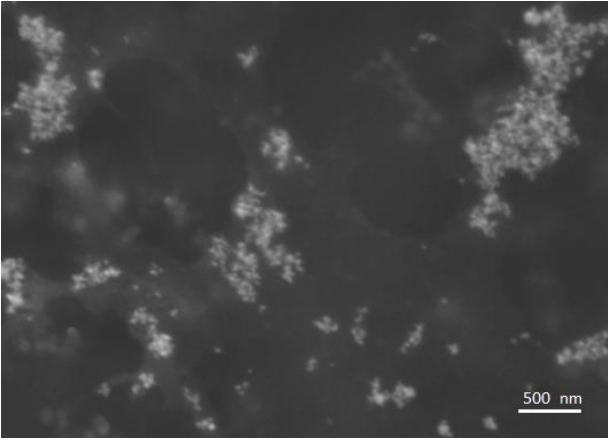


Şekil 1. (a) Kızılcam ekstresi ile AgNO_3 çözeltisi karıştırıldığı andaki renksiz karışım ve (b) 24 saat sonra oluşan turuncu renkli biyosentetik gümüş nanopartikül koloidal çözeltisi.



Şekil 2. Biyosentetik gümüş nanopartikül koloidal çözeltisine ait kromatogram.

Biyosentetik gümüş nanopartikül oluşumunun göstergelerinden biri de çözeltideki pH değişikliğidir (Maria vd. 2015). Genel olarak karışımların pH değerlerinin zamana bağlı olarak azaldığı gözlenmektedir. Çalışmamızda, yüzeysel sterilizasyonda kullanılan biyosentetik gümüş nanopartikül çözeltisinin pH değeri ilk karıştırıldığı anda 5.05, 24 saat sonraki değeri ise 4.96 olarak belirlenmiştir. Biyosentetik gümüş nanopartiküller şekillerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Nanopartiküllerin küresel yapıda olduğu ve 100 nm'den küçük oldukları belirlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin SEM görüntüsü.

Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin yüzeysel sterilizasyonun sağlanması için tohumlara 20 ve 30 dakika uygulanmasından elde edilen sterilizasyon ve çimlenme yüzdeleri Çizelge 1'de verilmiştir. Yapılan istatistiksel değerlendirmeye göre yüzeysel sterilizasyon açısından bitki türü anlamlı bulunurken ($p < 0.05$), deneme ve bitki*deneme etkileşimi anlamlı bulunmamıştır. Yüzeysel sterilizasyon açısından incelendiğinde, *P. harmala* tohumlarında en yüksek yüzeysel sterilizasyon kontrol grubunda %92 oranında tespit edilmiştir (Çizelge 1a). Biyosentetik gümüş nanopartiküllerle yapılan yüzeysel sterilizasyon uygulaması süresinin 20 dakikadan 30 dakikaya çıkmasıyla %84 olan sterilizasyon yüzdesi %89.33'e yükselmiştir. *R. acetocella* tohumlarında ise üç uygulamada da %100 oranında yüzeysel sterilizasyon sağlanmıştır (Çizelge 1a ve 1b). Sterilizasyon uygulamalarında en yüksek başarı %96 oranında kontrol grubunda tespit edilmiştir (Çizelge 1c). Biyosentetik gümüş nanopartikül uygulamasının süresinin uzaması ortalama sterilizasyon yüzdesini %92'den %94.66'ya çıkarmıştır.

Elde edilen bu sonuçlara göre, uygulanan üç deneme arasında istatistiksel farklılık tespit edilmediği için, *P. harmala* ve *R. acetocella* tohumlarının yüzeysel sterilizasyonlarında etil alkol ve sodyum hipoklorit yerine biyosentetik gümüş nanopartikülleri kullanılabileceği görülmektedir.

Çizelge 1. Biyosentetik gümüş nanopartikül koloidal çözeltisi ile *P. harmala* ve *R. acetosella* tohumlarına uygulanan yüzeysel sterilizasyon sonucunda elde edilen (a) sterilizasyon ve çimlenme yüzdeleri (b) bitki türüne göre ortalama sterilizasyon ve çimlenme yüzdeleri (c) denemelere göre ortalama sterilizasyon ve çimlenme yüzdeleri.

Çizelge 1a

Bitki Türü	Deneme	Sterilizasyon (%)	Çimlenme (%)
<i>P. harmala</i>	Kontrol	92.00±4.00	48.00±2.31 BC
	20 dk	84.00±2.31	40.00±4.00 C
	30 dk	89.33±1.33	68.00±6.12 AB
<i>R. acetosella</i>	Kontrol	100.00±0.00	88.00±4.00 A
	20 dk	100.00±0.00	80.00±4.62 A
	30 dk	100.00±0.00	80.00±8.34 A

Çizelge 1b

Bitki Türü	Ort. Sterilizasyon (%)	Ort. Çimlenme (%)
<i>P. harmala</i>	88.44 B	52.00 B
<i>R. acetosella</i>	100.00 A	82.67 A

Çizelge 1c

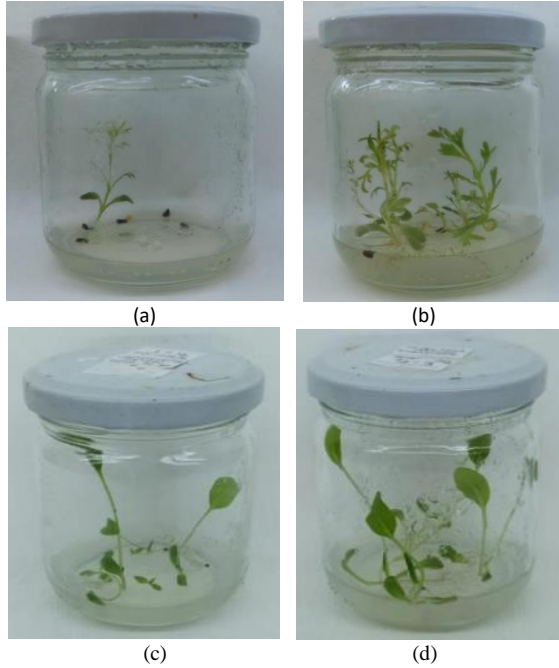
Deneme	Ort. Sterilizasyon (%)	Ort. Çimlenme (%)
Kontrol	96.00	68.00
20 dk	92.00	60.00
30 dk	94.66	74.00

(Aynı harf ile işaretlenmiş olan ortalamalar istatistiksel olarak aynı grupta yer almaktadırlar) ($p < 0.05$)

P. harmala ve *R. acetocella* tohumlarının çimlenme yüzdeleri incelendiğinde bitki ve bitki*deneme etkileşimi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$). *P. harmala* tohumlarının çimlenme yüzdeleri incelendiğinde, en yüksek oranın (%68) 30 dakika biyosentetik gümüş nanopartikül uygulamasında tespit edildiği görülmektedir (Çizelge 1a). Kontrol uygulaması %48, 20 dakika biyosentetik gümüş nanopartikül uygulaması ise %40 olarak belirlenmiştir. *R. acetosella* tohumlarında en yüksek çimlenme oranı kontrol grubunda %88 olarak belirlenirken, 20 dakika ve 30 dakika biyosentetik gümüş nanopartikül uygulamalarında bu oran her ikisinde de %80'dir. Ortalama çimlenme yüzdeleri incelendiğinde (Çizelge 1c), istatistiksel fark olmamakla birlikte, en yüksek çimlenme yüzdesi %74 ile 30 dakika biyosentetik gümüş nanopartikül uygulamasında elde edilmiştir. 20 dakika uygulamasında %60 olan çimlenme yüzdesinin kontrole göre (%68) daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin bitki hücre ve doku kültürlerinde kullanımlarına yönelik çalışmalar son zamanlarda artış göstermiştir. Bitki hücre ve dokularının gelişimi üzerine olumlu etkilerinin yanı sıra tohumların ve bitki eksplantlarının yüzeysel sterilizasyonunda kullanımına dair başarılı sonuçlar da elde edilmektedir (Nartop 2016, Nartop 2018a, Nartop 2018b). Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin etkileri uygulama sürelerine ve uygulama dozlarına göre farklılık göstermektedir. Literatürde *P. harmala* ve *R. acetosella* üzerine gümüş nanopartiküllerin etkileri üzerine bir çalışmaya rastlanmadığı için çalışmamızda elde edilen sonuçlar bu bitki türleri ve gümüş nanopartikül etkileşimleri açısından ilk verilerdir.



Şekil 4. (a-c) Kontrol grubu ve (b-d) 30 dakika biyosentetik gümüş nanopartiküllerin uygulandığı *P. harmala* ve *R. acetosella* bitkicikleri.

Yüzeysel sterilizasyon ve çimlenme yüzdeleri birlikte incelendiğinde her iki parametre için de biyosentetik gümüş nanopartiküllerin standart olarak kullanılan etil alkol ve sodyum hipoklorite karşı başarılı bir alternatif olarak kullanılabilceği görülmektedir. Her iki bitki için de denemelere ait sterilizasyon yüzdeleri arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır (Çizelge 1a). Bu durum bu tohumların yüzeysel sterilizasyonu için etil alkol ve sodyum hipoklorite gerek olmadığını göstermektedir. Çalışmamızda, biyosentetik gümüş nanopartikül uygulamasından sonra tohumlar steril distile su ile durulanmadan kültüre alınmışlardır. *P. harmala* tohumlarında 30 dakika uygulamasında kontrole göre çimlenme yüzdesi artışının istatistiksel olarak anlamlı bulunduğu görülmektedir. Bu sonuç biyosentetik gümüş nanopartiküllerin 30 dakika uygulamasının tohum çimlenmesini de teşvik ettiğini göstermektedir. Bilindiği gibi, biyosentetik gümüş nanopartiküller bitkiler üzerinde etilen inhibe edici ve oksin stimüle edici etkilere sahiptir (Syu *et al.* 2014, Sarmast *et al.* 2015). Elde ettiğimiz sonuçlar biyosentetik gümüş nanopartiküllerin tohum çimlenmesini de benzer bir etkiyle teşvik ettiğini düşündürmektedir. Ayrıca, Şekil 4'te görüldüğü üzere 30 dakika biyosentetik gümüş nanopartiküllerin uygulandığı bitkicikler, kontrol grubundakilere göre daha hacimlidirler. 20 dakika biyosentetik gümüş nanopartiküllerin uygulanması ise her iki parametre açısından da en düşük sonuçları vermiştir ve 20 dakikanın tohum sterilizasyonu çalışmaları açısından yeterli olmadığını göstermektedir.

Biyosentetik gümüş nanopartiküllerin kimyasal yöntemlerle elde edilen gümüş nanopartiküllere göre bitki hücre ve doku kültürü çalışmalarında daha olumlu sonuçlar verdiği bildirilmiştir (Begum *et al.* 2020). Çalışmamızdan elde ettiğimiz sonuçlarda ise yüzeysel sterilizasyon ve çimlenme açısından da biyosentetik gümüş nanopartiküllerin kimyasal yüzeysel sterilizasyon ajanlarına göre daha iyi sonuçlar verebildiğini göstermektedir. Tohum büyüklüğü, tohumun yüzeysel özellikleri, biyosentetik gümüş nanopartiküllerin uygulanma süresi gibi farklı parametreler tohumların yüzeysel sterilizasyonunu ve çimlenme oranını etkileyen parametrelerdir. Ayrıca biyosentetik gümüş nanopartiküllerin boyutları ve şekli de sterilizasyonu etkileyen diğer parametrelerdir (Nartop 2018a). Farklı doğal kaynaklardan elde edilecek indirgeyicilerle biyosentezi gerçekleştirilecek farklı özelliklere sahip biyosentetik gümüş nanopartiküllerin bitki eksplantları ve tohumları üzerinde daha iyi sonuçlar verebilmesi mümkündür. Bu sebeple, biyosentetik gümüş nanopartiküllerle yüzeysel sterilizasyon açısından her bitki tohumu için bir sterilizasyon prosedürünün oluşturulması gerekmektedir.

Çıkar çatışması: Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Etik beyanı: Bu çalışmada, yazarlar, insan ya da hayvan denek kullanılmadığını ve etik kurul iznine gerek olmadığını beyan eder.

5. Kaynaklar

Baytop, T., 1984. Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi (Geçmişte ve Bugün), İstanbul Üniversitesi Yayınları, No. 3255, Eczacılık Fakültesi, Yayın No: 40, 314- 315.

Begum, S., Zahid, A., Khan, T., Khan, N.Z., Ali, W., 2020. Comparative analysis of the effects of chemically and biologically synthesized silver nanoparticles on biomass accumulation and secondary metabolism in callus cultures of *Fagonia indica*. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, **26**(8), 1739–1750.

Hürkul, M.M., Köroğlu, A., 2019. Investigation of *Peganum harmala* L. (Üzerlik) fruits sold in the market

from the view of pharmaceutical botany. *Biological Diversity and Conservation*, **12**(2), 65-77.

Kaplan, M., 2020. Halk hekimliğinde holistik/bütüncül yaklaşım: Üzerlik otu (*Peganum harmala*) örneği. *Ankara Üniversitesi, Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, **60**(1), 415-430.

Karnani, R.L., Chowdhary, A., 2013. Biosynthesis of silver nanoparticle by eco-friendly method. *Indian Journal of Nanoscience*, **1**(2), 25-31.

Kataraş, F., 2014. Kuzukulağı (*Rumex acetosella* L.) bitkisinin A, E ve C vitamini içeriğinin belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi Dergisi*, **17**(1), 60-63.

Kumar, V., Singh, D.K., Mohan, S., Bano, D., Kumar-Gundampati, R., Hasan, S.H., 2017. Green synthesis of silver nanoparticle for the selective and sensitive colorimetric detection of mercury (II) ion. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **168**, 67–77.

Lloyd, G.B., & McCown, B.H. (1980). Commercial-feasible micropropagation of mountain laurel-*Kalmia latifolia* by use of shoot- tip culture. *Proceedings of International Plant Propagators Society*, **30**, 421–427.

Maria, B.S., Devadiga, A., Kodialbail, V.S., Saidutta, M.B., 2015. Synthesis of silver nanoparticles using medicinal *Zizyphus xylopyrus* bark extract. *Applied Nanoscience*, **5**, 755–762.

Nartop, P., 2018a. Effects of surface sterilization with green synthesized silver nanoparticles on *Lamiaceae* seeds. *IET Nanobiotechnology*, **12**(5), 663 - 668.

Nartop, P., 2018b. Green sterilization of *Rosmarinus officinalis* L. stem surfaces with silver nanoparticles synthesized using *Rubia tinctorum* L. cell culture extracts, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, **42**(2), 411-414.

Nartop, P., Altan-Duman, A., Titrek, A., 2021. Modelling of *in vitro* biomass production of *Digitalis purpurea* under the effects of biosynthetic silver nanoparticles, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, **45**(2), 1-9.

Nartop, P., Günbeldek, Z., 2020. Impact of Green Synthesised Silver Nanoparticles on *In Vitro*-Grown *Lavandula officinalis* Plantlets, *Plant Science Research*

- and Practices, The *Lamiaceae* Family, An Overview, (ed.) Alexander Adler, Chapter 4, Nova Science Publishers, New York, 181-210, ISBN: 9781536170788.
- Nartop, P., 2016. Use of biosynthetic silver nanoparticles in surface sterilization of *Pyracantha coccinea* stem explants. *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23**(6), 759–761.
- Pal, S., Tak, Y.K., Song, J.M., 2007. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied Environmental Microbiology*, **73**(6), 1712–1720.
- Sabuncu, M., Konak, M., & Şahan, Y., 2019. *Rumex acetosella* L'nin biyoalınabilir antioksidan özelliklerinin belirlenmesi. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **33**(2), 197-207.
- Sarmast, M.K., Niazi, A., Salehi, H., Abolimoghadam, A., 2015. Silver nanoparticles affect ACS expression in *Tecomella undulata* *in vitro* culture. *Plant Cell Tissue and Organ Culture*, **121**, 227–236.
- Sinha, S.N., Paul, D., Halder, N., Sengupta, D., & Patra, S.K., 2015. Green synthesis of silver nanoparticles using fresh water green alga *Pithophora oedogonia* (Mont.) Wittrock and evaluation of their antibacterial activity. *Applied Nanoscience*, **5**(6), 703-709.
- Sinha, S.N., Paul, D., 2014. Eco-friendly green synthesis and spectrophotometric characterization of silver nanoparticles synthesized using some common Indian spices. *International Journal of Green and Herbal Chemistry*, **3**(2), 401–408.
- Syu, Y-Y., Hung, J-H., Chen, J-C., & Chuang, H-W., 2014. Impacts of size and shape of silver nanoparticles on *Arabidopsis* plant growth and gene expression. *Plant Physiology and Biochemistry*, **83**, 57-64.
- Zick, S.M., Sen, A., Feng, Y., Green, J., Olatunde, S., & Boon, H., 2006. Trial of Essiac to ascertain its effect in women with breast cancer (TEA-BC). *The Journal Of Alternative And Complementary Medicine*, **12**(10), 971-980.