



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXIV

SAYI / NUMBER: 4

AĞUSTOS / AUGUST 2024

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 24
Sayı / Number 4

e – ISSN: 2149-3367

AĞUSTOS 2024

AUGUST 2024

Dergi Hakkında

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.

Eski adıyla “Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi”, 1999 yılında yılda 2 sayı olarak Türkçe ve İngilizce makalelerle yayın hayatına başlamıştır. Ocak 2013’ten itibaren isim değiştirerek “Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi” olarak yayın hayatına devam etmiştir. Makale değerlendirme sürecinin şeffaflaştırılması ve optimizasyonu için Şubat 2013 itibarıyla çevrimiçi makale değerlendirme ve takip sistemi uygulamaya alınmıştır. Ocak 2015 itibaren yazarların başvuru işlemlerinin kolaylaştırılması, değerlendirme sürecindeki çalışmaların olabildiğince şeffaf takip edebilmesi, yazar ve editöryal ekip arasındaki iletişimin daha etkin kullanılabilmesi, yayımlanma sürecindeki düzenleme işlemlerinin kolaylaştırılması, okuyucuların yayımlanan makalelere daha kolay ulaşma imkânları gibi avantajlar sağlayan elektronik dergi (e-ISSN: 2149-3367) olarak yayımlanmaktadır. 2015 yılından itibaren yayımlanan sayılarla birlikte TRDizin’de (TÜBİTAK-ULAKBİM) indekslenerek mühendislik ve temel bilimler konularında makaleler yayımlamaya devam etmektedir. Ocak 2020 yılından itibaren AKÜ FEMÜBİD yılda 6 sayı (Şubat, Nisan, Haziran, Ağustos, Ekim ve Aralık) olarak Türkçe ve İngilizce makaleleri Dergi Park aracılığıyla online olarak kabul etmektedir.

Makale göndermek isteyen yazarlarımız, dergi internet sayfamızdan (<https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>) kayıt yaptırarak, özgün bilimsel araştırma makalelerini çevrimiçi olarak gönderebilir ve süreci takip edebilirler. Dergimize yayımlanmak üzere başvurusu yapılan makaleler Dergi Park arayüzü ile en az iki hakem (çift taraflı kör hakemlik sistemi) tarafından değerlendirilmektedir. Yazıları değerlendiren hakemlerin adları yazarlara bildirilmez. Hakemler de yazarların adlarını göremez.

Derginin Amacı

Ulusal ve uluslararası temel bilimler ve mühendislik ile ilgili çeşitli disiplinler üzerine çalışan akademisyenler, araştırmacılar ve öğrencilerin Türkçe ve İngilizce yayın yapabilmesini sağlamak, ayrıca bu alanda nitelikli akademik yayınların toplumsal ve bilimsel gelişime katkı sağlaması için bir ortam sunmak amacını gütmektedir.

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. Ayrıca, lisansüstü tezlerden hazırlanan yayınlar veya bu tezlerin bir alt çalışması olarak hazırlanan özgün ve daha önce hiçbir yerde yayımlanmamış olan araştırma makaleleri kabul edilmektedir.

Dergideki Yayın Çeşitliliği

Özellikle araştırma makaleleri, orijinal modelleme ve matematiksel çalışmalar, disiplinlerarası mühendislik uygulamalarını içeren çalışmalar ve son teknoloji araştırmaları dergimize kabul edilmektedir. Teknik notlar, derlemeler, editöre mektuplar ve kısa bildirimler kabul edilmemektedir. Lütfen gönderiminizi yaparken seçenekler listesinden uygun makale türünü seçtiğinizden emin olunuz. Özel sayılara başvuru yapan yazarların, özel sayı makale türünü bu listeden seçtiklerinden emin olmaları gerekmektedir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

İMTİYAZ SAHİBİ/OWNER

Bekir YALÇIN, Mechanical Engineering Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
e-mail: bekiryalcin@aku.edu.tr

EDİTÖRLER / EDITORS-IN-CHIEF

Bekir YALÇIN, Mechanical Engineering Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
e-mail: bekiryalcin@aku.edu.tr

Ziya Özgür YAZICI, Materials Science and Engineering. Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
e-mail: zyazici@aku.edu.tr

YARDIMCI EDİTÖRLER / ASSISTANT EDITORS-IN-CHIEF

Can BAŞARAN Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
cbasaran@aku.edu.tr

İbrahim YAVUZ Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
iyavuz@aku.edu.tr

Şükrü TORTOP Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
stortop@aku.edu.tr

İLETİŞİM VE DESTEK/ CONTACT AND SUPPORT

Afyon Kocatepe Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü,
Ahmet Necdet Sezer Kampusu,
03200, Afyonkarahisar/Türkiye

Telefon/Phones: 444 03 03 / 1472-1473
Belgegeçer/Fax: 0 272 218 14 62
e-posta/e-mail: fmbd@aku.edu.tr

ALAN EDİTÖRLERİ/ EDITORIAL BOARD

Ayça H. ATLI,	Statistics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>aturkan@aku.edu.tr</i>
Bekir ORUNCAK	Physics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>boruncak@aku.edu.tr</i>
Can BAŞARAN	Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>cbasaran@aku.edu.tr</i>
Emre AKARSLAN	Renewable Energy Systems, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>akarслан@aku.edu.tr</i>
Erhan ÜNAL,	Internet and Info. Technol. Management, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>eunal@aku.edu.tr</i>
Fatih ÖZDİNÇ	Management Information Systems, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>fozdinc@aku.edu.tr</i>
Fatma KAYNARCA	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>fkaynarca@aku.edu.tr</i>
G. Emre GÜRAKSIN	Computer Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>emreguraksin@aku.edu.tr</i>
Güray SONUGÜR	Mechatronics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>gsonugur@aku.edu.tr</i>
Hakan TERZİ	Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>hterzi@aku.edu.tr</i>
İ. Sinan ATLI	Metallurgical and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>sinanatli@aku.edu.tr</i>
Mehmet KILINÇ	Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>mkilinc@aku.edu.tr</i>
Mürüvvet KURT	Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>muruvvetduz@aku.edu.tr</i>
Nevzat OLGUN	Software Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>nolgun@aku.edu.tr</i>
Oğuzhan ALAGÖZ	Chemical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>oalagoz@aku.edu.tr</i>
Ömer F. GÜLER	Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>ofguler@aku.edu.tr</i>
Ömer G. NARİN	Geomatics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>gokberknarin@aku.edu.tr</i>
Ramazan EROL	Mathematics and Science Education, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>rerol@aku.edu.tr</i>
Recep KURTULUŞ	Materials Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>rkurtulus@aku.edu.tr</i>
Şükrü A. BAYDIR	Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>abaydir@aku.edu.tr</i>
Şükrü TORTOP	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>stortop@aku.edu.tr</i>
Tolga ÖZER	Electric-Electronic Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>tolgaozer@aku.edu.tr</i>
Tuğba YALÇIN UZUN	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>tyalcin@aku.edu.tr</i>
Uğur FİDAN	Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>ufidan@aku.edu.tr</i>
Veli BAŞARAN	Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>vbasaran@aku.edu.tr</i>
Z. Ebru SAYIN	Mining Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) <i>zerkan@aku.edu.tr</i>

DANIŞMA KURULU / ADVISORY BOARD

Prof.Dr. Mustafa Bakkal	İstanbul Technical University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Kemal Yıldız	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Jose Manuel Torralba	IMDEA Materials Institute, Spain
Prof.Dr. Bekir Yalçın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Tai Keun Kwak	Daejin University, Korea
Prof.Dr. Atilla Evcin	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Yüksel Oğuz	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Karl-Henrich Grote	Otto Von Guericke University, Germany
Prof.Dr. Ömer Hazman	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ahmet Yıldız	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Evren Yasa	The University of Sheffield, UK
Prof.Dr. İbrahim Mutlu	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. İbrahim Hakkı Cığerci	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Oğuzhan Yılmaz	Gazi University, Turkey
Prof.Dr. Mustaque Hossain	Kansas State University, USA
Prof.Dr. İsmail Sedat Büyüksağış	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cevat İnal	Konya Technical University, Turkey
Prof.Dr. Regita Bendikiene	Kaunas University of Technology, Lithuania
Prof.Dr. Harun Dıraman	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ersin Kıvrak	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Halil Zeki Gök	Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Yılmaz	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Hüseyin Ali Yalın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Bojan Zlender	University of Maribor, Slovenia
Prof.Dr. İsmail Zorluer	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Kurt	Marmara University, Turkey
Prof.Dr. Yusuf Kayalı	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Taher Abuain	University of Tripoli, Libya
Prof.Dr. Abdurrahman Karabulut	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ulvi Şeker	Gazi University, Turkey
Prof.Dr. Ahmet Serteser	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Fatih Onur Hoccoğlu	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Levent Özcan	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cemal Çifci	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc. Prof.Dr. Ahmad Azmin Mohamad	Universiti Sains Malaysia, Malaysia
Prof. Dr. Afife Binnaz Hazar	Yıldız Technical University, Turkey
Prof.Dr. Kubilay Aslantaş	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cahit Gürer	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Engin Taş	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Ahmet Yönetken	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Gür Emre Güraksın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Ziya Ozgur Yazici	Afyon Kocatepe University, Turkey

DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS

İ. Sinan ATLI Metallurgical and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
sinanatli@aku.edu.tr

MİZANPAJ EDİTÖRÜ / LAYOUT EDITOR

İbrahim YAVUZ Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
iyavuz@aku.edu.tr

Ismail YILDIZ İşcehisar Vocational School, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
iyildiz@aku.edu.tr

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

BİYOLOJİ / BIOLOGY (10)

Araştırma Makalesi / Research Article

Cumalıkızık ve Çevresinde (Bursa) Etnobotanik Bir Araştırma

041001 (758-772)

An Ethnobotanical Research in Cumalıkızık and its Surroundings (Bursa)

Mehmet SAĞIROĞLU, Duygu AYDIN

Araştırma Makalesi / Research Article

Tekirdağ İlinde Yetişen Asfalt Otu (Bituminaria bituminosa (L.) C.H.Stirt) Bitkisinin Kimyasal Bileşenleri ve Antibakteriyel Aktivitesi

041002 (773-781)

Chemical Components and Antibacterial Activity of Asphalt Grass (Bituminaria bituminosa (L.) C.H.Stirt) Growing in Tekirdag Province

Hilmican ÇALIŞKAN, Muazzez GÜRGAN

FİZİK / PHYSICS (11)

Araştırma Makalesi / Research Article

Numerical Analysis of Highly Sensitive D-Shaped PCF SPR Temperature Sensor

041101(782-788)

Yüksek hassasiyetli D Şekli PCF SPR Sıcaklık Sensörünün Sayısal Analizi

İlhan ERDOĞAN, Yusuf DOĞAN

Araştırma Makalesi / Research Article

A Study on the Effect of Addition Li, Na, and K on the Radiation Shielding Capabilities of B2O3-TeO2-ZnO-PbF2-Er2O3 Glass Structure

041102(789-797)

Li, Na ve K ilavesinin B2O3-TeO2-ZnO-PbF2-Er2O3 Cam Yapısının Radyasyondan Korunma Yetenekleri Üzerindeki Etkisinin Değerlendirilmesi

Hatice YILMAZ ALAN

Araştırma Makalesi / Research Article

Imidazole and Quinoline-Based Promising Agent for Cancer Treatment; Synthesis, Characterization, and Computational Calculations

041103(798-810)

İmidazol ve Kinolin Bazlı Kanser Tedavisi için Ümit Verici Ajan; Sentezi,

Karakterizasyonu ve Bilgisayarsal Hesaplamaları

Tolga Acar YEŞİL, Ömer DİLEK, Tahir TİLKİ

MATEMATİK & İSTATİSTİK / MATHEMATICS & STATISTICS (13)

Araştırma Makalesi / Research Article

Dynamic Dependence between Oil and Stock Markets: International Evidences with Stochastic Copula Approach

041301 (811-818)

Petrol ile Borsalar arasındaki Dinamik Bağımlılık: Stokastik Kopula Yaklaşımı ile Uluslararası Bulgular

Emre YILDIRIM, Mehmet Ali CENGİZ

Araştırma Makalesi / Research Article

Construction of the New Wave Solutions of Modified Camassa-Holm and Degasperis-Procesi Equations with Atangana's Conformable Derivative

041302 (819-828)

Atangana Konformal Türevli Modifiye Camassa-Holm ve Degasperis-Procesi

Denklemlerinin Yeni Dalga Çözümlerinin Elde Edilmesi

Özlem KIRCI

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

BİLGİSAYAR & BİLİŞİM / COMPUTER & INFORMATICS (51)

Araştırma Makalesi / Research Article

Classification of Traffic Signs Using Transfer Learning Methods

Transfer Öğrenme Yöntemleri Kullanılarak Trafik İşaretlerinin Sınıflandırılması
Ömer AYKILIÇ, Muhammet Sinan BAŞARSLAN, Fatih BAL

045101 (829-838)

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

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Some Minerals and Heavy metals in Raw Cow's Milk

Çiğ İnek Sütünde Bazı Minerallerin ve Ağır Metallerin Belirlenmesi
Neslihan YILDIZ KÜÇÜK, Ramazan GÖKÇEK

045401 (839-846)

HARİTA MÜHENDİSLİĞİ (55)

Araştırma Makalesi / Research Article

Assessment Spatial Perception Skills of Primary School Pupils: A Case Study at North Macedonia

İlkokul Öğrencilerin Mekansal Algılama Becerilerinin Değerlendirilmesi: Kuzey Makedonya Örneği
Edmond JONUZI, Hüseyin Zahit SELVI

045501 (847-865)

İNŞAAT & ULAŞTIRMA / CIVIL ENGINEERING & TRANSPORTATION (56)

Araştırma Makalesi / Research Article

Türkiye Kıyı Bölgelerinde Yenilenebilir Enerji Santrali Uygulamaları İçin: Hibrit Yüzer Modüler Tasarım Önerileri

For Renewable Energy Plant Applications in the Coastal Regions of Turkey: Hybrid Floating Modular Design Suggestions
Büşra CESUR DURMAZ, İbrahim ÜÇGÜL

045601 (866-883)

Araştırma Makalesi / Research Article

Killi Zeminlerde İki Farklı Dinamik Kayma Modülü Yaklaşımın Sahaya Özgü Tepki Analizlerinde Karşılaştırılması

Comparison of Two Different Dynamic Shear Modulus Approaches for Site-Specific Response Analyses in Clay Soils
Ebru CİVELEKLER

045602 (884-893)

Araştırma Makalesi / Research Article

Silika Tozu Tane Boyutu ve Dozajının Kendiliğinden Yerleşen Harçların Dayanım, Durabilite ve Porozite Performansına Etkisi

Effect of Grain Size and Dosage of Silica Powder on the Strength, Durability and Porosity Performances of Self-Compacting Mortar
Tekin YILMAZ

045603 (894-909)

Araştırma Makalesi / Research Article

Türkiye'de Sık Kullanılan Farklı Bitümlü Bağlayıcıların Yaşlanmaya Bağlı Reolojik ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of the Rheological and Morphological Properties of Different Bituminous Binders Commonly Used in Türkiye Due to Aging
Abdulgazi GEDİK

045604 (910-920)

Araştırma Makalesi / Research Article

Perovskit Güneş Hücrelerinde Li-TFSI Katkılı TiO₂ Elektron Transfer Tabakasının Optimizasyonu

045701 (921-930)

Optimization of Li-TFSI Doped TiO₂ Electron Transfer Layer in Perovskite Solar Cells

Murat EBİC, Bekir BAYNAL, Seckin AKİN, Muhittin UNAL

Araştırma Makalesi / Research Article

Daldırmalı kaplama yöntemi ile ZnO Nanoparçacıkların Kenevir Dokuma Kumaşlara Emdirilmesi ve Karakterizasyonu

045702 (931-939)

Impregnation and Characterization of ZnO Nanoparticles on Hemp Woven Fabrics by Dip Coating Method

Abdullah GÜL

Araştırma Makalesi / Research Article

Air Atmosphere Sintering and Characterization of Dense Si₃N₄ Ceramics

045703 (940-946)

Yoğun Si₃N₄ Seramiklerinin Hava Atmosferinde Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu

Gülsüm TOPATEŞ

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis and Characterization of Novel Selenium N,S-Heterocyclic Carbene Compounds

045704 (947-954)

Yeni Selenyum N,S-heterosiklik Karben Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Deniz DEMİR ATLI

Araştırma Makalesi / Research Article

Aşağıkurudere (Emirdağ, Afyonkarahisar) Bölgesinde Yer Alan Dolomitik Kireçtaşlarında Blok Verimliliğinin Hesaplanması

045801 (955-963)

Calculation of Block Productivity in Dolomitic Limestones Located in Aşağıkurudere (Emirdağ, Afyonkarahisar) Region

Bekir KUZU, Metin BAĞCI, Sami Serkan İŞOĞLU, Ahmet YILDIZ

Araştırma Makalesi / Research Article

Statik Testlerin Çimentolu Macun Dolguda Asit Maden Drenajı (AMD) Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanımı

045802 (964-972)

Use of Static Tests for the Determination of Acid Mine Drainage (AMD) Properties of Cemented Paste Backfill

Ercüment KOÇ, Ferdi CİHANGİR, Bayram ERÇİDKİ

Araştırma Makalesi / Research Article

Elazığ Çevresindeki Geç Kretase Yaşlı Volkanosedimanter Kayaçların Landsat 8 OLI Uydu Görüntüleriyle Tespit Edilmesi

045803 (973-985)

Detection of Late Cretaceous Volcanosedimentary Rocks Around Elazığ with Landsat 8 OLI Satellite Images

Oğuzhan TEKBAŞ, Melek URAL, Mustafa EĞRİ

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect of Nanofluid Coolant and Thorium-added Fuel on Burnup Dependent Isotopic Compositions in VVER-1000 Reactor

045901 (986-992)

VVER-1000 Reaktöründe Nanoakışkan Soğutucu ve Toryum İlaveli Yakıtın Yanmaya Bağlı İzotopik Kompozisyonlara Etkisi
Yasin Genç, Sinem UZUN, Adem ACIR

Araştırma Makalesi / Research Article

Eklemeli İmalat Yöntemi ile Üretilmiş PLA Levhaların Bağlantı Dayanımları: İndüksiyonla Isıtma ve Yapıştırıcı Teknolojilerinin Karşılaştırılması

045902 (993-1004)

Joint Strength of PLA Sheets Produced by Additive Manufacturing: Comparison of Induction Heating and Adhesive Technologies
Mustafa ACAROĞLU, Özkan ÖZ, Fatih Huzeyfe ÖZTÜRK

MÜHENDİSLİK DİĞER / OTHER ENGINEERING (72)

Araştırma Makalesi / Research Article

Occurrence, Fate, and Removal of Selected Antibiotics in Advanced Biological Urban Wastewater Treatment Plant

047201 (1005-1018)

İleri Biyolojik Kentsel Atıksu Arıtma Tesisinde Seçilmiş Antibiyotiklerin Oluşumu, Akıbeti ve Giderimi
Taylan DOLU, Bilgehan NAS

Araştırma Makalesi / Research Article

In Silico Analysis of Alzheimer's Disease Mechanism Through DNA Methylation and Gene Expression Data

047202 (1019-1026)

Alzheimer Hastalığı Mekanizmasının DNA Metilasyonu ve Gen Ekspresyon Verileri Üzerinden İn Silico Analizi
Fatih ÖZEN, Tuba SEVİMOĞLU

DÜZELTME MAKALELERİ / ERRATUM ARTICLES

Düzeltilme Makalesi / Erratum Article

Koagülaz Negatif Stafilokok Vajen İzolatlarının Antibiyotik Duyarlılıkları

061001 (1027-1027)

Antibiotic Susceptibility of Coagulase Negative Staphylococcus Vaginal Isolates
Sevda ER

Cumalıkızık ve Çevresinde (Bursa) Etnobotanik Bir Araştırma

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 03.10.2023

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

An Ethnobotanical Research in Cumalıkızık and its Surroundings (Bursa)

Mehmet SAĞIROĞLU* , Duygu AYDIN 

Sakarya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Sakarya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışma Cumalıkızık ve çevresinde (Bursa) bulunan bitkilerin etnobotanik özelliklerinin belirlenmesine yöneliktir. Araştırma alanında 2020-2021 yılları arasında arazi çalışmaları yapılmış olup yerleşimdeki yöre halkı ile görüşmeler yapılarak bitkilerin kullanımları kayıt altına alınmıştır. Görüşme yapılan 51 kişiden 34'ü kadın 17'si erkek olup kadınların yaş ortalaması 55,2 ve erkeklerin ise 62,1 olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda 59 familyaya ait 140 bitki incelenmiş ve yöresel kullanımları tespit edilmiştir. Bu yöresel kullanımların 113 tanesi tıbbi, 17 tanesi gıda, 20 tanesi süs, 5'i mobilya, 2'si boya, 2'si hayvan yemi olarak kullanımdır. Sadece yaprak kısmı kullanılan 35, toprak üstü kısmı kullanılan 33, çiçek, meyve veya tohum olarak kullanılan 31, tüm kısmı kullanılan 15, yaprak veya toprak altı kısmı kullanılan 13 takson bulunmaktadır. Araştırma sonuçlarına göre en çok takson içeren 5 familya sırasıyla Lamiaceae, Asteraceae, Fabaceae, Ranunculaceae ve Rosaceae'dir. Belirlenen türler içerisinde *Malva sylvestris* türünün en geniş kullanım alanına sahip (süs, tıbbi ve gıda) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada bitkilerin yöresel isimleri de verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bursa; Cumalıkızık; Etnobotanik, Anadolu

Abstract

This study aims to determine the ethnobotanical characteristics of plants found in Cumalıkızık and its surroundings (Bursa). Field studies were carried out in the research area between the years 2020-2021, and the use of plants was recorded by interviewing the local people in the settlement. Of the 51 interviewees, 34 were women and 17 were men, and the average age of women was 55.2 and that of men was 62.1. As a result of the study, 140 plants belonging to 59 families were examined and their local uses were determined. 113 of these are used as medicinal, 17 as food, 20 as ornamental, 5 as furniture, 2 as paint, 2 as animal feed. There are 35 taxa using only the leaf part, 33 using the aerial part, 31 using the flower, fruit, or seed, 15 using the whole part, and 13 using the leaf or underground part. According to the results research, the 5 families containing the most taxa are Lamiaceae, Asteraceae, Fabaceae, Ranunculaceae, and Rosaceae, respectively. It has been determined that *Malva sylvestris* has the widest usage area (ornamental, medicinal and food) among the determined species. In addition, the local names of the plants are given in the study.

Keywords: Bursa; Cumalıkızık; Ethnobotany, Anatolia

1. Giriş

Türklerin Anadolu'yu yurt edinmelerinde önemli merkezlerden birisi de Bursa ilidir. Bursa'da Cumalıkızık eski bir yerleşim yeri olup 1300 yılında bir vakıf köyü olarak kurulmuştur. Bursa'nın doğusunda Uludağ yamaçlarında bulunan Cumalıkızık'ın zengin tarihi dokusu çok iyi korunmuştur. Bu bölgedeki pek çok yerleşim yeri tarihi olaylardan isim almıştır. Oğuz boylarından olan Kızıklar Ertuğrul Gazi'den yerleşmek için yer isterler. Ancak Karakeçili aşireti bu isteğe karşı çıkar. Bunun üzerine Ertuğrul Gazi düşmanlık doğmaması için Kızıklara Uludağ'ın kuzey eteklerinde yer gösterir. İki oğuz boyu arasında sürekli dostluk olması içinde Kızık boyunun 7 oğlunu Karakeçili boyundan 7 kız ile evlendirir. Bunlardan Cumali Bey günümüzdeki Cumalıkızık'ta (Şekil 1), Fethi Bey Fethiyekızık'ta, Hamdi Bey Hamamlıkızık'ta, Dal Bey Dallıkızık'ta, Bayındır Bey de Bayındırkızık'ta yurt kurarlar

(Güleç, 2011). Osmanlı mimarisinin en güzel örneklerinin bulunduğu Cumalıkızık tarihi, doğası, kültürel değerleri ile Türkiye'nin ve dünyanın önemli kültür miraslarını barındırır.



Şekil 1. Cumalıkızık evleri (İnt. Kyn. 1)

Cumalıkızık'ta geleneksel hayat geçmişten günümüze korunmuştur. Bunda yöre insanının özellikle de kadınların etkisi büyüktür. Kadınlar, kendi yaptıkları el işlemleri,

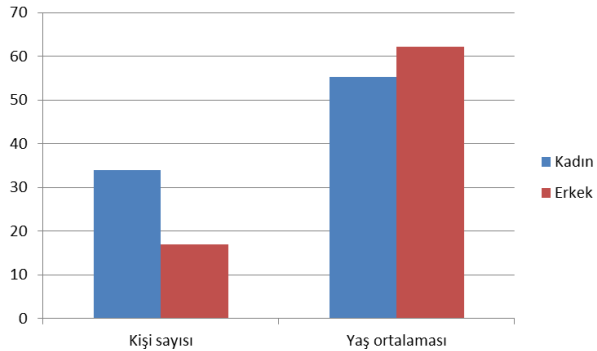
yöresel gıdalar ile sosyo-ekonomik kültürün önemli ve vazgeçilmez bir parçasıdır (Güleç, 2011).

Burada yörede yetişen doğal bitkilerin önemi büyüktür. Cumalıkızık tıbbi, besin ve diğer amaçlı (süs, yakacak, boya, kozmetik vb.) olarak kullanılabilir bitkiler açısından zengin bir floraya sahiptir. Zengin doğal bitki örtüsü etnobotanik kültürün oluşmasının en önemli sebebidir. Etnobotanik, bir yörede yaşayan halkın yakın çevresinde bulunan bitkilerden çeşitli gereksinimlerini karşılamak üzere yararlanma bilgisi ve o bitkiler üzerine etkileri olarak özetlenebilir (Yıldırım, 2004; Bouasla ve Bouasla, 2017; Ajjoun vd., 2022).

Cumalıkızık kent merkezine yakın olmakla birlikte kırsal karakterini korumayı başarmıştır. Yörede yaşayan halk doğal bitkilerle yakından ilgilenmektedir. Halk doğal bitkilerin bir bölümünden gıda, baharat, boyar madde olarak veya hastalıkların tedavisinde yararlanmaktadır. Bu çalışmada Cumalıkızık ve çevresinin etnobotanik kültürünün ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.



Şekil 2. Çalışma alanının coğrafi konumu (İnt. Kyn. 2)



Şekil 3. Araştırmaya katılan kadın ve erkeklerin (kişi sayıları ve yaş ortalamaları) dağılımları

2. Materyal ve Metot

2.1 Çalışma alanı

Bursa kent merkezine yaklaşık 12 km uzaklıkta olan Cumalıkızık yerleşkesi, Uludağ'ın kuzey yamaçlarında konumlanmıştır (Şekil 2). Cumalıkızık Bursa ilinin Yıldırım ilçesine bağlı bir köy olup, 40°10'35.8" kuzey enlemleri ile 29°10'20.6" doğu boylamları arasında yer almaktadır.

Doğal kaynaklarını, kültürel mirasını koruyarak tarihsel dokusunu, yaşantısını kaybetmeden günümüze kadar gelebilmiş ulusal ve uluslararası düzeyde öneme sahip bir vakıf köyüdür (Perker ve Akıncı, 2011).

Yöre halkı Türkiye'nin diğer bazı bölgelerinde olduğu gibi yabancı bitkilerin bir bölümünden gıda, baharat, boyar madde veya hastalıkların tedavisinde yararlanmaktadır (Baytop, 1984; Sağiroğlu vd., 2012; Sağiroğlu vd., 2013, Sağiroğlu vd., 2017; Sağiroğlu, 2020; Sağiroğlu vd., 2023).

2.2 Çalışma yöntemi

Araştırma alanında 2020-2021 yıllarında arazi çalışmaları yapılarak etnobotanik veriler toplanmıştır. Araştırma alanı ve yerleşimdeki yöre halkı ile görüşmeler yapılmıştır. Konu hakkında bilgi ve deneyime sahip, çevre tarafından tanınan kaynak kişiler seçilmiştir. Etnobotanik veriler toplanırken bitkilerin yerel adları, kullanılan kısımları ve kullanım amaçları araştırılmıştır. Araştırma alanı ve yerleşimdeki yöre halkından 51 kişi ile görüşmeler yapılmıştır. Şekil 3'de görüşme yapılan kişilerin cinsiyetleri dağılımları ve yaşları verilmiştir. Yerel olarak bilinen türlerin göreceli önemini gösteren kantitatif bir yöntem olan kullanım değeri de formüle göre hesaplanmıştır: $(UV=U/N)$, UV: bir türün araştırma yapılan alandaki kullanım değerini, U: tür başına alıntı sayısını ve N: bilgi alınan kişi sayısını ifade eder (Mükemre vd., 2015).

Bölgeden etnobotanik özelliğe sahip olan bitki örnekleri toplanmış ve bu örnekler Flora of Turkey ve Aegean Islands kullanılarak belirlenmiştir (Davis 1965-1985; Davis vd, 1988; Güner vd, 2000).

Toplanan örnekler, Sakarya Üniversitesi Herbariyumu'nda (SAKU) saklanmaktadır. Çalışmada kullanılan bitki kısımları gruplandırılırken kök, soğan ve rizom kısımları toprak altı, çiçek, meyve, tohum ise toprak üstü kısımları olarak değerlendirilmiştir.

3. Bulgular

Türkiye'de şifalı bitkilerin geleneksel kullanımı insan yaşamında önemli bir rol oynamaktadır. Yöre halkının bitkileri özellikle gıda, ilaç, süs, alet ve diğer amaçlarla kullandığı görülmektedir. Yaptığımız çalışma sonucunda alanda 59 familyaya ait 140 taksonun etnobotanik özellikleri tespit edilmiş ve Çizelge 1'de verilmiştir.

Görüşme yapılan 51 kişiden 34'ü kadın 17'si erkektir. Kadınların yaş ortalaması 55,2 ve erkeklerin 62,1 olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen verilere göre en çok kullanılan familyaların başında Lamiaceae (13 takson), Asteraceae (12 takson) ve Fabaceae (8 takson) gelmektedir.

Çizelge 1. Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

Tür ve Familya adı	Yöresel adı	Etnobotanik kullanım alanı	Kullanılan kısım	Kullanım şekli	UV
<i>Acorus calamus</i> L. (Acoraceae) SAKU 002619	Sazlık otu	Tıbbi	Yaprak ve Gövde	Boğaz ve baş ağrılarında kaynatılarak içilir, diz ağrılarında ezilerek sürülür (haricen).	0,15
<i>Sambucus ebulus</i> L. (Adoxaceae) SAKU 002621	Lor otu	Tıbbi	Yaprak ve çiçekleri	Diz ağrıları için ezilerek sürülür (haricen). Mide ağrıları kaynatılarak içilir.	0,23
<i>Sambucus nigra</i> L. (Adoxaceae) SAKU 002622	Lor otu	Tıbbi	Toprak üstü kısımları	Demlenerek balgam söktürücü olarak kullanılır.	0,33
<i>Viburnum tinus</i> L. (Adoxaceae) SAKU 002623	Kartopu	Tıbbi	Meyve	Öksürük kesici olarak turşusunun suyu kullanılır.	0,17
<i>Rhus coriaria</i> L. (Anacardiaceae) SAKU 002620	Sumak	Tıbbi	Meyve	Meyveleri ezilerek güneş yanıklarında sürülür.	0,46
<i>Amaranthus retroflexus</i> L. (Amaranthaceae) SAKU 002678	Horoz kuyruğu	Tıbbi	Yaprak	Öksürük ve soğuk algınlığında demlenerek içilir, egzamada ezilerek sürülür.	0,45
<i>Chenopodium album</i> subsp. <i>album</i> (Amaranthaceae) SAKU 002679	Beyaz Pazı, Pazı	Tıbbi	Yaprak	Haşlanan yapraklar idrar söktürücü olarak kullanılır	0,33
<i>Chenopodium foliosum</i> (Moench) Asch. (Amaranthaceae) SAKU 002680	Yayla üzümü	Tıbbi	Meyve	Deri yaralanmalarında yara üzerine haricen uygulanır.	0,25
<i>Allium paniculatum</i> subsp. <i>Paniculatum</i> (Amaryllidaceae) SAKU 002624	Salkım	Tıbbi	Soğan	İştah artırıcı olarak ve yüksek tansiyonda kullanılır.	0,37
<i>Galanthus gracilis</i> L. (Amaryllidaceae) SAKU 002625	Narin kardelen	Süs, tıbbi	Tüm bitki süs amaçlı, Kök, yapraklar tıbbi amaçlı	Toprak üstü kısımları yenir ve sindirime iyi gelir. Kök kısımları ezilerek çıbanları olgunlaştırmak için lapa şeklinde hazırlanır ve kullanılır.	0,35
<i>Apium graveolens</i> L. (Apiaceae) SAKU 002567	Kereviz	Gıda, tıbbi	Kök ve yapraklar	Kök ve yaprakları öksürük için, kaynatılan suyu içilir. Gaz giderici, idrar söktürücü, afrodizyak ve gıda olarak kullanılır.	0,72
<i>Eryngium creticum</i> Lam. (Apiaceae) SAKU 002568	Mavi diken, Kirpi dikeni	Tıbbi	Çiçek	Gövdesi kaynatılarak mide ağrısında içilir, diüretik. Çiçekli kısımları öksürük için kaynatılarak içilir.	0,49
<i>Heracleum humile</i> Sibth. & Sm.(Apiaceae) SAKU 002569	Kaya ögük otu	Tıbbi	Taze yaprak	Yapraklar kaynatılarak suyu menstrual ağrılarda kullanılır.	0,31
<i>Oenanthe pimpinelloides</i> L. (Apiaceae) SAKU 002570	Deli maydanoz Kaz ayağı maydanozu	Tıbbi	Kök ve yapraklar	Taze yaprakları kavrulur yenir.	0,16
<i>Torilis arvensis</i> subsp. <i>arvensis</i> (Huds.) Link (Apiaceae) SAKU 002571	Diken maydanozu	Tıbbi	Tüm bitki	Mide ağrılarını gidermek için kaynatılarak içilir.	0,35
<i>Nerium oleander</i> L. (Apocynaceae) SAKU 002626	Zakkum	Tıbbi	Yaprak	Yaprakları zehirli, yaprakları ezilerek derideki kaşıntılara iyi gelir.	0,76

Çizelge 1 (devamı). Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

<i>Vinca minör</i> L. (Apocynaceae) SAKU 002627	Cezayir menekşesi	Süs, tıbbi	Yaprak	Toprak üstü kısımları kesilir (yaprakları) toplanır gölgede kurutulur. 1,2 tatlı kaşığı kurumuş bitki karışımın üstüne bir bardak kaynar su dökülür, 10-15 dk demlenir. Bu infüzyondan günde 3 kere içilir. Tansiyonu düşürür. Kurumuş bitki bir tutam alınıp az bir su ile ezilir, yaraların üzerine konur yarayı iyileştirir.	0,21
<i>Hedera helix</i> L. (Araliaceae) SAKU 002681	Duvar sarmaşığı	Süs, Tıbbi	Tüm bitki, Toprak üstü kısımlar	Soğuk algınlığında kaynatılarak içilir. Romatizmalarda sürülür.	0,29
<i>Asparagus tenuifolius</i> Lam.(Asparagaceae) SAKU 002628	Kuşkonmaz	Tıbbi	Genç sürgünler	Afrodizyak olarak kullanılır. Romatizmal ağrılara sürülür. Baş ağrısında, mide ağrılarında haşlanarak tüketilir.	0,37
<i>Polygonatum orientale</i> Desf.(Asparagaceae) SAKU 002629	Mührüsüley- man	Tıbbi	Kök ve yapraklar	Afrodizyak olarak taze yenir.	0,45
<i>Scilla bifolia</i> L. (Asparagaceae) SAKU 002630	Dağ sümbülü	Süs	Tüm bitki	Süs bitkisi olarak kullanılır.	0,19
<i>Asplenium onopteris</i> L. (Aspleniaceae) SAKU 002682	Eğrelti, Uzun eğrelti	Tıbbi	Kök ve yapraklar	Yapraklar ezilerek sertleşmiş deriyi nemlendirmede harici olarak kullanılır.	0,54
<i>Anthemis arvensis</i> L. (Asteraceae) SAKU 002599	Tarla, köpek, papatyası	Süs	Tüm bitki	Süs bitkisi olarak kullanılır.	0,6
<i>Anthemis cotula</i> L. (Asteraceae) SAKU 002600	Hozan çiçeği	Tıbbi	Çiçek	Mide ağrıları ve soğuk algınlığı için kaynatılır içilir.	0,60
<i>Ctas tinctoria</i> (L.) J.Gay (Asteraceae) SAKU 002601	Boyacı papatyası	Süs, tıbbi	Tüm bitki,Çiçek	Süs ve kaynar suda 15-20 dk bekletilir ve öksürük kesici olarak içilir.	0,72
<i>Bellis perennis</i> L. (Asteraceae) SAKU 002602	Kuzu gözü, Çayır papatyası	Tıbbi	Çiçek	Çay olarak içilir. İdrar söktürücü, öksürük tedavisinde kullanılır.	0,50
<i>Bidens tripartita</i> L. (Asteraceae) SAKU 002603	Pıtrak, Su keneviri	Tıbbi	Toprak üstü kısımlar	Soğuk algınlığı, baş ağrısı için kaynatılarak içilir.	0,41
<i>Cichorium intybus</i> L. (Asteraceae) SAKU 002604	Güneşik, Yabani hindibağ, Radika	Tıbbi, gıda	Kök ve toprak üstü	Bitkinin kökleri sonbaharda sökülür ve kurutulur. Bu parçalardan 2-3 tanesi alınır, suya konur sonra kısık ateşte 20 dk daha bekletilerek hazırlanan dekoksiyondan günde iki kere birer bardak içilir. Bedeni güçlendirir. İştah açar, idrar söktürür, müshil etkisi vardır. Ayrıca bitkinin toprak üstü yeşil kısımları ezilerek hazırlanan lapası derideki yaraların üstüne sürülür.	0,58
<i>Conyza canadensis</i> (L.) Cronquist (Asteraceae) SAKU 002605	Arsız otu	Tıbbi	Yaprak	Ezilerek lapa haline gelen yapraklar burun kanamalarında kullanılır.	0,39
<i>Cota tinctoria</i> L. (Asteraceae) SAKU 002606	Sarı papatya, Öküz papatyası	Tıbbi	Çiçek	Soğuk algınlığı, mide ağrılarında demlenerek kullanılır.	0,58

Çizelge 1 (devamı). Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

<i>Eupatorium cannabinum</i> L.6 (Asteraceae) SAKU 002607	Koyun otu, kuzu pıtrağı, adil kızıl yaprak	Tıbbi	Yaprak	2 çorba kaşığı kurumuş bitki yaprakları 3-4 bardak suya katılır, haşlanır 2 saat bekletilir. Günde 3-4 kere yemeklerden önce bir çay bardağı içilir. İdrar söktürücü olarak kullanılır ve mide ve bağırsak ağrıları ve şişkinlikleri giderir. Haricen egzamalara sürülür. Papatya ile karıştırılarak ses kısıklığı, boğaz ağrıları ve bademcik iltihaplarında kullanılır.	0,50
<i>Sonchus asper</i> subsp. <i>asper</i> (L.) Hill (Asteraceae) SAKU 002608	Sütlük	Tıbbi	Yaprak	Böcek ısırmalarında ezilerek yaranın üzerine sürülür.	0,23
<i>Taraxacum microcephaloides</i> Soest (Asteraceae) SAKU 002609	Karahindiba	Tıbbi	Yaprak ve çiçekleri	Böbrek rahatsızlıklarında kaynatılarak suyu içilir.	0,21
<i>Xanthium strumarium</i> L. (Asteraceae) SAKU 002610	Pıtrak	Tıbbi	Yaprakları ezilerek	Romatizma hastalıklarında haricen kullanılır.	0,54
<i>Alnus glutinosa</i> (L.) Gaertn. (Betulaceae) SAKU 002631	Kızıl ağaç	Boya	Kabuk	Gövde ve dallarının kabukları tuzlu suda kaynatılarak boya maddesi elde edilir. Çarık derisi ve iplik boyasında kullanılır.	0,68
<i>Carpinus betulus</i> L. (Betulaceae) SAKU 002632	Küpelı meşe	Süs	Tüm bitki	Park ve bahçelerde süs bitkisi olarak kullanılır.	0,41
<i>Corylus avellana</i> L. (Betulaceae) SAKU 002633	Fındık	Gıda, ahşap işleri	Meyve, odun	Meyvesi gıda olarak, odunu hasır, sandalye ve sepet yapımında kullanılır.	1
<i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik. (Brassicaceae) SAKU 002611	Çoban çantası	Tıbbi	Toprak üstü kısımları	İshalde çayı içilir.	0,68
<i>Cardamine bulbifera</i> (L.) Crantz (Brassicaceae) SAKU 002612	Soğanlı tere	Tıbbi	Yaprak, kök	Demlenerek idrar söktürücü olarak kullanılır.	0,41
<i>Thlaspi arvense</i> L. (Brassicaceae) SAKU 002613	Ekin lahanası	Tıbbi	Yapraklar	Üşütme ve akciğer enfeksiyonlarında, balgam söktürücü olarak kaynatılarak içilir.	0,15
<i>Cannabis sativa</i> L. (Cannabaceae) SAKU 002614	Kenevir	Tıbbi	Yapraklar	Soğuk algınlığında kaynatılarak içilir, derideki yaralanmalarda ezilerek sürülür	0,52
<i>Celtis australis</i> subsp. <i>australis</i> (Cannabaceae) SAKU 002615	Çitlembe	Tıbbi	Yapraklar	İshalde kaynatılarak içilir.	0,11
<i>Knautia byzantina</i> Fritseh (Caprifoliaceae) SAKU 002634	Yaban eşek kulağı	Tıbbi	Kök ve yaprakları	40-50 gr kuru bitki 1 litre suda haşlanır, 10 dk demlenir. Gün içinde 3-4 kere çay bardağı ile içilir. Göğsü yumuşatır, öksürük ve bronşiti keser, ishale iyi gelir. Kurutulup toz haline getirilen kökü 1-2 çay kaşığı sıvı yağ ile lapa haline getirilir. Romatizmalı bölgelere sürülür.	0,11

Çizelge 1 (devamı). Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

<i>Valeriana alliarifolia</i> Adams (Caprifoliaceae) SAKU 002635	Zurna otu	Tıbbi	Kök ve yaprakları	Kökleri kaynatılarak içilir ateş düşürücü, yatıştırıcı olarak, yaprakları ezilerek deri yaralanmalarında kullanılır.	0,19
<i>Cerastium brachypetalum</i> Pers. (Caryophyllaceae) SAKU 002516	Patlak	Tıbbi	Yapraklar	Baş ağrılarında kaynatılarak suyu içilir.	0,15
<i>Silene compacta</i> Fisch. ex Hornem. (Caryophyllaceae)SAKU 2617	Sık çiçekli nakıl	Süs	Tüm bitki	Süs bitkisi olarak kullanılır.	0,35
<i>Stellaria media</i> (L.) Vill. (Caryophyllaceae) SAKU 002618	Bürümce otu, Serçe otu	Tıbbi	Yapraklar	Ezilerek kırılmış kemiklerin hızlı iyileşmesi için sürülür.	0,19
<i>Colchicum bivonae</i> Guss. (Colchicaceae) SAKU 002636	Öküz oğlan	Tıbbi	Çiçekleri ve soğanı	Haşlandıktan sonra çiçek ve soğanları yenir İdrar söktürür ve kabızlığı giderir. Zehirli bir bitkidir.	0,45
<i>Cornus alba</i> L. (Cornaceae) SAKU 002684	Su kızılıcığı	Gıda	Meyve	Reçel ve marmelat yapımında kullanılır.	0,47
<i>Sedum cepaea</i> L. (Crassulaceae) SAKU 002683	Buzlu damkoruğu	Tıbbi	Yaprak	Basur memeleri için ezilerek sürülür.	0,15
<i>Ecballium elaterium</i> (L.) A.Rich. (Cucurbitaceae) SAKU 002685	Eşek hıyarı Acı dülek	Tıbbi	Meyve	Meyvesinin suyu sinüzitte 1-2 damla kullanılır.	0,70
<i>Juniperus oxycedrus</i> L. (Cupressaceae) SAKU 002637	Katran ardıcı	Ahşap mobilya, tıbbi	Tüm bitki,Yaprak,	Odu nu mobilya, tıbbi uygulamalarda yaprak ve diğer kısımlarından elde edilen yağ cilt hastalıklarında kullanılır.	0,84
<i>Cyperus longus</i> L. (Cyperaceae) SAKU 002638	Çayır hasırı	Gıda	Kökü	Kökü doğranarak yemeklere katılır.	0,41
<i>Dioscorea communis</i> (L.) Caddick & Wilkin (Dioscoreaceae) SAKU 002688	Kara Asma, Çalı sarmaşığı, Sarmaşık	Tıbbi	Genç sürgünleri	Karın ağrılarında, ezilerek kemik kırıklarının hızlı iyileşmesi için sürülür.	0,27
<i>Diospyros lotus</i> L. (Ebenaceae) SAKU 002686	Kara hurma	Tıbbi	Meyve	Öksürük ve soğuk algınlığına iyi gelir.	0,52
<i>Elaeagnus angustifolia</i> L. (Elaeagnaceae) SAKU 002687	Yabani iğde, İğde	Tıbbi	Meyve	Ülser tedavisinde kaynatılır içilir.	0,50
<i>Arbutus unedo</i> L. (Ericaceae)SAKU 002639	Dağ çileği	Gıda	Meyve	Reçel, marmelat gibi ürünlere katılır, renk vermede kullanılır.	0,66
<i>Erica arborea</i> L. (Ericaceae) SAKU 002640	Süpürge çalısı	Tıbbi, süpürge	Çiçek, yaprak ve dalları	Çiçek ve yaprakları İdrar söktürücüdür. Kabızlıkta kullanılır. Dalları süpürge olarak kullanılır.	0,60
<i>Erica manipuliflora</i> Salisb. (Ericaceae) SAKU 002641	Püren çalısı, süpürge çiçeği	Süs	Tüm bitki	Bahçe süslemelerinde kullanılır.	0,50
<i>Rhododendron ponticum</i> L.(Ericaceae) SAKU 002642	Mor orman gülü, Zelenik	Süs ,Tıbbi,	Tüm bitki, Çiçek	Lapa olarak romatizma ağrılarında kullanılır. Çiçeklerinin balı balgam söktürür mide ağrılarını giderir. Çiçekleri ezilerek hamur haline getirilir romatizmalı yerlere sürülür.	0,74

Çizelge 1 (devamı). Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

<i>Euphorbia falcata</i> subsp. <i>falcata</i> (Euphorbiaceae) SAKU 002689	Sütleşen	Tıbbi	Salgısı (sütü)	Egzamalar, siğillerin üzerine sürülür.	0,23
<i>Galega officinalis</i> L. (Fabaceae) SAKU 002590	Keçi çalısı	Tıbbi	Yaprak ve çiçekleri	Öksürük, astımda kaynatılarak içilir, sindirimi düzenler.	0,17
<i>Hippocrepis emerus</i> subsp. <i>emerus</i> (Fabaceae) SAKU 002591	Renkli burçak, Yalancı burçak	Tıbbi	Yaprak ve çiçekleri	Kalbi güçlendirici ve idrar söktürücüdür.	0,09
<i>Lathyrus laxiflorus</i> subsp. <i>laxiflorus</i> (Desf.) .Kuntze (Fabaceae) SAKU 002592	Mor fasülye	Süs	Tüm bitki	Süs bitkisi olarak kullanılır.	0,31
<i>Lotus corniculatus</i> var. <i>corniculatus</i> L. (Fabaceae) SAKU 002593	Bayağı yonca	Tıbbi	Çiçek ve yaprakları	Haşlanan çiçek ve yapraklar sedatif (yatıştırıcı), abdominal ağrılarda, mide ağrılarında yenilerek kullanılır.	0,35
<i>Medicago truncatula</i> Gaertn. (Fabaceae) SAKU 002594	Fıçı yoncası	Tıbbi,	Yapraklar	Haşlanarak yenilen yapraklar, kadınlarda cinsel gücü artırır. Hayvanlarda doğumu hızlandırır.	0,19
<i>Mellilotus officinalis</i> (L.) Desr. (Fabaceae) SAKU 002595	Oğul otu	Tıbbi	Yaprak	Bağırsak şikayetleri ve düzensizlikleri ve kabızlıkta, yatıştırıcı ve sakinleştirici	0,25
<i>Robinia pseudoacacia</i> L. (Fabaceae) SAKU 002596	Akasya	Tıbbi	Yaprak ve Çiçekleri	Yaprakları kaynatılır ve müshil olarak içilir.	0,39
<i>Trifolium pratense</i> L. (Fabaceae) SAKU 002597	Kırmızı yonca	Tıbbi	Yapraklar	Saçlardaki kepeklerin temizlenmesi için kaynatılan su ile saçlar yıkanır, yapraklar yara iyileştirici olarak ezilerek kullanılır, suyu içilirse kuvvet verici, uyarıcı etkisi vardır.	0,50
<i>Quercus frainetto</i> Ten. (Fagaceae) SAKU 002598	Macar meşesi	Tıbbi, Yakacak	Çiçek, yaprak	Çiçekleri idrar söktürücü olarak, odunları yakacak olarak kullanılır	0,62
<i>Centaurium erythraea</i> Rafn. (Gentianaceae) SAKU 002691	Kızıl kantaron, Sıtma otu	Süs	Tüm bitki	Bahçe süslemelerinde	0,17
<i>Geranium molle</i> L. (Geraniaceae) SAKU 002690	Turna gagası	Tıbbi	Topraküstü kısımları, yaprak	Mide ağrıları ve ülser tedavisinde	0,31
<i>Hypericum calycinum</i> L. (Hypericaceae) SAKU 002643	Binbirdelik otu, Sarı kantaron, Mayasıl otu	Tıbbi	Yaprak ve çiçek	Baş ağrısı ve göğüs ağrılarında, stresi azaltır, sakinleştirir, uykusuzluğa iyi gelir.	0,72
<i>Hypericum perforatum</i> L. (Hypericaceae) SAKU 002644	Koyunkıran	Tıbbi	Yaprak	Yağı yaralara iyi gelir. Yanık tedavisinde kullanılır. Kas ve eklem ağrılarında ve romatizmal ağrılara iyi gelir. Mide ülseri ve gastrite iyi gelir. Depresyona iyi gelir. Yağı basurda kullanılır. Yağı güneş lekelerini giderir. Yağı vücutta masaj olarak kullanılır. Bebeklerde pişiklerde kullanılır.	0,58

Çizelge 1 (devamı). Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

<i>Crocus gargaricus</i> subsp. <i>herbertii</i> B.Mathew (Iridaceae) SAKU 002647	Çiğdem	Gıda	Kök, yumru, yaprak	Çiğdem aşısı, çiğdem sütlüsü, çiğdem pilavı gibi yemeklere katılır. Una bulayıp kızartması yapılır.	0,23
<i>Iris pseudocorus</i> L. (Iridaceae) SAKU 002648	Sarı süsen	Tıbbi	Taze rizomları	Rizomları demlenerek gargara olarak diş ağrılarında kullanılır.	0,52
<i>Juglans regia</i> L. (Juglandaceae) SAKU 002645	Ceviz	Gıda, ahşap	Meyve, odun	Meyveleri kurutulup yiyecek olarak kullanılır, ayrıca ağacın gövdesinden elde edilen kereste ile çeşitli ahşap ürün yapımında kullanılır.	1
<i>Juncus effusus</i> L. (Juncaceae) SAKU 002646	Çamış otu, Su süpürgesi	Tıbbi	Yaprak	Yaprak kısmı kaynatılır ve ateş düşürücü olarak içilir.	0,21
<i>Ajuga reptans</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002576	Mayasıl otu	Tıbbi	Tüm bitki	Bitki kaynatılır müshil olarak içilir bağırsakları gevşetir. Mide ülserinde kullanılır.	0,31
<i>Melissa officinalis</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002577	Melisa	Tıbbi	Yaprak ve çiçekler	Baş ağrısı, hazımsızlıkta çayı içir, mide bulantını giderir	0,54
<i>Mentha aquatica</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002578	Dere nanesi	Tıbbi	Yaprak ve çiçekler	Çayı uyarıcıdır	0,60
<i>Mentha longifolia</i> (L.) L. (Lamiaceae) SAKU 002579	Tüylü nane	Tıbbi	Yaprak ve çiçekler	Boğaz ağrılarında, üşütmede kullanılır.	0,52
<i>Mentha pulegium</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002580	Kır nanesi	Tıbbi	Yaprak ve çiçekler	Yara iyileştirici ezilerek lapa haline getirilir. Soğuk algınlığı ve nezlede kaynatılarak içilir.	0,43
<i>Mentha suaveolens</i> Ehrh. (Lamiaceae) SAKU 002581	Bahçe nanesi	Tıbbi	Yaprak	Soğuk algınlığı, sinüzit, öksürük, solunum yolu iltihaplanmaları, hazımsızlıkta, mide ve bağırsaklardaki gazı gidermede, romatizmalı ağrılarda, derideki kızarıklıklarda haricen sürülerek kullanılır.	0,58
<i>Origanum vulgare</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002582	Gevey otu	Tıbbi	Toprak üstü kısımları	Kaynatılarak içilir menstrual ağrılarda kullanılır.	0,52
<i>Prunella vulgaris</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002583	Yara otu	Tıbbi	Tüm bitki	Haşlanarak boğaz ağrılarında ve çeşitli enfeksiyonel hastalıklarda kullanılır. Tansiyonu düşürür.	0,52
<i>Salvia tomentosa</i> Mill. (Lamiaceae) SAKU 002584	Rus çayı	Tıbbi	Tüm bitki	Sakinleştirici çay olarak içilir.	0,74
<i>Scutellaria orientalis</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002585	Şimşek otu	Tıbbi	Yaprak	Kaynatılarak ishal ve iltihaplarda kullanılır.	0,45
<i>Teucrium chamaedrys</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002586	Derman otu	Tıbbi	Tüm bitki	Çayı mide ağrıları ve , hazımsızlıkta kullanılır	0,41
<i>Teucrium polium</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002587	Acı yavşan, Bodur mahmut otu, Davar otu, İperyavşağı,	Tıbbi	Yaprak, kök	İdrar artırıcı, terletici, kuvvet verici ciltteki yaralarda kullanılır.	0,17
<i>Thymus praecox</i> Opiz (Lamiaceae) SAKU 002588	Erkek kekik	Tıbbi, gıda	Tüm bitki	Mide ağrılarında, baharat	0,25

Çizelge 1 (devamı). Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

<i>Vitex agnus-castus</i> L. (Lamiaceae) SAKU 002589	Ğayit	Tıbbi	Olgun meyveler	Menstrual düzenleyici olarak meyveleri yenir.	0,11
<i>Laurus nobilis</i> L. (Lauraceae) SAKU 002701	Defne	Gıda	Yaprak	Baharat olarak, yaprakları elbiseleri korumada güve kovucu olarak	0,78
<i>Lythrum salicaria</i> L. (Lythraceae) SAKU 002692	İshal otu	Tıbbi	Çiçekli kısım	Çiçeklerikaynatılarak içildiğinde ishali durdurur.	0,21
<i>Alcea rosea</i> L. (Malvaceae) SAKU 002649	Hitmiye, Hire Deve gülü	Süs	Tüm bitki	Bahçe süslemelerinde	0,15
<i>Althaea officinalis</i> L. (Malvaceae) SAKU 002650	Deve gülü	Tıbbi	Yaprak ve çiçekleri	Haşlanarak içilir. İdrar söktürücü ve böbrek ağrılarında	0,09
<i>Malva moschata</i> L. (Malvaceae) SAKU 002651	Kabalek	Tıbbi	Yaprak ve çiçekler	Kaynatılarak mide ağrısı, ülser ve idrar yolu sancılarında	0,35
<i>Malva sylvestris</i> L. (Malvaceae) SAKU 002652	Kuş ekmeği, Büyük ebegümeci	Süs Tıbbi, Gıda	Tüm bitki, Yaprakları ve çiçekler	Demlenerek içilir, soğuk algınlığında, ağız yaralarında, öksürükte kullanılır. Taze yapraklarından lapa yapılır ve haricen ciltteki çıban ve yaralarda kullanılır.	0,25
<i>Fraxinus excelsior</i> L. (Oleaceae) SAKU 002693	Çiçeksiz dişbudak	Tıbbi	Yaprak, çiçekler	Yaprakları idrar söktürücü olarak kaynatılarak içilir, Müshil olarak kullanılır. Ezilerek lapa haline getirilir ve romatizmalı ağrılarında kullanılır.	0,64
<i>Jasminum fruticans</i> L. (Oleaceae) SAKU 002694	Yasmin	Tıbbi	Meyveler	Cildi temizleyici iyileştirici olarak ezilerek cilde sürülür	0,60
<i>Phillyrea latifolia</i> L. (Oleaceae) SAKU 002695	Akçakesme	Boya	Çiçek, tohum	Tohumlar bir gece suda bekletildikten sonra kaynatılır ve bekletilerek yünlerin boyanmasında.	0,52
<i>Oxalis corniculata</i> L. (Oxalidaceae) SAKU 002700	Sarı ekşi yonca, tıfil	Tıbbi	Yaprak	İshalde, mide ağrılarını yaprakları haşlanarak veya taze olarak kullanılır.	0,21
<i>Phytolacca americana</i> L. (Phytolaccaceae) SAKU 002699	Güvercin üzümü, şekerçi boya otu	Tıbbi	Meyve	Meyveler ezilerek haricen ağrılı bölgelere sürülür.	0,56
<i>Picea orientalis</i> (L.) Peterm. (Pinaceae) SAKU 002653	Senaber	Süs	Tüm bitki	Bahçe süslemelerinde kullanılır.	0,23
<i>Pinus nigra</i> subsp. <i>pallasiana</i> (Lamb.) Holmboe (Pinaceae) SAKU 002654	Karaçam	Tıbbi	Kozalak	İdrar yolu ağrılarını, ülserde kaynatılan suyu içilir.	0,45
<i>Abies nordmanniana</i> subsp. <i>bornmuelleriana</i> (Mattf.) Coode & Cullen (Pinaceae) SAKU 002655	Göğnar, Gmknar, Andız çamı	Tıbbi	Reçine	Romatizma, ülser. Reçinesi çıbanlara sürülür, yaprakları kaynatılarak içilir, soğuk algınlığına iyi gelir.	0,393
<i>Plantago logopus</i> L. (Plantaginaceae) SAKU 002658	Sinirli yaprak, Ateş yaprağı	Tıbbi	Yaprak	Kaynatılarak içildiğinde kansere iyi geldiğine inanılıyor.	0,24

Çizelge 1 (devamı). Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

<i>Plantago major</i> L. subsp. <i>major</i> (Plantaginaceae) SAKU 002657	Çıban deşen	Tıbbi	Yaprak	İshalde kaynatılarak içilir, romatizmada, çıban söktürücü olarak yaprakları ezilerek haricen kullanılır.	0,17
<i>Platanus orientalis</i> L. (Platanaceae) SAKU 002656	Biladan, Çaymığ, Kavlağan	Süs	Tüm bitki	Park, bahçe süslemelerinde	0,52
<i>Briza maxima</i> L. (Poaceae) SAKU 002572	Zembil otu, Kuş yüreği, Çıngıl	Süs	Tüm bitki	Süs ve kuş yemi olarak kullanılır.	0,29
<i>Dactylis glomerata</i> L. (Poaceae) SAKU 002573	Domuz ayrığı	Yem	Toprak üstü kısımları	Hayvan yemi olarak kullanılır.	0,68
<i>Hordeum bulbosum</i> L. (Poaceae) SAKU 002574	Boncuk arpa	Tıbbi	Tohum, kabuk	İdrarı söktürür, boğaz ve baş ağrılarında, uykusuzluğa iyi gelir. Mide ağrılarında iyi gelir. Romatizma ve adale ağrılarında kullanılır. İshale iyi gelir. Sirke ile kaynatılırsa uyuz ve egzama gibi derideki kaşıntılarda kullanılır.	0,47
<i>Panicum virgatum</i> L. (Poaceae) SAKU 002575	Dallı darı	Yem	Toprak üstü kısımları	Hayvan yemi olarak kullanılır	0,31
<i>Rumex acetosella</i> L. (Polygonaceae) SAKU 002696	Ebem ekşisi, Ekşimik, turşu otu	Gıda, tıbbi	Toprak üstü kısımları	Yemeklere katılır. Kaynatılan ve soğutulmuş suyu bağırsak sancıları için içilir.	0,25
<i>Rumex olympicus</i> Boiss. (Polygonaceae) SAKU 002697	Efelik, Kuzu kulağı	Gıda, tıbbi	Yaprak, kök	Sebze olarak yaprakları yenir. Yapraklar taze iken bir tutam yaprak 1 litre suya konur, 15-20 dk kaynatılır, elde edilen sıvı günde 2-3 kez içilir, bağırsakları temizler, iştah açıcıdır, vücudu güçlendiricidir. Yaprakları deri hastalıklarına yara ve egzamalara iyi gelir. Kökü müşhil etkisi gösterir, yaralanmalara vs. çıbanları olgunlaştırır. Bir litre suya 8-10 adet bitki kökü konur, hafif ateşte 15-20 dk kaynatılır elde edilen sıvı 2-3 kez içilir.	0,17
<i>Primula acaulis</i> subsp. <i>acaulis</i> (Primulaceae) SAKU 002698	Çayır çuha çiçeği	Süs, tıbbi	Tüm bitki, Yaprak ve kök	Süs ve tıbbi olarak sınırları yatıştırıcı, baş dönmesi ve migrende kullanılır. Kökü kaynatılarak içilirse balgam söktürücüdür. Göğsü yumuşatır. Üşütme, öksürük, bronşite karşı kullanılır. Kekik ile birlikte kullanılırsa daha etkili olur.	0,43
<i>Clematis viticella</i> L. (Ranunculaceae) SAKU 002659	Sarımsık, Asma	Tıbbi	Yaprak	Derideki yaralar için ezilerek sürülür.	0,52
<i>Delphinium peregrinum</i> L. (Ranunculaceae) SAKU 002660	Tel hezaren	Tıbbi	Tüm bitki	Bitki kaynatılarak içilir. Diş ağrısı, ülsere iyi gelir.	0,56
<i>Helleborus orientalis</i> Lam. (Ranunculaceae) SAKU 002661	Bohça otu, Danakran, Dana bağırta, kara çöpleme	Süs, tıbbi	Tüm bitki süs amaçlı, Kök ve yaprak tıbbi amaçlı	Kesme çiçekçilikte kullanılır. Kökleri büyükbaş hayvanların bronşit ve göğüs ağrılarında kullanılır. Ülser tedavisinde kaynatılarak içilir.	0,60
<i>Ranunculus dissectus</i> M.Bieb.(Ranunculaceae) SAKU 002664	Sarı gelin	Tıbbi	Taze yaprakları	Ezilerek elde edilen lapa romatizmal ağrıların üzerine konur.	0,47

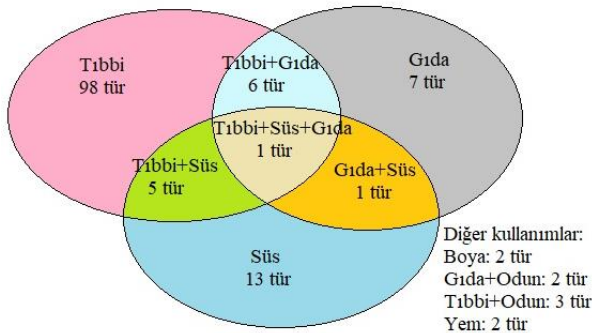
Çizelge 1 (devamı). Araştırma alanındaki bitkiler ve kullanımları

<i>Ranunculus ficaria</i> L. (Ranunculaceae) SAKU 002663	Basur otu Siğil otu	Tıbbi	Toprak üstü kısımları	Kaynatılarak basur tedavisinde kullanılır. Yaraları temizlemekte kullanılır	0,39
<i>Thalictrum lucidum</i> L. (Ranunculaceae) SAKU 002662	Sarı baş, Sarı sedef otu	Tıbbi	Yaprak ve çiçekleri	Karın ağrılarında, egzama, romatizmada kullanılır.	0,33
<i>Rhamnus thymifolia</i> Bornm. (Rhamnaceae) SAKU 002702	Yabani erik	Tıbbi	Meyve	Derideki yaralanmalarda ezilip macun olarak kullanılır. Bağırsakları temizleyici müshil etkili olarak kullanılır.	0,52
<i>Mespilus germanica</i> L. (Rosaceae) SAKU 002667	Muşmul, Muşmula	Tıbbi, Gıda	Meyve	Meyveyi yenir. Bağırsaklarda düzenleyici olarak. Mide ağrılarında iyi gelir.	0,86
<i>Malus sylvestris</i> L. Mill. (Rosaceae) SAKU 002666	Yabani elma	Gıda	Meyve ve yaprak	Gıda olarak yenir sindirimi düzenler, cildi güzelleştirir.	0,84
<i>Potentilla argentea</i> L. (Rosaceae) SAKU 002665	İplik otu, İshal otu	Tıbbi	Yapraklar	Çay olarak ishalde kullanılır.	0,41
<i>Rosa canina</i> L. (Rosaceae) SAKU 002669	Yaban gülü, Gülburnu	Gıda, tıbbi	Meyve	Marmelat yapımında kullanılır. Soğuk algınlığına iyi gelir.	0,70
<i>Rubus canescens</i> DC. (Rosaceae) SAKU 002668	Böğürtlen, Karamuk	Tıbbi	Meyve	Mide ağrıları, sindirim sistemi rahatsızlıklarında kullanılır.	0,54
<i>Rubus sanctus</i> Schreb. (Rosaceae) SAKU 002670	Karamuk	Gıda	Meyve	Reçel yapılarak tüketilir.	0,72
<i>Salix alba</i> L. (Salicaceae) SAKU 002703	Ak söğüt, Köy söğüdü	Gıda, Süs	Kabuk	Söğüt kabuğu çayı içilir.	0,49
<i>Viscum album</i> L. (Santalaceae) SAKU 002705	Gövele, Çam göveleği, Fitr	Tıbbi	Taze yapraklar	Vücuttaki kırınglıklarda yaprakları kaynatılarak suyu içilir.	0,39
<i>Acer hyrcanum</i> Fisch. & C.A.Mey. (Sapindaceae) SAKU 002706	Taraklık ağacı	Süs	Tüm bitki	Bahçe süslemeleri kullanılır.	0,19
<i>Verbascum orientale</i> subsp. <i>orientale</i> (L.) (Scrophulariaceae) SAKU 002704	Siğir kuyruğu	Tıbbi	Yapraklar	Kaynatılarak içilerek astım ve öksürük tedavisinde kullanılır.	0,47
<i>Datura stramonium</i> L. (Solanaecae) SAKU 002677	Eşek otu, Cin otu	Tıbbi	Taze meyve	Astım, mide ağrıları, romatizmada kullanılır.	0,41
<i>Solanum decipiens</i> L. (Solanaecae) SAKU 002675	Tilki üzümü	Tıbbi	Yaprak, meyve	Kaynatılarak öksürük, kulak ağrıları, mide ağrıları, romatizmada kullanılır.	0,45
<i>Solanum nigrum</i> L. (Solanaecae) SAKU 002676	İt üzümü, Tilki üzümü	Tıbbi	Meyve	Yatıştırıcı, ağrı kesicidir. Taze ezilmiş yaprakları yaraların ve hemoroit tedavisinde kullanılır.	0,35
<i>Ulmus glabra</i> Huds. (Ulmaceae) SAKU 002672	Karaağaç	Tıbbi	Kabukları	Ezilerek kemik kırıklarının üzerine konur hızlı iyileşmesi için kullanılır.	0,33
<i>Ulmus minor</i> Mill. (Ulmaceae) SAKU 002673	Ova karağacı	Süs	Tüm bitki	Süs bitkisi olarak peyzajda kullanılır.	0,19
<i>Urtica dioica</i> L. (Urticaceae) SAKU 002674	Isırığı, İğdalık, Çızgan, Daladiken	Tıbbi	Yaprak	Soğuk algınlıklarında, vücuttaki ödemin atılmasında, idrar yolu iltihaplarında, kabızlıklarda, ülser ve mide kramplarında, tohumları kullanılır.	0,80
<i>Viola parvula</i> Tineo (Violaceae) SAKU 002671	Sarı menekşe	Tıbbi	Toprak üstü kısımları	Kaynatılır ve bronşit, soğuk algınlığı ve öksürükte kullanılır.	0,31

4. Tartışma ve Sonuç

Cumalıkızık ve çevresinde yapılan çalışmada doğal yayılış gösteren 140 bitkinin halk tarafından kullanıldığı saptanmıştır. Bu bölgede bitkilerden ilaç, süs, yakacak, mobilya yapımı, gıda ve hayvan yemi olarak yararlanılmaktadır. Etnobotanik kullanımların takson sayısı üzerindeki dağılımları Şekil 4'te şematize edilmiştir. Sadece tıbbi olarak kullanılan 98 tür, sadece süs bitkisi olarak 13 tür, sadece gıda olarak kullanılan 7 tür bulunmaktadır. İncelenen bitkilerin kullanım alanları karşılaştırıldığında ilk sırada tıbbi (113 adet) kullanımlar gelmektedir. Bunların içerisinde 20 bitki (*Apium graveolens*, *Amaranthus retroflexus*, *Viburnum tinus*, *Eryngium creticum*, *Bellis perennis*, *Eupatorium cannabinum*, *Knautia byzantina*, *Galega officinalis*, *Mentha suaveolens*, *Malva sylvestris*, *Primula acaulis* subsp. *acaulis*, *Verbascum orientale* subsp. *orientale*, *Solanum decipiens*, *Viola parvula*, *Hedera helix*, *Bidens tripartita*, *Cannabis sativa*, *Mentha pulegium*, *Rosa canina*, *Urtica dioica*) soğuk algınlığı ve öksürük tedavisinde kullanılmaktadır.

Mide ağrıları için 20 farklı bitkinin, öksürük için 16, romatizma için 15, ülser için 10, idrar söktürücü olarak 10 bitkinin farklı şekillerde kullanıldığı görülmektedir (Çizelge 1). Tıbbi amaçlı kullanılan bitkiler içerdikleri etken maddelere bağlı olarak farklı hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadırlar. Örneğin; *Apium graveolens* böbrek ağrılarında, *Asplenium onopteris*, *Thlaspi arvense* akciğer enfeksiyonlarında, *Valeriana alliariifolia* epilepside, *Phytolacca americana* orta kulak iltihabı tedavisinde kullanılmaktadır. İdrar söktürücü olarak *Bellis perennis*, *Chenopodium album* subsp. *album*, *Apium graveolens*, *Eryngium creticum*, *Hippocrepis emerus* subsp. *emerus*, *Fraxinus excelsior* gibi 10 bitkinin kullanımı kayda alınmıştır.



Şekil 4. Etnobotanik kullanımların dağılımı

UV kullanım değeri esas alınarak yapılan hesaba göre en yüksek kullanıma *Corylus avellana* ve *Juglans regia* bitkilerinin sahip olduğu görüldü. Bu oranların yüksek olmasında bu bitkilerin yaygın bir şekilde gıda (kuruyemiş)

kullanımın etkisinin olduğu görülmektedir. Diğer yüksek kullanıma sahip türler: *Mespilus germanica* (0,86), *Juniperus oxycedrus* (0,84), *Malus sylvestris* (0,84), *Urtica dioica* (0,80), *Apium graveolens* (0,72) olarak belirlendi. Bir türün kullanım değerinin bilinmesi ilgili bitkinin kullanım güvenilirliğini ve farmakolojik özelliklerini belirlemede faydalı olabilmektedir (Çakılcıoğlu ve Türkoğlu, 2010). Çalışmamızda kullanım oranı yüksek olan *Mespilus germanica* İran'ın kuzeyinde idrar söktürücü, böbrek ve mesane taşı düşürücü, kanama önleyici, ishal önleyici olarak sık kullanıldığı Balkanlarda ise turşu olarak kullanıldığı görülmektedir (Nejad vd., 2013; Söukan vd., 2015). *Apium graveolens* yüksek tansiyon (Damayanti ve Suhirman, 2021), cilt hastalıkları, diş problemleri ve soğuk algınlığı, kalp hastalıkları, astım, ishal, ateş gibi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Behera vd., 2021). Kosova'da yapılan bir araştırmada *Malus sylvestris* şeker hastalığının tedavisinde ve fermantasyon yoluyla alkol üretiminde kullanıldığı rapor edilmiştir (Mustafa ve Hajdari, 2014). Çalışmamızda tıbbi kullanımı verilen bazı bitkilerin yakın alanlarda yapılan etnobotanik çalışmalar (Bursa Yenişehir (Aktan 2011), Balıkesir Edremit (Polat ve Satıl 2012), Bursa Büyükşehir ve Orhaneli (Albayrak ve Taşkın 2018)) ile karşılaştırılması Çizelge 2'de verilmiştir.

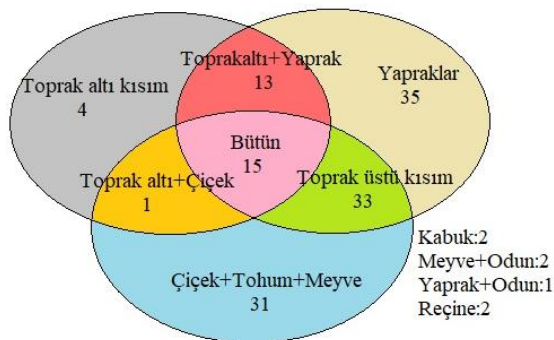
Çizelge 2 incelendiğinde yaptığımız çalışmadan elde edilen veriler ile yakın bölgelerde yapılan çalışma sonuçları benzerlik göstermektedir. İncelenen dört çalışmada da *Ecballium elaterium*'un sinüzit tedavisinde, *Hypericum perforatum*'un ateşlenme ile ilgili rahatsızlıklarda kullanıldığı görülmüştür. Bursa bölgesindeki 3 çalışmada da *Malva sylvestris*'in öksürük tedavisinde, benzer şekilde *Rosa canina*'nın soğuk algınlığı ve grip tedavisinde kullanıldığı tespit edilmiştir.

Urtica dioica (Isırgan) ve *Capsella bursa-pastoris* (Çoban çantası) farklı bölgelerde ortak olarak yetişen ve farklı hastalıkların tedavilerinde kullanılan türlerdendir. Akan vd. (2008) çalışmasında *Urtica dioica* karaciğer hastalıklarında kullanılırken, Aydın ve Yeşil (2018)'in çalışmasında romatizmal ağrıların tedavisinde, bizim çalışmamızda ise (Cumalıkızık) soğuk algınlıklarında, vücuttaki ödemin atılmasında, idrar yolu iltihapları gibi pek çok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. *Capsella bursa-pastoris* bitkisi, Akan vd.'nin (2008) Şanlıurfa'da yaptığı çalışmada gıda olarak kullanıldığı bildirilmiş, bizim çalışmamızda (Cumalıkızık) ise ishali tedavi edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Yapılan araştırmada incelenen türler sadece tıbbi amaçlı olmayıp gıda olarak kullanılmaktadırlar. *Cornus alba* reçel ve marmelat yapımında, *Crocus gargaricus* subsp. *herbertii* yemek olarak, *Rumex olympicus* sebze olarak tüketilenlere örnek olarak verilebilir.

Çizelge 2. Bursa ve çevresinde yapılan etnobotanik çalışmalarda kaydedilen bazı tıbbi bitkilerin karşılaştırılması

Tür	Aktan (2011)	Polat ve Satıl (2012)	Albayrak ve Taşkın (2018)	Cumalıkızık
<i>Datura stramonium</i> L.	-	Astım	Prostat	Astım Mide ağrısı Romatizma
<i>Ecballium elaterium</i>	Ateş düşürme Sinüzit	Sinüzit Romatizma Hemoroid	Sinüzit	Sinüzit
<i>Hypericum perforatum</i> L.	Yatıştırıcı Yara onarımı Ateş düşürme	Karın ağrısı Ağrı kesici Yara onarımı Ateş düşürme	Yatıştırıcı Ateş düşürücü	Yara onarımı Şeker hastalığında Ateş düşürücü
<i>Juglans regia</i> L.	Sinüzit Baş ve diş ağrısında Şeker hastalığında	Antifungal	Diş ağrısı	Şeker hastalığında
<i>Juniperus oxycedrus</i>	-	Yara onarımı	Hayvanlarda onarımı	yara Yara onarımı
<i>Malva sylvestris</i> L.	Öksürük Romatizma Bağırsak iltihabı	Karın ağrısı	Bronşit Öksürük Baş ağrısı	Sindirim, cildi iyileştirir Öksürük
<i>Melissa officinalis</i> L.	Sedatif	Soğuk algınlığı Ağrı	Karın ağrısı, Akciğer hastalıkları Sedatif	kalp Baş ağrısı Hazımsızlık
<i>Mentha longifolia</i> L. subsp. <i>thyphoides</i>	-	Karın ağrısı	Menstrüel ağrılar ve arın ağrısı	Soğuk algınlığı Boğaz ağrısı
<i>Origanum vulgare</i> L.	Karın ağrısı Damar açıcı	Soğuk algınlığı, grip, Ağrı kesici	Soğuk algınlığı Diüretik	Menstrüel ağrı
<i>Rosa canina</i> L.	Sedatif	Grip Soğuk algınlığı Öksürük	Soğuk algınlığı Karın ağrısı	Grip Soğuk algınlığı
<i>Rumex acetosella</i>	-	-	Kan sulandırıcı	Bağırsak ağrısı
<i>Salvia tomentosa</i>	Akciğer ve karaciğer hastalıkları	Grip Soğuk algınlığı	Analjezik Soğuk algınlığı	Sakinleştirici
<i>Urtica dioica</i> L.	-	Kanser Soğuk algınlığı	Karın ağrısı	Grip, Kanser Mide ağrıları İshal

Dactylis glomerata ve *Panicum virgatum* bitkilerinin hayvan yemi olarak kullanıldığı tespit edilmiştir ve literatürdeki çalışmalar bunu desteklemektedir (Gürsoy ve Macit, 2017). Bunlarla birlikte farklı kullanımlara *Corylus avellana* odunu hasır, sandalye ve sepet yapımında, *Quercus frainetto* yakacak olarak, *Juniperus oxycedrus* ve *Juglans regia* odunu mobilya yapımına örnek verilebilir (Şekil 5).



Şekil 5. Kullanılan bitki parçalarının dağılımları

Çalışma alanında incelenen 140 bitkinin etnobotanik kullanımında en çok yaprak kısmı kullanılmıştır. Yaprak, gövde, çiçek, meyve, sürgün (toprak üstü) gibi kısımların kullanıldığı 33 tür bulunmaktadır. Toprak altı kısımların kullanımı diğer kısımlara göre daha azdır. Bunun sebebi kullanılan bitkilerin içerisinde geofitlerin sayısının az olması olabilir. Yapılan bu çalışma ile biyolojik zenginliğimizin ve bölgenin etnobotanik yapısının tanınmasına yardımcı olabilmek için bitkilerin kullanımına yönelik konuyla ilgili olarak yapılacak çalışmalara katkı sağlayacağımız düşüncesindeyiz.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Araştırma, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji,
Görselleştirme

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği/ Data Availability Statement

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Destekleri için Öğr. Gör. Alican Bahadır Semerci'ye teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Ajjoun, M., Kharchoufa, L., Merrouni, I. A., Iachouri, M. (2022). Moroccan medicinal plants traditionally used for the treatment of skin diseases: From ethnobotany to clinical trials. *Journal of Ethnopharmacology*, 115532. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2022.115532>
- Akan, H., Korkut, M. M., Balos, M. M. (2008). Arat Dağı ve çevresinde (Birecik, Şanlıurfa) etnobotanik bir araştırma. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **20(1)**, 67-81.
- Aktan, T. (2011). Yenişehir (Bursa) köylerinin etnobotanik özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa Türkiye, 112.
- Albayrak, N. B., Daşkın, R. (2018). Medicinal plants used in Orhaneli and Büyükorhan Districts (Bursa–Northwest Anatolia). *Phytologia Balcanica: International Journal of Balkan Flora and Vegetation*, **24(3)**, 381-388.
- Aydın, A., Yeşil, Y. (2018). İkizce Ordu-Türkiye ilçesinde etnobotanik bir ön çalışma. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, **5(3)**, 25-43 <https://doi.org/10.30796/ANGV.2018.11>
- Baytop, T. (1984). Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, 5-120, ISBN: 9789754200218, İstanbul.
- Behera, K., Mandal, U., Panda, M., Mohapatra, M., Mallick, S. K., Routray, S., Mahalik, G. (2021). Ethnobotany and folk medicines used by the local healers of Bhadrak, Odisha, India. *Egyptian Journal of Botany*, **61(2)**, 375-389.
- Bouasla, A., Bouasla, I. (2017). Ethnobotanical survey of medicinal plants in northeastern of Algeria. *Phytomedicine*, **36**, 68-81. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2017.09.007>
- Cakilcioglu, U., Turkoglu, I. (2010). An ethnobotanical survey of medicinal plants in Sivrice (Elazığ-Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*, **132(1)**, 165-175.
- Damayanti, R., & Suhirman, S. (2021). The ethnobotany study of medicinal plants in Lombok Island. *Biota: Biologi dan Pendidikan Biologi*, **14(2)**, 56-73.
- Davis, P.H. (1965-1985) *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Vol: 1-9, Edinburgh Univ. Press Edinburgh.
- Davis, P.H., R. R. Mill, K. Tan, (1988) *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Vol: 10, 100-211, Edinburgh Univ. Press Edinburgh.
- Güleç, M.M. (2011). 700 Yıllık Tarihi Geçmişe Sahip Bursa Cumalıkızık Köyü Alan Araştırmasının Sosyolojik Analizi, U.Ü. *Fen-Edebiyat Fakültesi Sosyal Bilimler Dergisi*, **12**, 20-26.
- Güner, A. Özhatay, N, T. Ekim ve K. H. C. Başer, (2000). *Flora of Turkey and East Aegean Islands* Vol: 11, Edinburgh Univ. Press., Edinburgh.
- Gürsoy, E., Macit, M. (2017). Erzurum ili çayır ve meralarında doğal olarak yetişen bazı buğdaygil yem bitkilerinin nispi yem değerleri bakımından karşılaştırılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, **27(3)**, 309-317. <https://doi.org/10.28955/alinterizbd.279756>
- Mustafa, B., Hajdari, A. (2014). Medical ethnobotanical studies in Kosovo. *Ethnobotany and Biocultural Diversities in the Balkans: Perspectives on Sustainable Rural Development and Reconciliation*, 113-133.
- Mükemre, M., Behçet, L., Çakılcıoğlu, U. (2015). Ethnobotanical study on medicinal plants in villages of Çatak (Van-Turkey). *Journal of ethnopharmacology*, **166**, 361-374.
- Nejad, A. M., Kamkar, A., Giri, A., Pourmahmoudi, A. A. (2013). Ethnobotany and folk medicinal uses of major trees and shrubs in Northern Iran. *Journal Medicinal Plants Reserach*, **7(7)**, 284-9.
- Perker, Z. S., Akıncıtürk, N. (2011). Geleneksel Cumalıkızık evlerinde ahşap konut sistemi, 41-42. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 16(1).
- Polat, R. Satıl, F. (2012). An ethnobotanical survey of medicinal plants in Edremit Gulf (Balıkesir-Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*. **139**: 626-641. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.12.004>
- Sağiroğlu, M. (2020). The geophytes of Sakarya city. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 24: 981-997. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.717563>
- Sağiroğlu, M., Arslantürk, A., Akdemir, Z.K. Turna, M. 2012. An ethnobotanical survey from Hayrat (Trabzon) and Kalkandere (Rize/Turkey). *Biological Diversity and Conservation*, **5/1**, 31-43.
- Sağiroğlu, M., Eker, İ., Semerci, A. B., Karaduman, D. 2023. Ethnobotanical culture of geophytes in Sakarya province, *Turkey Botanical Sciences*, 100. <https://doi.org/10.17129/botsci.3124>

- Sağiroğlu, M., Köseoglu, S.T., Turna, M. 2017. Medicinal plants in flora of İkraniye Sapanca-Sakarya- Türkiye. *Sakarya University Journal of Science* **21**: 527-539. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.292196>
- Sağiroğlu, M., Olgac, E., Erturk, B., Turna, M. 2012. An ethnobotanical survey from Şile (İstanbul) and Karasu (Sakarya). *Ot Sistematik Dergisi* **19**: 93-104.
- Sağiroğlu, M., Topuz, T., Ceylan, K., Turna, M. 2013. An Ethnobotanical Survey From Yahyalı (Kayseri) and Tarsus (Mersin). *Sakarya University Journal of Science*, **2**, 13-37
- Sökand, R., Pieroni, A., Biró, M., Dénes, A., Dogan, Y., Hajdari, A., Łuczaj, Ł. 2015. An ethnobotanical perspective on traditional fermented plant foods and beverages in Eastern Europe. *Journal of Ethnopharmacology*, **170**, 284-296.
- Yıldırım, S., 2004. Etnobotanik ve Türk Etnobotaniği, *Kebikeç İnsan Bilimleri için Kaynak Araştırmaları Dergisi*, **17**, 175-193.
- Panda, S.K. and Choudhury, S., 2005. Chromium stress in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, **17**, 95–102.
- Samantaray, S., 2002. Biochemical responses of Cr-tolerant and Cr-sensitive mung bean cultivars grown on varying levels of chromium. *Chemosphere*, **47**, 1065–1072.

İnternet Kaynakları

1. https://www.bursasirketrehberi.com/fotogaleri/cumalikizik_5.html, (15.01.2023).
2. <https://www.google.com/search?q=cumalikizik+haritas1%C4%B1&oq=cumalikizik+haritas%C4%B1&aqs=chrome>, (20.0.2023).

Tekirdağ İlinde Yetişen Asfalt Otu (*Bituminaria bituminosa* (L.) C.H.Stirt) Bitkisinin Kimyasal Bileşenleri ve Antibakteriyel Aktivitesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 10.01.2024

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Chemical Components and Antibacterial Activity of Asphalt Grass (*Bituminaria bituminosa* (L.) C.H.Stirt) Growing in Tekirdag Province

Hilmican ÇALIŞKAN^{1*}, Muazzez GÜRGAN²

¹ Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

² Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmadaki amacımız, Tekirdağ ilinde yetişen *Bituminaria bituminosa* (L.) C.H.Stirt bitkisinin kimyasal bileşenlerini GC-MS yöntemi ile araştırmak ve ham ekstralarında antibakteriyel aktivitesini belirlemektir. *B. bituminosa* bitkisinde Soxhlet metodu ile elde edilen hekzan, diklorometan ve metanol ekstresinin kimyasal bileşenleri, GC-MS yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. *B. bituminosa*'nın kimyasal bileşenleri üzerine yaptığımız araştırma sonucunda hekzan ekstresinde otuz dört adet, diklorometan ekstresinde otuz sekiz adet ve metanol ekstresinde otuz beş adet bileşik tespit edilmiştir. Çalışmada denenen hem Gram-pozitif hem de Gram-negatif bakteriler üzerinde en yüksek antibakteriyel etki *B. bituminosa*'nın hekzan ekstresinde elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Bituminaria*; *B. bituminosa*; Kimyasal Bileşen; GC-MS Analizi; Antibakteriyel Aktivite.

Abstract

The aim of this study was to investigate the chemical constituents of *Bituminaria bituminosa* (L.) C.H.Stirt growing in Tekirdag province by GC-MS method and to determine the antibacterial activity of crude extracts. The chemical constituents of hexane, dichloromethane and methanol extracts obtained from *B. bituminosa* plant by Soxhlet method were investigated using GC-MS method. As a result of our research on the chemical components of *B. bituminosa*, thirty-four compounds were detected in hexane extract, thirty-eight compounds in dichloromethane extract and thirty-five compounds in methanol extract. The highest antibacterial effect on both Gram-positive and Gram-negative bacteria tested in the study was obtained in the hexane extract of *B. bituminosa*.

Keywords: *Bituminaria*; *B. bituminosa*; Chemical Components; GC-MS Analysis; Antibacterial Activity.

1. Giriş

Günümüzde antibiyotik direnci büyük ölçüde yaşamı tehdit edebilen ve birçok ölüme sebebiyet veren bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır (Laxminarayan vd. 2013). Birleşik Devletler Hastalık Kontrol Merkezinin yaptığı araştırmaya göre yaklaşık 2 milyon kişi antibiyotik dirençli bakterilerin neden olduğu hastalıklara yakalanıp 23 bin kişi de yaşamını yitirmektedir. Avrupa'da her yıl antibiyotik dirençli bakterilerin neden olduğu hastalıklardan 25 bin kişi yaşamını kaybetmektedir (Machowska ve Stalsby Lundborg, 2018). Yapılan çalışmalarda, Türkiye'de de antibiyotik direncinin çok yüksek oranda olduğu gözlenmektedir. Çalışma sonuçları, ülkemizde de antibiyotik dirençli bakterilerin tehlikeli olduğunu göstermektedir (Yunusoğlu vd. 2020). Bu nedenle, hastalıklara hatta ölümlere neden olan antibiyotik dirençli bakterilere karşı bütün dünyada var olan antibiyotiklere alternatif olarak kullanılabilir hem

doğal hem sentetik maddeler üzerindeki araştırmalar hız kesmeden devam etmektedir ve ilaçlara alternatif olarak bitkilerin kullanılması her geçen gün artmaktadır (Abascal ve Yarnell 2002).

Hayatın temelinde yer alan bitkiler, günümüze kadar hem yaşam sürdürebilmek amacıyla besin hem de hastalıkları önlemek amacıyla ilaç olarak kullanılmaktadır (Erdoğan ve Everest 2013; Yeşilbağ 2007; Şahin 2013). Sentetik etken maddelerin uzun süreli kullanımında yan etkileri ve etkisizliği konusundaki endişeler, doğal alternatiflerin ve tamamlayıcı tedavilerin kullanımına olan ilginin artmasına neden olmaktadır (Oğuztürk vd. 2021). Geçmiş yıllardan beri sağlık sisteminin önemli bir parçası olan şifalı bitkiler her zaman ön planda olmuştur. Yaşlanmayı, kanseri, kronik ve viral hastalıkları önlemek, yaşam kalitesini artırmak amacıyla bitki etken maddeleri üzerine pek çok araştırma yapılmaktadır (Rao vd. 2018). Ekonomik olmaları ve doğal olarak elde edilmeleri nedeniyle, bitki

etken maddelerinin günümüzde kullanımının en az %25 olduğu bilinmektedir (Andrade vd. 2014; Karasu ve Öztürk, 2014; Berber vd. 2013).

Bitkilerin kök, gövde, çiçek ve meyvelerinde, flavonoidler, alkaloidler, uçucu yağlar, terpenoidler, taninler, berberinler, kininler ve emetinler gibi aktif kimyasal bileşenler sentezlenmektedir. (Yeşilbağ 2007; Dorman ve Deans 2000; Berber vd. 2013; Andrade vd. 2014; Karasu ve Öztürk 2014). Bitkilerde sentezlenen aktif bileşenler halk arasında, özellikle gıda, kozmetik ve ilaç olarak kullanılmaktadır (Alma ve Ertaş 2007; Satıl vd. 2003). Aktif kimyasal bileşen içeren bitkiler halk arasında yaygın kullanılmasının yanı sıra yeni sentetik kimyasal bileşiklerin elde edilmesinde önemli rol oynamaktadır (Houghton vd. 2000).

Bituminaria bituminosa (L.) C.H.Stirt bitkisi Akdeniz havzasında yaygın olarak bulunan ve iklim koşullarına adapte olmuş çok yıllık bir baklagil türüdür (Munoz ve Correal 1998; Gutman vd. 2000). Dünyada Türkiye, Güney Avrupa, Kırım, Batı Suriye, Kafkasya, Kuzey Afrika ve Portekiz'de yayılım göstermekte olup, ülkemizde İstanbul, Tekirdağ, Çanakkale, İzmir, Muğla, Antalya, Adana, Hatay, Yozgat, Sinop, Samsun ve Trabzon gibi illerimizde yetişmektedir (Davis 1965). *B. bituminosa* türünün yüksek besin değerlerine sahip olması ve biyokütlesinin yüksek olması sebebiyle küçük baş hayvanların beslenmesinde kullanılmaktadır (Ventura vd. 2000).

Bu çalışmada, Tekirdağ ilinde yetişen *B. bituminosa* bitkisinin Soxhlet ekstraksiyon metodu kullanarak elde edilen üç ham ekstresinin (hekzan, diklorometan ve metanol) GC-MS metodu ile kimyasal bileşenlerinin aydınlatılması ve tüm ekstrelerde antibakteriyel aktivite tayini amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki ve Ekstraksiyon

Tekirdağ ilinde yetişen *B. bituminosa* (35,120 g) bitkisi Haziran 2023'te toplanmıştır (Lokasyon: 40°59'10.2" N 27°32'39.0" E). Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi'nde Prof. Dr. E. Cabi tarafından bitkinin teşhisi yapılmış ve herbaryum numarası (NAKU-7345) verilmiştir. Bitkinin toprak üstü kısımları (çiçek, yaprak ve gövde) toplandıktan sonra gölgede kurutulmuş ve küçük parçalara bölünmüştür. Soxhlet ekstraksiyon metodu kullanarak, polarite sırasına göre hekzan (Merck-1043742500) (0,424 g), diklorometan (Merck-1070202500) (0,203 g) ve metanol (Merck-1070184000) (8,616 g) ile ekstrakte edilmiştir. Her bir çözücü için 4 saat olacak şekilde ekstraksiyon süresi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözücüler evaporatörde buharlaştırılmış ve toplamda üç

ham ekstre elde edilmiştir (Orak vd. 2019). Elde edilen ekstrelerin, ekstraksiyon verimleri hekzan için %1,20, diklorometan için %0,57 ve metanol için %24,53 olarak hesaplanmıştır. Hekzan, diklorometan ve metanol ekstralarının kimyasal bileşenlerini belirlemek için GC-MS yöntemi kullanılmıştır. Bunun yanı sıra, üç ekstrenin antibakteriyel aktivite testleri de yapılmıştır.

2.2. GC-MS Analizi

Hekzan ve diklorometan ekstralarının GC-MS analizi için Shimadzu QP2010-Ultra Model cihazında, HP5MS (30m x 250 µm x 0.25 mm) kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1 µl enjeksiyon yapılarak, 1,51 ml/dakika akış hızında taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 50°C, enjeksiyon sıcaklığı 250°C ve toplam akış 19,6 ml/min'dir. Analiz programı, 50°C'de 5 dakika bekletildikten sonra dakikada 10°C artışla 220°C çıkarılarak gerçekleştirilmiştir (Kasuni Keshala vd. 2021).

Metanol ekstresi için GC-MS analizi için Shimadzu QP2010-Ultra Model cihazında, HP5MS (30m x 250 µm x 0.25 mm) kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1 µl enjeksiyon yapılarak, 0,7 ml/dakika akış hızında taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 60°C, enjeksiyon sıcaklığı 250°C ve toplam akış 10,7 ml/min'dir. Analiz programı, 60°C'de 8 dakika bekletildikten sonra dakikada 2°C artışla 280°C çıkarılıp 15 dakikada bu sıcaklıkta bekletilip gerçekleştirilmiştir (Lemouchi vd. 2017).

Wiley 7, NIST107, NIST27 ve NIST147 kütüphaneleri kullanılarak kimyasal bileşenlerin analizi gerçekleştirilmiştir.

2.3. Antibakteriyel Aktivite

Elde edilen ekstralar agar kuyu difüzyon yöntemi kullanılarak 2 Gram negatif (*Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 278523) ve 2 Gram pozitif (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Enterococcus faecalis* ATCC 29212) bakteri üzerinde test edilmiştir (Balouiri vd. 2016). Bakteriler Türkiye Cumhuriyeti Halk Sağlığı Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye'den temin edilmiştir. İlk olarak kanlı agarda (BioMerieux, Fransa) büyütülen bakteriler steril salin çözeltisi içerisinde konsantrasyonları 0,5 McFarland olacak şekilde ayarlanmış ve Mueller Hinton agar plaklarına (HiMedia, Hindistan) aseptik koşullar altında yayılmıştır. Agar üzerinde 8,5 mm çapında agar kuyucukları oluşturulmuş ve kuyucuklara susuz DMSO (%99,9, Sigma Aldrich, Almanya) içinde çözülmüş her ekstraktan 100 µl eklenmiştir. DMSO aynı zamanda negatif kontrol olarak kullanılırken, Gentamisin sülfat (Sigma Aldrich, Almanya) pozitif kontrol olarak

kullanılmıştır. Plakalar gece boyunca 37°C'de inkübe edildikten sonra her bir kuyucuk etrafındaki zonların çapı ölçülmüştür. Deney iki kez tekrarlanmıştır. Ekstraktların etkileri Minitab 13 yazılımında tek yönlü ANOVA kullanılarak karşılaştırılmıştır.

3. Bulgular / Results and Discussions

GC-MS analizi sonuçlarına göre bileşikler, alıkonma zamanlarına (RT) ve konsantrasyonlarına (% pik alanı) göre belirlenmiştir. *B. bituminosa* bitkisinin hekzan ekstresinde 34 bileşik tanımlanmıştır (Çizelge 1). *B. bituminosa* bitkisinin hekzan ekstresinde Tetradekan (%10,02), (Z)-9,17-Oktadekadienal (%6,93), 3-Dodekanon (%5,54) ve Bromosikloheksan (%4,79) bileşikleri yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Bu bileşikler fonksiyonel gruplarına göre değerlendirildiğinde; hekzan ekstresindeki ana bileşenleri alkanlar (%37,54), ketonlar (%11,78), aldehitler (%11,22) ve alkenler (%8,04) olduğu görülmüştür (Çizelge 1).

Çizelge 1. *B. bituminosa* bitkisinin hekzan ekstresinde bulunan kimyasal bileşenler.

No	RT	Bileşikler	Miktar (%)	Kapalı Formül
1	4,981	m-Ksilen	1,54	C ₈ H ₁₀
2	6,027	Nonan	4,24	C ₉ H ₂₀
3	6,155	1-etil-4-metilsikloheksan	1,76	C ₉ H ₁₈
4	6,265	4-metil-2-heptanon	2,69	C ₈ H ₁₆ O
5	6,357	2-metil-2-pentantiol	4,59	C ₆ H ₁₄ S
6	6,830	3-Dodekanon	5,54	C ₁₂ H ₂₄ O
7	7,206	3-etil-2-metil heptan	1,63	C ₁₀ H ₂₂
8	7,733	3-metil pirolidin	1,96	C ₅ H ₁₁ N
9	7,781	2,3,4-trimetil heptan	2,87	C ₁₀ H ₂₂
10	7,851	2-metil nonan	2,95	C ₁₀ H ₂₂
11	7,977	Bromosikloheksan	4,79	C ₆ H ₁₁ Br
12	8,017	3-metil nonan	3,87	C ₁₀ H ₂₂
13	8,325	1,2-dimetil-3-(1-metiletil)-siklopentan	1,08	C ₁₀ H ₂₀
14	8,470	2,2,4,6,6-pentametil heptan	1,89	C ₁₂ H ₂₆
15	8,738	n-Tetradekan	10,02	C ₁₄ H ₃₀
16	9,249	4-metil dekan	3,11	C ₁₁ H ₂₄
17	9,388	2-etil hekzanol	3,07	C ₈ H ₁₈ O
18	10,003	5-metil dekan	1,42	C ₁₁ H ₂₄
19	10,144	2-metil dekan	1,62	C ₁₁ H ₂₄
20	10,274	3-metil dekan	1,45	C ₁₁ H ₂₄
21	12,529	1-Dodesen	1,02	C ₁₂ H ₂₄
22	15,641	1-Tetradesen	3,27	C ₁₄ H ₂₈
23	15,753	Hekzadekan	1,39	C ₁₆ H ₃₄
24	16,176	Trans-karyofilen	2,25	C ₁₅ H ₂₄
25	16,930	1,2,4a,5,6,8a-hekzahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-naftalen	1,33	C ₁₅ H ₂₄
26	18,313	Seten	3,75	C ₁₆ H ₃₂
27	18,393	Trans-α-bisobelen epoksit	2,91	C ₁₅ H ₂₄ O

Çizelge 1 (devamı). *B. bituminosa* bitkisinin hekzan ekstresinde bulunan kimyasal bileşenler.

No	RT	Bileşikler	Miktar (%)	Kapalı Formül
28	19,767	4-(1,1,3,3-tetrametilbütil)-fenol	1,11	C ₁₄ H ₂₂ O
29	19,866	p-Nonilfenol	1,23	C ₁₅ H ₂₄ O
30	20,078	(Z)-9,17-Oktadekadienal	6,93	C ₁₈ H ₃₂ O
31	20,260	6(Z),9(Z)-Pentadekadien-1-ol	3,88	C ₁₅ H ₂₈ O
32	20,694	E-14-Hekzadesenal	4,29	C ₁₆ H ₃₀ O
33	21,282	6,10-Dimetilundekan-2-on	3,55	C ₁₃ H ₂₆ O
34	21,659	1-Hekzadekanol	0,99	C ₁₆ H ₃₄ O
Fonksiyonel Grup			Miktar (%)	
Aromatik Bileşik			2,87	
Alkol			7,94	
Sikloalkan			1,76	
Keton			11,78	
Tiyol			4,59	
Azot İçeren			1,96	
Heterosiklik Bileşik			4,79	
Alkil Halojenür			37,54	
Alkan			8,04	
Alken			5,16	
Terpen			2,34	
Fenolik Bileşik			11,22	
Aldehit			99,99	
Toplam			99,99	

B. bituminosa bitkisinin diklorometan ekstresinde tanımlanan 38 bileşik Çizelge 2'de gösterilmiştir. *B. bituminosa* bitkisinin diklorometan ekstresinde 1-Hekzadekanol (%11,92), trans-Karyofilen (%10,74), Psoralen (%6,57) ve (-)-Karyofilen oksit (%6,42) bileşikleri yüksek konsantrasyonda tanımlanmıştır. Tanımlanan bileşikler fonksiyonel gruplarına göre değerlendirildiğinde; diklorometan ekstresindeki ana bileşenleri terpenler (%59,37), alkoller (%16,74), benzopiranlar (%9,42) ve aromatik bileşiklerdir (%6,37) (Çizelge 2).

Çizelge 2. *B. bituminosa* bitkisinin diklorometan ekstresinde bulunan kimyasal bileşenler.

No	RT	Bileşikler	Miktar (%)	Kapalı Formül
1	15,112	α-Kubeben	1,33	C ₁₅ H ₂₄
2	15,457	α-Ylangen	0,49	C ₁₅ H ₂₄
3	15,670	β-Borbonen	1,26	C ₁₅ H ₂₄
4	15,720	α-Amorfen	0,63	C ₁₅ H ₂₄
5	16,175	Trans-Karyofilen	10,74	C ₁₅ H ₂₄
6	16,298	Germakren-D	1,82	C ₁₅ H ₂₄
7	16,505	Valensen	0,36	C ₁₅ H ₂₄
8	16,563	7,11-dimetil-3-metilen-(E)-1,6,10-Dodekatrien	1,63	C ₁₅ H ₂₄
9	16,651	α-Humulen	2,58	C ₁₅ H ₂₄
10	16,755	Aloaromadendren	2,27	C ₁₅ H ₂₄

Çizelge 2 (devamı). *B. bituminosa* bitkisinin diklorometan ekstresinde bulunan kimyasal bileşenler

No	RT	Bileşikler	Miktar (%)	Kapalı Formül
11	16,929	1,2,4a,5,6,8a-hekzahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)-naftalen	6,37	C ₁₅ H ₂₄
12	17,101	β-Selenin	0,73	C ₁₅ H ₂₄
13	17,183	α-Kopaen	2,96	C ₁₅ H ₂₄
14	17,241	α-Murolen	1,19	C ₁₅ H ₂₄
15	17,310	β-Bisabolen	1,30	C ₁₅ H ₂₄
16	17,464	Subenol	5,12	C ₁₅ H ₂₆ O
17	17,541	δ-Kadinen	3,21	C ₁₅ H ₂₄
18	17,668	Sedren	1,70	C ₁₅ H ₂₄
19	17,987	Nerolidol	4,59	C ₁₅ H ₂₆ O
20	18,297	(-)-Spatulenol	0,40	C ₁₅ H ₂₄ O
21	18,384	(-)-Karyofilenoksit	6,42	C ₁₅ H ₂₄ O
22	18,512	Salvial-4(14)-en-1-on	0,37	C ₁₅ H ₂₄ O
23	18,657	Sedrol	0,63	C ₁₅ H ₂₆ O
24	18,905	Trans-α-Bisabolen epoksit	1,00	C ₁₅ H ₂₄ O
25	19,043	(+)-Aromadendren	1,66	C ₁₅ H ₂₄
26	19,180	1-Heptadek-1-il-sikloheksanol	0,48	C ₂₃ H ₄₂ O
27	19,236	α-Sadinol	2,67	C ₁₅ H ₂₆ O
28	19,572	Ledenoksit-(II)	0,80	C ₁₅ H ₂₄ O
29	19,634	Aromadendren epoksit	4,37	C ₁₅ H ₂₄ O
30	20,231	Limonendioksit	0,32	C ₁₀ H ₁₆ O ₂
31	20,310	Tetradekanoik Asit	0,43	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
32	20,588	Cis-α-Bisabolen epoksit	0,30	C ₁₅ H ₂₄ O
33	20,687	Angesin	2,85	C ₁₁ H ₆ O ₃
34	21,222	Sitronelil asetat	0,36	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
35	21,284	Psoralen	6,57	C ₁₁ H ₆ O ₃
36	21,372	(Z,Z)-9,12-oktadekadien-1-ol	4,34	C ₁₈ H ₃₄ O
37	21,438	(Z,Z)-9,12-oktadekadienoil klorür	3,82	C ₁₈ H ₃₁ Cl O
38	21,662	1-Hekzadekanol	11,92	C ₁₆ H ₃₄ O
Fonksiyonel Grup			Miktar (%)	
Terpen			59,37	
Aromatik Bileşik			6,37	
Siklik Olefin			3,84	
Karboksilik Asit			0,43	
Benzopiran			9,42	
Alkol			16,74	
Açıl Halojenür			3,82	
Toplam			99,99	

B. bituminosa bitkisinin metanol ekstresinde 35 bileşik tanımlanmıştır (Çizelge 3). *B. bituminosa* bitkisinin metanol ekstresinde 1-Tetradekanol (%41,38), Tetratetrakontan (%10,38), Oktadekanoik asit bütül esteri (%5,54) ve 4-[4-(2-metilpropil) fenil]-N-(3,4-metilendioksi)-tiazol-2-amin (%5,47) bileşikleri yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Bu bileşikler fonksiyonel gruplarına göre değerlendirildiğinde; metanol

ekstresindeki ana bileşenleri alkoller (%48,97), alkanlar (%14,90), yağ asidi esterleri (%6,56) ve esterler (%6,55) oluşturmuştur (Çizelge 3).

Çizelge 3. *B. bituminosa* bitkisinin metanol ekstresinde bulunan kimyasal bileşenler.

No	RT	Bileşikler	Miktar (%)	Kapalı Formül
1	55,587	E-15-Heptadesenal	0,73	C ₁₇ H ₃₂ O
2	61,862	Psoralen	2,00	C ₁₁ H ₆ O ₃
3	63,716	(Z,Z)-9,12-Oktadekadien-1-ol	3,88	C ₁₈ H ₃₄ O
4	64,596	Angesin	4,50	C ₁₁ H ₆ O ₃
5	68,753	n-Eikosan	1,02	C ₂₀ H ₄₂
6	72,384	n-Hekzadekanoik asit	0,76	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
7	74,344	Oktadekanoik asit	0,71	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
8	76,570	1-Dokosanol	1,46	C ₂₂ H ₄₆ O
9	83,554	n-Nonadekan	1,04	C ₁₉ H ₄₀
10	87,273	Eikosoanik asit	0,63	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
11	88,978	1-Trikosanol	0,95	C ₂₃ H ₄₈ O
12	94,264	Henekosan	0,80	C ₂₁ H ₄₄
13	97,264	Dokosanoik asit	0,23	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
14	98,534	n-Hentriakontanol	0,40	C ₃₁ H ₆₄ O
15	102,681	1-Eikosanol	0,90	C ₂₀ H ₄₂ O
16	104,231	Metil lignoserat	0,51	C ₂₅ H ₅₀ O ₂
17	104,618	Di-(2-etilhekzil) izoftalat	1,65	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
18	104,870	(Z)-9-Oktadesen amit	0,71	C ₁₈ H ₃₅ N O
19	105,781	Cis-11-Eikosen amit	0,60	C ₂₀ H ₃₉ N O
20	106,533	Bütül sterat	5,47	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
21	107,878	Skualen	0,27	C ₃₀ H ₅₀
22	109,441	4-[4-(2-metilpropil) fenil]-N-(3,4-metilendioksi)-thizol-2-amin	5,47	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ S
23	110,092	2-Bromoakrilik asit 2,6-di-t-bütül-4-metil fenil esteri	4,90	C ₁₈ H ₂₅ Br O ₂
24	110,910	1-Tetradekanol	41,38	C ₁₄ H ₃₀ O
25	114,255	Nonakosan	1,66	C ₂₉ H ₆₀
26	115,563	Oktadekanal	0,50	C ₁₈ H ₃₆ O
27	116,108	Laurik asit 2-metilbütül esteri	0,58	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
28	117,704	n-Tetratetrakontan	10,38	C ₄₄ H ₉₀
29	122,886	Cis-1-kloro-9-oktadesen	0,95	C ₁₈ H ₃₅ Cl
30	125,045	β-Sitosterol	0,50	C ₂₉ H ₅₀ O
31	125,398	γ-Sitosterol	2,42	C ₂₉ H ₅₀ O
32	125,695	Gorgosterol	0,54	C ₃₀ H ₅₀ O
33	126,500	(5α,16β)-D-Norandrostan-16-ol asetat	0,48	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
34	127,636	Lupeol	0,36	C ₃₀ H ₅₀ O
35	129,595	İzolongifolen	0,64	C ₁₅ H ₂₄

Çizelge 3. (devamı) *B. bituminosa* bitkisinin metanol ekstresinde bulunan kimyasal bileşenler

Fonksiyonel Grup	Miktar (%)
Aldehit	1,23
Benzopiran	6,50
Alkol	48,97
Alkan	14,90
Yağ Asidi	2,33
Yağ Asidi Esteri	6,56
Ester	6,55
Amit	1,31
Terpen	1,27
Azot, Kükürt ve Oksijen İçeren Heterosiklik Bileşik	5,47
Alken	0,95
Steroid	3,94
Toplam	99,98

Literatüre bakıldığında; Lübnan'da yetişen *B. bituminosa* bitkisinin sinonimi olan *P. bituminosa* bitkisinde yapılan GC-MS analizinde, metanol ekstresinde heksadekanoik asit metil ester (%34,62), hekzan ekstresinde izokaryofilen (%15,29) bileşikler gözlenmiştir (Al Ayoubi vd. 2018). Yaptığımız çalışma ile kıyasladığımızda metanol ekstresinde 1-Tetradekanol (%41,38) ve hekzan ekstresinde Tetradekan (%10,02) ana bileşik bulmamız iki bitkinin farklı ortamda yetişmiş olmasından kaynaklandığını düşündürmüştür. Usai vd. (2021)'nin yaptıkları çalışmada İspanya'nın üç farklı bölgelerinden topladıkları *B. bituminosa* var. *bituminosa* bitkisinin GC-MS metoduyla uçucu bileşiklerin analizinde, Llano del Beal bölgesinden toplanan bitkide ana bileşik karyofilen (%34,47), Calnegre bölgesinden topladıkları bitkide ana bileşik cis,cis-9,12-oktadekadien-1-ol (%15,76) ve San Cristobal de la laguna bölgesinden topladıkları bitkide ana bileşik (cis,cis)-9,12-oktadekadien-1-ol (%11,06) şeklinde bulunmuştur. Bunun yanı sıra yine aynı çalışmada, Kanarya Adaları'nın iki bölgesinden toplanan *B. bituminosa* var. *albomarginata* bitkisinin GC-MS metoduyla uçucu bileşiklerin analizinde, Caleta de Famara bölgesinde toplanan bitkide ana bileşik (cis,cis)-9,12-oktadekadien-1-ol (%14,96) ve Arcife bölgesinde toplanan bitkide ana bileşik lauril alkol (%13,83) bulunmuştur. Usai vd. (2021) yaptığı çalışmaya benzer şekilde, çalışmamızda da, bitkinin diklorometan ekstresinde karyofilen ve (Z,Z)-9,12-oktadekadien-1-ol temel bileşik olarak tespit edilmiştir.

Antibakteriyel aktivite çalışmalarında, karbon zincirinin uzunluğu ile aktivitenin arttığı (Kabelitz vd. 2003; Lansfort vd. 1960; Mates 1974); tetradekan, heksadekan, nonadekan, henekosan ve eikosan gibi uzun zincirli karbon bileşiklerinin, antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu literatürde (Begum vd. 2016) bildirilmiştir. Naeim vd. (2020)'nin yaptığı bir çalışmada, *C. pumilio* bitkisinde

alkanların ana bileşen olduğu kloroform ekstresinin antibakteriyel aktivite yüksek bulunmuştur. Çalışmamızda da alkanların ana bileşen olduğu hekzan ekstresinde antibakteriyel aktivite yüksek bulunmuştur.

Bu çalışmada iki Gram pozitif ve iki Gram negatif bakteri kullanılmıştır. Bitki ekstralarının bu bakteriler üzerindeki etkisi, agar plak üzerinde oluşturdukları zon çapları ölçülerek değerlendirilmiştir (Şekil 1). Zon çapları Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Bitki ekstralarının farklı bakteriler üzerindeki antibakteriyel etkileri (Zon çapları, mm)

	Metanol	Dikloro metan	Hekzan	Gentamisin *
<i>E. coli</i>	8,75 ± 0,354	9,25 ± 1,061	32,4 ± 0,283	16
<i>P. aeruginosa</i>	8,50 ± 0,00	18,20 ± 0,141	17,65 ± 0,354	22
<i>S. aureus</i>	8,50 ± 0,00	17,05 ± 0,354	17,0 ± 0,707	20
<i>E. faecalis</i>	8,50 ± 0,00	18,5 ± 0,424	13,75 ± 1,061	19
P-değeri	0,479	0,000	0,000	

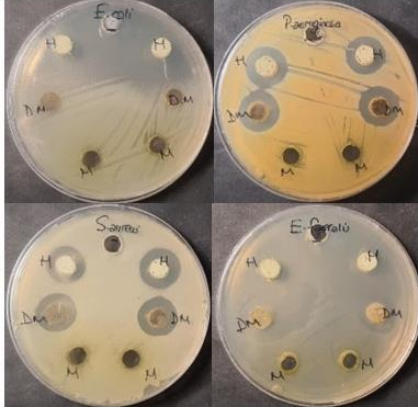
Zon çapları ortalama ± standart sapma şeklinde verilmiştir.

* EUCAST, 2020

Bu çalışmada denenen bakteriler, patojen suşları olan, özellikle günümüzde hastane kaynaklı enfeksiyonlar açısından ve bir ya da daha fazla antibiyotiğe direnç kazanmış suşlarının varlığından dolayı önemli olan bakterilerden seçilmiştir. Bu bakteriler insanlarda normal flora üyeleri olmakla beraber, immün yetmezliği olan hastalar başta olmak üzere fırsatçı patojen özellik göstermekte ve hastalarda ciddi anlamda tehlikeli enfeksiyonlara sebep olabilmektedirler (Gülbandılar 2009; Jang vd. 2017).

Çalışmanın sonuçları hekzan ekstresinin denenen tüm bakteriler üzerinde antibakteriyel etkisi olmakla beraber özellikle *E. coli* üzerinde çok yüksek antibakteriyel etkisi olduğunu ortaya koymuştur ($p < 0,05$). Bunun aksine, metanol ekstresinin bu çalışmada kullanılan bakterilerin hiçbirinde antibakteriyel etkisi gözlenmemiştir ($p > 0,05$) (Şekil 1). Diklorometan ekstresinin etkisine bakıldığında ise, hekzanın aksine *E. coli* üzerindeki etki diğer bakteriler üzerindeki etkiden çok daha düşüktür (Çizelge 4). Antibiyotik maddelerin bakteriler üzerindeki etkisi farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşmektedir. Bazı bakteriler hücre membranı ve hücre duvarı sentezi üzerinde etkili olurken, bazı antibakteriyel maddeler bakteri hücreindeki protein sentezini inhibe ederek bakterinin üremesini engellemektedir. Bazı maddeler ise hücrede folik asit metabolizmasını engellerken bazıları ise nükleik asitlerin sentezini durdurabilirler. Örneğin, Gentamisin antibiyotiği bakterilerde ribozomun 30S alt birimine bağlanarak bakteride protein sentezine

müdahale ederek bakteri büyümesini engeller (Fitzgerald ve Newquist 2013; Yan vd. 2021). Bu çalışmada da farklı çözücüler kullanılarak elde edilen ekstraktların, bakterilerde farklı mekanizmalara müdahale ettiği düşünülebilir. Bununla birlikte türe özgü yapısal ve genetik farklılıklar da bakterilerin farklı maddelere farklı tepki vermelerine sebep olmaktadır.



Şekil 1. Bitki ekstraktlarının farklı bakteriler üzerindeki antibakteriyel etkisi.

B. bituminosa antibakteriyel etkileri olan bioaktif moleküller içeren bir bitkidir. Farklı solventler kullanılarak bu bitkiden elde edilen ekstraktların biyolojik aktiviteleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda solvent seçimi kritik bir öneme sahiptir (Ngo vd. 2017). Etanol, metanol ya da etil asetat gibi polar çözücüler hidrofilik bileşiklerin ekstraksiyonunda seçilirken, daha lipofilik olanlar için diklorometan tercih edilir. Bazı durumlarda, hekzan klorofillerin ekstraksiyonunda kullanılabilir (Cos vd. 2006; Sasidharan vd. 2011). Yapılan bir çalışma, farklı *B. bituminosa* genotiplerinin farklı gelişme evrelerinde yapraklardan elde edilen etanol ekstraktlarının özellikle Gram pozitif bakteriler olmak üzere farklı bakteriler üzerinde antibakteriyel etkisi olduğunu göstermiştir. Çiçeklenme döneminde elde edilen ekstraktların da daha yüksek antibakteriyel etkisi olduğu bildirilmiştir (Darcan vd. 2021). Ayrıca, yapılan çalışmanın sonuçları, farklı genotiplerde ve farklı büyüme evrelerinde farklı sekonder metabolit üretimi ile antibakteriyel etkinin değişebileceği de vurgulanmaktadır.

Azzouzi vd. (2014)'nin yaptıkları çalışmada *B. bituminosa*'nın toprak üstü kısımlarından elde edilen etil asetat, n-bütanol ve diklorometan ekstraktlarının antibakteriyel etkisini araştırmışlar ve bu çözücüler arasında en yüksek antibakteriyel etkiyi diklorometan kullanarak elde ettikleri ekstraktlarda gözlemlemişlerdir. Bizim çalışmamızda da diklorometan ile elde edilen ekstraktların denenen tüm bakteriler üzerinde antibakteriyel etkisi olduğu açıktır (Çizelge 4).

Yakın zamanda yapılan başka bir çalışma *Plumbago zeylanica* bitkisinde özellikle *E. coli* ve *S. aureus* üzerinde

yüksek antibakteriyel etkisi olduğunu henekosan bileşiğinin varlığı ile açıklamışlardır (Vanitha vd. 2020). Bu bağlamda, çalışmamızda da hekzan ekstresinin diğer ekstraktlara göre daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterme sebebi olarak, uzun zincirli bir hidrokarbon olan, tetradekan bileşiğinden kaynaklanacağını düşündürmüştür. Bu hipotezimiz, literatür ile de uyum sağlamıştır (Begum vd. 2016).

4. Sonuçlar ve Tartışma

Çalışmada, *B. bituminosa* bitkisinin Soxhlet ekstraksiyon metodu kullanılarak elde edilen hekzan, diklorometan ve metanol ekstraktlarının GC-MS ile kimyasal bileşenleri tayin edilmiştir. Ayrıca, Ham ekstraktlarının antibakteriyel aktivite testleri gerçekleştirilmiştir.

B. bituminosa bitkisinin ham ekstraktlarının kimyasal bileşenleri Çizelge 1, Çizelge 2 ve Çizelge 3'te rapor edilmiştir. Hekzan ekstresinde bulunan fonksiyonel gruplar, aromatik bileşik, alkol, sikloalkan, keton, tiyol, azot içeren heterosiklik bileşik, alkil halojenür, alkan, alken, terpen, fenolik bileşik, aldehit olmak üzere otuz dört bileşik gözlenmiştir. Diklorometan ekstresinin fonksiyonel grupları, terpen, aromatik bileşik, siklik olefin, karboksilik asit, benzopiran, alkol, açil halojenür olup, otuz sekiz bileşik tayin edilmiştir. Metanol ekstresinde bulunan fonksiyonel gruplar, aldehit, benzopiran, alkol, alkan, yağ asidi, yağ asidi esteri, ester, amit, terpen, azot, kükürt ve oksijen içeren heterosiklik bileşik, alken, steroid olmak üzere otuz beş bileşik belirlenmiştir. *B. bituminosa* bitkisinin GC-MS analizinde ana bileşik olarak, hekzan ekstresinde Tetradekan (%10,02), diklorometan ekstresinde 1-Hekzadekanol (%11,92) ve metanol ekstresinde de 1-Tetradekanol (%41,38) bulunmuştur.

Çalışmamız, *B. bituminosa* bitkisiyle yapılan literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslandığında, Usai vd. (2021) yaptığı çalışma ile benzer temel bileşikler (karyofilen ve (Z,Z)-9,12-oktadekadien-1-ol) tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, Al Ayoubi vd. (2018) *B. bituminosa* bitkisiyle yapmış olduğu GC-MS çalışmasında bulunduğu bileşiklerin bizim yaptığımızda bulduğumuz bileşiklerle örtüşmemesi; iki aynı bitki türünün farklı toprak, iklim ve coğrafi koşullardan olduğunu düşündürmüştür.

Antibakteriyel aktivite testleri, 2 Gram negatif ve 2 Gram pozitif bakteri kullanarak zon çapları ölçülerek gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4, Şekil 1). Test sonuçlarına bakıldığında, *B. bituminosa*'nın hekzan ekstresinde diğer iki ekstreye (diklorometan ve metanol) göre daha iyi sonuç gözlenmiştir.

Bitkilerden elde edilen ham ekstrakt ile bu ekstraktlardan izole edilen bioaktif moleküller ve bu moleküllerin sahip

oldukları biyolojik aktivite çalışmaları günümüzde önem kazanmıştır. Bunun üzerine çalışmamızdaki sonuçlar değerlendirildiğinde, *B. bituminosa* bitkisinin ham ekstralarında antibakteriyel MIC testi ve bioaktif moleküllerin izolasyonu için gelecekte yapılacak olan bir çalışma için ışık tutacaktır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama,
Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak,

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bitki teşhisi için, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Biyoloji Bölümü'nde Prof. Dr. Evren Cabı'ye teşekkür ederim. GC-MS analizinin yapılmasındaki yardımları için Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Prof. Dr. Temine Şabudak'a teşekkür ederim.

5. Kaynaklar / References

Abascal, K. and Yarnell, E., 2002. Herbs and Drug Resistance: Potential of Botanical in Drug Resistant Microbes. *Alternative & Complementary Therapies*, **1**, 237-241.
<https://doi.org/10.1089/107628002320351370>

Al Ayoubi, S., Raafat, K., El-Lakany, A. and Aboul-Ela, M., 2018. Phytochemical investigation of *Psoralea bituminosa* L. and its anti-diabetic potentials. *Pharmacognosy Journal*, **10(5)**, 841-853.
<https://doi.org/10.5530/pj.2018.5.143>

Alma, M. and Ertas, M., 2007. Essential oil content, Turkish Clove. *Bio Resources*, **2(2)**, 265-269.

Andrade, B.F.M.T., Barbosa, L.N., Probst I.S. and Junior, A.F., 2014. Antimicrobial activity of essential oils. *Journal of Essential Oil Research*, **26**, 34-40.
<https://doi.org/10.1080/10412905.2014.926087>

Azzouzi, S., Zaabat, N., Medjroubi, K., Akkal, S., Benlabeled, K., Smati, F. and Dijoux-Franca, M.G., 2014. Phytochemical and biological activities of *Bituminaria bituminosa* L. (Fabaceae). *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, **7(1)**, 481-484.
[https://doi.org/10.1016/S1995-7645\(14\)60278-9](https://doi.org/10.1016/S1995-7645(14)60278-9)

Begum, I.F., Mohankumar, R., Jeevan, M. and Ramani, K., 2016. GC-MS analysis of bio-active molecules derived from *Paracoccus pantotrophus* FMR19 and the antimicrobial activity against bacterial pathogens and MDROs. *Indian Journal of Microbiology*, **56**, 426-432.
<https://doi.org/10.1007/s12088-016-0609-1>

Balouiri, M., Sadiki, M. and Ibsouda, S.K., 2016. Methods for *in vitro* evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, **6(2)**, 71-79.
<https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005>

Berber, İ., Avşar, C., Çine, N., Bozkurt, N. and Elmas, E., 2013. Sinop'da yetişen bazı bitkilerin metanolik ekstraktlarının antibakteriyel ve antifungal aktivitelerinin belirlenmesi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, **3**, 10-16.
<https://doi.org/10.7212/zkufbd.v3i1.87>

Cos, P., Vlietinck, A.J., Berghe, D.V. and Maes, L. 2006. Anti-infective potential of natural products: how to develop a stronger *in vitro* "proof-of-concept". *Journal of Ethnopharmacology*, **106(3)**, 290-302.
<https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.04.003>

Darcın, C., Kaygusuz, Ö., Leblebici, S., Gülümser, E. and Acar, Z., 2021. Antimicrobial activity of leaf extracts of *Bituminaria* sp. genotypes at different growth stages. *Indian Journal of Experimental Biology*, **59**, 302-309.
<https://doi.org/10.56042/ijeb.v59i05.50484>

Davis, P.H., 1965. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Edinburgh, 567.

Dorman, H.J.D. and Deans, S.G., 2000. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*, **88**, 308-316.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2000.00969.x>

Erdoğan, A.E. and Everest, A., 2013. Antimikrobiyal ajan olarak bitki bileşenleri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, **6**, 27-32.

Fitzgerald, K.T. and Newquist, K.L., 2013. Poisonings in the Captive Reptile. In *Small Animal Toxicology*, W.B. Saunders, 229-249.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-0717-1.00020-X>

Gülbandılar, A., 2009. Investigation of *Staphylococcus aureus* carriage and antibiotic sensitivity in nose mucous membrane in Kutahya Province. *DPÜ Fen Bilimleri Dergisi*, **18**, 1-6.

- Gutman, M., Perevolotsky, A. and Sternberg, M., 2000. Grazing effects on a perennial legume, *Bituminaria bituminosa* (L.) Stirton, in a Mediterranean rangeland. *Cahiers Options Mediterraneennes*, **45**, 299-303.
- Houghton, R.A., Skole, D.L., Nobre, C.A., Hackler, J.L., Lawrence, K.T. and Chomentowski, W.H., 2000. Annual fluxes of carbon from deforestation and regrowth in the Brazilian Amazon. *Nature*, **403**, 301-304.
<https://doi.org/10.1038/35002062>
- Jang, J., Hur, H.G., Sadowsky, M.J., Byappanahalli, M.N., Yan, T. and Ishii, S., 2017. Environmental *Escherichia coli*: ecology and public health implications-a review. *Journal of Applied Microbiology*, **123**(3), 570-581.
<https://doi.org/10.1111/jam.13468>
- Kabelitz, N., Santos, P.M., Heipieper, H.J., 2003. Effect of aliphatic alcohols on growth and degree of saturation of membrane lipids in *Acinetobacter calcoaceticus*. *FEMS Microbiology Letters*, **220**, 223-227.
[https://doi.org/10.1016/S0378-1097\(03\)00103-4](https://doi.org/10.1016/S0378-1097(03)00103-4)
- Karasu, K. and Öztürk, E., 2014. Tibbi ve aromatik bitkilerin kanatlılarda antioksidan ve antimikrobiyal etkileri, *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, **2**, 1766-1772.
- Kasuni Keshala, K., Bandara, A.M.P.W., Padumadasa, C. and Peiris, L.D.C., 2021. Bioactivities and GC-MS profiling of Malewana Madhumeha Choorna polyherbal hot infusion. *South African Journal of Botany*, **140**, 194-203.
<https://doi.org/10.1016/j.sajb.2021.04.015>
- Lansford, E.M., Jr., Hill, I.D., Shive, W., 1960. Reversal by ribonucleosides of bacterial growth inhibition caused by alcohol. *Journal of Biological Chemistry*, **235**, 3551-3555.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)64506-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)64506-5)
- Laxminarayan, R., Duse, A., Wattal, C., Zaidi, A.K.M., Wertheim, H.F.L., Sumpradit, N., Vlieghe, E., Hara, G.L., Gould, I.M., Goossens, H., Greko, C., So, A.D., Bigdeli, M., Tomson, G., Woodhouse, W., Ombaka, E., Peralta, A.Q., Qamar, F.N., Mir, F., Kariuki, S., Bhutta, Z.A., Coates, A., Bergstrom, R., Wright, G.D., Brown, E.D, Cars, O., 2013. Antibiotic resistance-the need for global solutions. *The Lancet Infectious Diseases*, **13**(12), 1057-1098.
[https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(13\)70318-9](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(13)70318-9)
- Lemouchi, R., Selles, C., El Amine Dib, M., Benmansour, N., Allal, A., Tabti, B. and Ouali, K., 2017. Chemical composition and antioxidant activity of essential oil and hydrosol extract obtained by hydrodistillation (HY) and liquid-liquid extraction (LLE) of *Psoralea bituminosa*. *Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants*, **23**(4), 299-307.
<https://doi.org/10.1080/10496475.2017.1329765>
- Machowska, A. and Stalsby Lundborg, 2018. Drivers of Irrational Use of Antibiotics in Europe. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **16**(1), 1-14.
<https://doi.org/10.3390/ijerph16010027>
- Mates, A., 1974. The effect of alcohols on growth and lipase formation by *Staphylococcus aureus*. *Journal of Applied Bacteriology*, **37**, 1-6.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1974.tb00409.x>
- Munoz, A. and Correal, E., 1998. *Bituminaria bituminosa*, leguminosa de interes forajero en la Cuenca mediterranea: I. Situacion taxonomica, autoecologica y distribución. *Actos de la XXXVIII Reunión Científica de la S.E.E.P. Soria*, 87-91.
- Naeim, H., El-Hawiet, A., Abdel Rahman R.A., Hussein, A., El Demellawy, M.A. and Embaby, A.M., 2020. Antibacterial activity of *Centaurea pumilio* L. root and aerial part extracts against some multidrug resistant bacteria. *BMC Complementary Medicine and Therapies*, **20**, 1-13.
<https://doi.org/10.1186/s12906-020-2876-y>
- Ngo, T.V., Scarlett, C.J., Bowyer, M.C., Ngo, P.D. and Vuong, Q.V., 2017. Impact of different extraction solvents on bioactive compounds and antioxidant capacity from the root of *Salacia chinensis* L. *Journal of Food Quality*, **2017**, 1-8.
<https://doi.org/10.1155/2017/9305047>
- Oğuztürk, G.E., Turna, T., Yüksek, T. and Uğur Kaval, U., 2021. Bazı Bitki Ekstraktlarının Antiviral Etkileri Üzerine Bir Derleme. *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **4**(2), 156-163.
- Orak, H.H., Sevik Bahrisefit I. and Sabudak, T., 2019. Antioxidant Activity of Extracts of Soursop (*Annona muricata* L.) Leaves, Fruit Pulps, Peels, and Seeds. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **69**(4), 359-366.
<https://doi.org/10.31883/pjfn/112654>
- Rao, S.V., Tulasi, D.P., Pavithra, K., Rameen, T.S. and Balasubramanian, S., 2018. In silico studies on dengue

and MERS coronavirus proteins with selected *Coriandrum sativum* L. herb constituents. *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, **7(12)**, 970-989.
<https://doi.org/10.20959/wjpps201812-12821>

Sasidharan, S., Chen, Y., Saravanan, D., Sundram, K.M. and Latha L.Y., 2011. Extraction, Isolation and Characterization of Bioactive Compounds from Plants' Extracts. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, **8(1)**, 1-10.
<https://doi.org/10.4314/ajtcam.v8i1.60483>

Satıl, F., Azcan, N. and Baser, K.H.C., 2003. Fatty acid composition of Pistachio nuts in Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, **39**, 322-324.
<https://doi.org/10.1023/B:CONC.0000003408.63300.b5>

Şahin, B., 2013. Farklı ekim zamanlarında yetiştirilen bazı tıbbi bitkilerin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya. 143.

Usai, M., Marchetti, M., Melis, R.A.M. and Porqueddu, C., 2021. Volatolomics of Sarinian and Spanish *Bituminaria*: Characterization of different accessions using chemometrics. *Molecules*, **26**, 1-28.
<https://doi.org/10.3390/molecules26175247>

Vanitha, V., Vijayakumar, S., Nilavukkarasi, M., Punitha, V.N., Vidhya, E. and Praseerha, P.K., 2020. Heneicosane-A novel microbicidal bioactive alkane identified from *Plumbago zeylanica* L. *Industrial Crops and Products*, **154**, 112748.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112748>

Ventura, M.R., Mendez, P., Flores, M.P., Rodriguez, R. and Castanon, J.I.R., 2000. Energy and protein content of tедера. *CIHEAM Options Mediterraneennes*, **45**, 219-221.

Yan, Y., Li, X., Zhang, C., Lv, L., Gao, B. and Li, M., 2021. Research Progress on Antibacterial Activities and Mechanisms of Natural Alkaloids: A Review. *Antibiotics*, **10(3)**, 1-30.
<https://doi.org/10.3390/antibiotics10030318>

Yeşilbağ, D., 2007. Fitobiyotikler. *Journal of Research in Veterinary Medicine*, **26**, 33-39.

Yunusoğlu, O., Berköz, M. and Yardım, Y., 2020. Çoklu antibiyotik direnci gösteren bakterilere karşı geliştirilen yeni antibiyotikler; dalbavansin, telavansin ve oritavansin. *Van Sağlık Bilimleri Dergisi*, **13(2)**, 45-54.



Numerical Analysis of Highly Sensitive D-Shaped PCF SPR Temperature Sensor

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 20.11.2023

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Yüksek hassasiyetli D Şekli PCF SPR Sıcaklık Sensörünün Sayısal Analizi

İlhan ERDOĞAN* , Yusuf DOĞAN 

Sivas University of Science and Technology, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Electrical and Electronics Engineering, Sivas, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

This numerical study presents an investigation of an optical fiber D-shaped PCF SPR sensor for temperature sensing, via the finite element method-based COMSOL Multiphysics simulation software. In the proposed PCF configuration, the sensor consists of two different-sized air holes and a gold layer. Between 10°C and 60°C, pure ethanol and an ethanol-chloroform mixture are selected to be used as analytes and their temperature sensitivities are compared. The effect of sensor parameters on sensor sensitivity is studied, and the optimum value is set for each parameter. The maximum sensitivity is calculated as 2008 pm/°C for the pure ethanol, while it has reached 7750 pm/°C for the ethanol-chloroform mixture, showing that chloroform improves the performance. The sensor proposed in this study has a higher temperature sensitivity compared to other studies and therefore has significant potential for applications requiring precise measurement.

Keywords: Surface plasmon resonance (SPR); Finite element method (FEM); Fiber optic sensors; Photonic crystal fiber (PCF); Temperature sensor.

Öz

Bu sayısal çalışma, sonlu elemanlar yöntemi tabanlı COMSOL Multiphysics simülasyon yazılımıyla sıcaklık algılama için optik fiber D-şekilli PCF SPR sensörünün bir incelemesini sunmaktadır. Önerilen PCF konfigürasyonunda sensör, iki farklı boyutta hava boşlukları ve bir altın katmandan oluşmaktadır. 10°C ile 60°C arasında, analit olarak kullanılmak üzere saf etanol ve etanol-kloroform karışımı seçilmiş ve sıcaklık duyarlılıkları karşılaştırılmıştır. Sensör parametrelerinin sensör hassasiyeti üzerindeki etkisi incelenmiş ve her parametre için optimum değer belirlenmiştir. Maksimum hassasiyet saf etanol için 2008 pm/°C olarak hesaplanırken, etanol-kloroform karışımı için 7750 pm/°C değerine ulaşmıştır, bu da kloroformun performansı artırdığını göstermektedir. Bu çalışmada önerilen sensör, diğer çalışmalara kıyasen daha yüksek sıcaklık hassasiyetine sahip olduğundan hassas ölçüm gerektiren uygulamalar için önemli bir potansiyele sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Yüzey plazmon rezonans (SPR); Sonlu elemanlar yöntemi (FEM); Fiber optik sensörler; Fotonik kristal fiber (PCF); Sıcaklık sensörü.

1. Introduction

Surface plasmon resonance (SPR) is an optical phenomenon that is associated with the massive release of electrons called plasmons that take place at the boundary between a dielectric material and a metal (Erdogan & Dogan, 2023). SPR is commonly preferred sensing applications such as chemical (Moznuzzaman et al., 2020), physical (Chaudhary et al., 2022), and biochemical (Chaudhary et al., 2022; Liu & Peng, 2020) due to its advantages of the ability to be extremely sensitive to the little alterations in the refractive index (RI) of the surrounding environment. SPR-based sensors have been widely employed for many different purposes such as RI sensing (Dogan & Erdogan, 2023; Dogan et al., 2023), food quality detection (Yadav et al., 2020; Zhou et al., 2019), pressure (Zhao et al., 2019), temperature measurement (Chao et al., 2023; Zhao et al., 2019), biochemical (Kumar et al., 2022), and gas detection

(Kumar et al., 2022; Liu et al., 2021). Optical fiber SPR sensors provide some advantages, such as easy integration and fabrication, remote sensing capabilities, compact size, and cost-effective production compared with prism-based ones (Wang et al., 2022). SPR sensors are vital for sensing applications and there are studies on different structures such as V-shaped (Abdelghaffar et al., 2023), D-shaped (Dogan et al., 2023; Erdogan & Dogan, 2023; Gangwar & Singh, 2017), tapered fiber (D. Wang et al., 2021), and U-bend (Xie et al., 2021). In the SPR sensors, metals such as silver, gold, nickel, and copper have been used as highly sensitive plasmonic layers thanks to their have many charge carriers. Moreover, in general, because of resistance to oxidation and chemical stability, silver and gold have been preferred as plasmonic layers (Pandey et al., 2023). Plastic optical fiber, photonic crystal fiber (PCF), multi-mode fiber, and single-mode fiber are different fiber optics types and these are used in

different SPR sensor applications. Compared to conventional optical fibers and other types of sensors, PCF sensors offer some important advantages, such as enhanced light-guiding properties, design flexibility, high sensitivity, large evanescent field, and compact size (Abdelghaffar et al., 2023; Ramola et al., 2021). PCF air holes can be produced through the stack-and-draw method (Amouzad Mahdiraji et al., 2014). D-shaped fibers have significant advantages, like being easy to manufacture via side polishing technique (Chen et al., 2016) and achieving significant evanescent field effects (An et al., 2017). By chemical vapor deposition (CVD) or sputtering technology, the gold layer can be deposited on the surface of a D-shaped PCF (Abbas & Mahdi, 2023; Zhou et al., 2014). In PCF, the air holes confine the light to a specific area and provide an effective coupling between surface plasmon polaritons (SPP) and core modes. In this study, the main motivation is to integrate the advantages of the PCF structure and D-shaped fiber.

In this work, a D-shaped SPR PCF temperature sensor with a gold layer is investigated by finite element method (FEM) based COMSOL Multiphysics. To examine the performance of the proposed sensor, the electric field intensity distribution, and the confinement loss have been studied with the effect of the diameter of the air holes, gold thickness, and polishing depth on sensitivity. The proposed D-shaped SPR-PCF sensor shows finely temperature sensitivity and linearity.

2. Design and Theoretical Background

In this study, a D-shaped PCF SPR sensor has been designed for temperature sensing. The sensitivity of the sensor depends on four parameters: d1-factor ($d1/\Lambda$), d2-factor ($d2/d1$), h-factor ($h/d1$), and Au_th. Hole-to-hole spacing (Λ) is fixed at 4 μm . The diameters of large and small air holes are mentioned as d1 and d2, respectively. PCF sensor consists of air holes. It used air holes in this D-shaped PCF SPR sensor structure to achieve greater light confinement in the core region. Figure 1 illustrates a 2D cross-sectional of the designed SPR sensor using D-shaped PCF. Sensitivity performance can be further improved by optimizing sensor parameters as described in Section 3.

FEM-based COMSOL Multiphysics software is employed for the numerical examination to investigate the characteristics of the propagation of light. In FEM numerical analysis, physics-controlled mesh elements are employed to discretize the entire geometry and boundaries of the PCF structure.

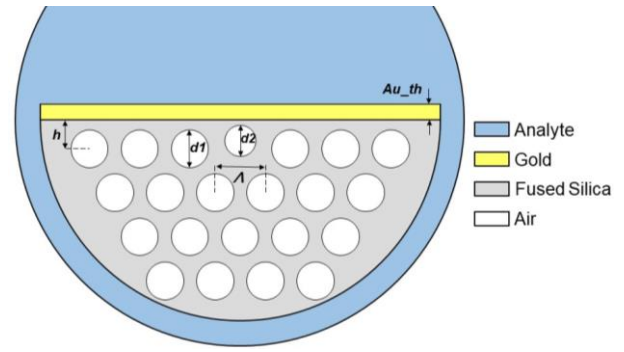


Figure 1. Proposed D-shaped SPR-PCF 2D view

The software's mode analysis is utilized to investigate and figure out the effective mode index for the pertinent modes. SPP waves emerge when the phase-matching condition is satisfied upon the interaction of polarized light with a metal-dielectric layer. Eq. 1 illustrates this matching condition (Nayak & Jha, 2017):

$$k_{SP} \approx \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Where k , c , ω , ϵ_m , and ϵ_s are phase, the light's speed, angular frequency, metal's dielectric constant, and the dielectric medium's constant, respectively. The Sellmeier equation is employed, as expressed in Eq. 2, to calculate the RI of silica. (Haque et al., 2018):

$$n_1(\lambda) = \left(1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - b_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - b_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - b_3^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

In the equation, a_1 , a_2 , a_3 , b_1 , b_2 , and b_3 are Sellmeier parameters which 0.6961663, 0.4079426, 0.8974794, 0.0684043 μm , 0.1162414 μm , 9.896161 μm , respectively. Au the layer's dispersion relation is established using the Drude model, and the associated equation is presented in Eq. 3 (Sharma & Gupta, 2007).

$$\begin{aligned} \epsilon_m(\lambda) &= \epsilon_{mr} + i \epsilon_{mi}; \\ &= 1 - \left(\frac{\lambda^2 \lambda_c}{\lambda_p^2 (\lambda_c + i\lambda)} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Here, the values of λ_p and λ_c for gold (Sharma & Gupta, 2007) are 0.16826 μm and 8.9342 μm , respectively. For the mixture of ethanol/ chloroform, Eq. 4 illustrates the correlation between temperature and RI (Xu et al., 2008; Zhang et al., 2021).

$$n_T = x\% \left[n_{\text{ethanol}_{T=20^\circ\text{C}}} + \frac{dn_{\text{ethanol}}}{dT} (T - 20) \right] + (100 - x)\% \left[n_{\text{chloroform}_{T=20^\circ\text{C}}} + \frac{dn_{\text{chloroform}}}{dT} (T - 20) \right] \quad (4)$$

In this equation, x stands for the rate of the ethanol/chloroform. In the SPR sensors, confinement loss is mostly used to interpret the characteristics of sensors. A lot of the energy in the core domain of the fiber to the metal surface is connected, and the core region's energy decreases. This optical phenomenon can be calculated using the Eq. 5 (Yang et al., 2011).

$$\text{Loss} = \frac{40\pi \text{Im}(n_{\text{eff}})}{\ln(10) \lambda} 10^4 \approx 8.686 \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(n_{\text{eff}}) 10^4 \text{ [db/cm]} \quad (5)$$

In this equation, λ shows the wavelength (μm), and $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ denotes the mode index's imaginary part dependent on core-guided modes. Additionally, a crucial parameter under consideration is the change in resonance wavelength (λ_{res}) associated with temperature variations (ΔT). The primary emphasis of this investigation is on sensitivity (S) defined by Eq. 6:

$$S = \frac{\Delta \lambda_{\text{res}}}{\Delta T} \quad (6)$$

3. Results and Discussions

In this numerical study, a fiber optic D-shaped PCF SPR sensor structure is created for temperature sensing and numerically examined in the FEM. In the proposed sensor, there are four parameters as d1-factor, d2-factor, h-factor, and Au_{th} that are swept in the range of 0.5-0.8, 0.35-0.50, 0.6-0.9, and 45-65 nm, respectively. These

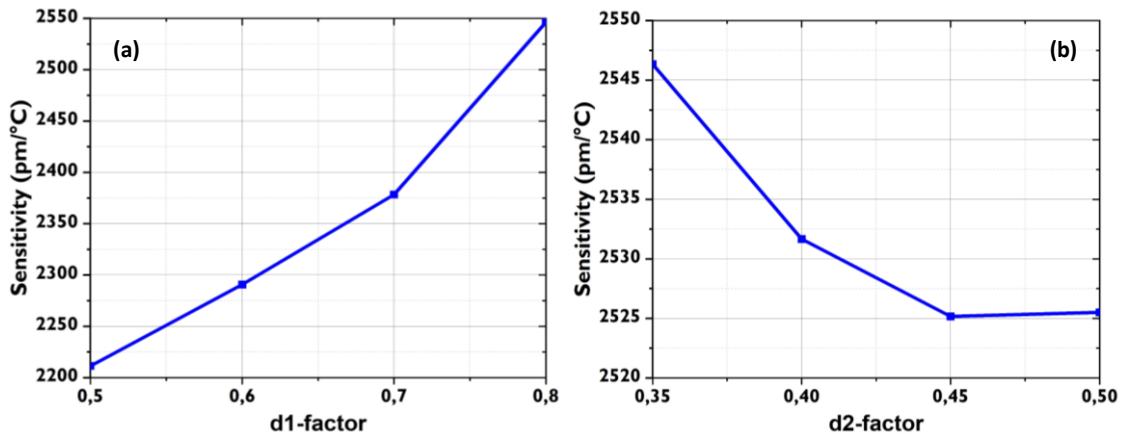


Figure 3. Sensitivity for d1 factor and d2 factor in the different ranges.

values are determined considering the physical limitations of the PCF sensor structure and the range where surface plasmon appear. Figure 2 shows the relation between the change in wavelength and confinement loss with the real effective RI of core and SPP modes and the e-field distribution of these modes for the mixture of ethanol and chloroform at 60 °C. For this sensor to provide maximum sensitivity, it is essential to optimize the parameters. The refractive indices corresponding to 30°C and 60°C analytes are calculated from Eq. 4.

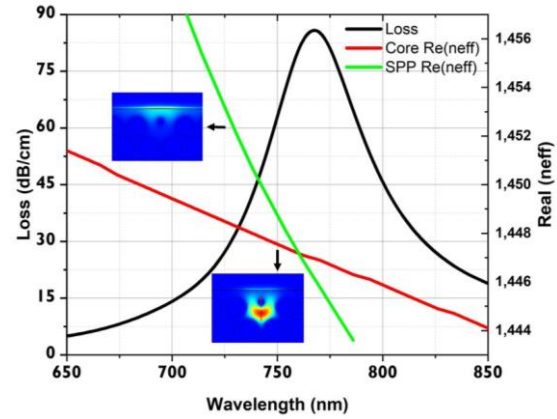


Figure 2. Confinement loss and the real effective refractive indices of the SPP and Core modes in a mixture of ethanol and chloroform at 60 °C vs. wavelength, and electric field distribution for both modes

In the optimization process, one input is swept while others are kept constant, which is reiterated for each parameter. As shown in Figure 3a, the d1-factor is swept between 0.5 and 0.8 with 0.1 increments, and the sensor sensitivity is observed to get higher as the d1-factor increases. The maximum sensitivity has reached 2546.33 pm/°C at 0.8 d1-factor. Figure 3b depicts the d2-factor, which is swept between 0.35 and 0.50 with 0.05 increments, and the sensitivity gets slightly lower with the increasing d2-factor. The maximum sensitivity is 2546.33 pm/°C when the d2-factor is 0.35.

The h-factor is varied between 0.6 and 0.9 with 0.1 increments, and the sensitivity tends to go up as the h-factor increases and reaches the highest point at h-factor 0.9 with a value of 2962.66 pm/°C, as seen in Figure 4. As can be comprehended from the figure, the distance between the metal layer and the fiber core has a dramatic effect on the sensitivity.

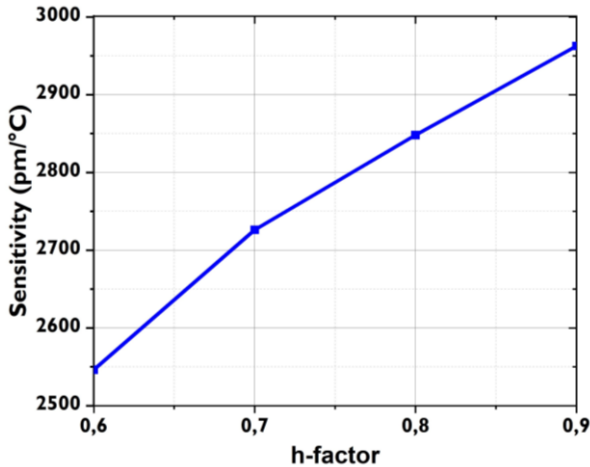


Figure 4. Sensitivity for h-factor in the different ranges.

After optimizing the d1-factor, d2-factor, and h-factor, the Au_th parameter is swept from 45 nm to 65 nm. Table 1 shows that the peak sensitivity of 3000.34 pm/°C is reached at 55 nm Au_th. It is observed that the metallic layer thickness influences the coupling between the core and surface plasmonic modes. As a result, the optimum values of d1-factor, d2-factor, h-factor, and Au_th parameters in the sensor structure are 0.8, 0.35, 0.9, and 55 nm, respectively.

Table 1. Sensitivity corresponding to Au_th of 45, 55, and 65 nm

Au_th (nm)	h-factor	d2-factor	d1-factor	Sensitivity (pm/°C)
45	0.9	0.35	0.8	2962.66
55	0.9	0.35	0.8	3000.34
65	0.9	0.35	0.8	2922.5

The confinement loss has been calculated for the mixture of ethanol and chloroform at various degrees, as seen in Figure 5. It is understood that both the confinement loss and the resonant wavelength decrease as the temperature increases. Likewise, the confinement loss for pure ethanol at various degrees has been calculated, as seen in Figure 6. It is seen that the confinement loss and the resonant wavelength again decrease with increasing temperature. However, the change in the resonance wavelength is much smaller for given temperature changes when compared to the ethanol chloroform mixture analyte, leading to lower sensitivity.

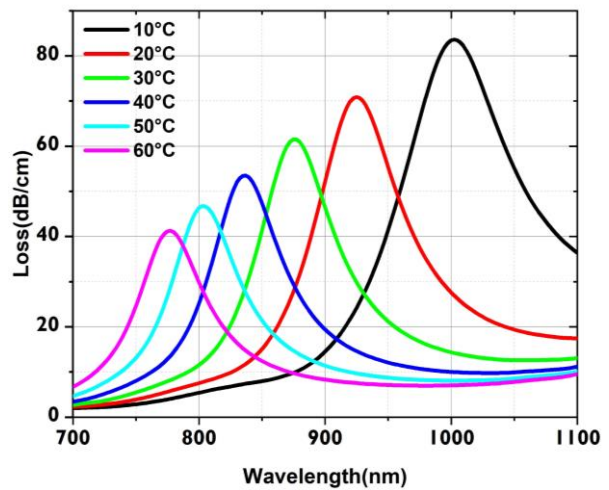


Figure 5. Confinement loss vs resonance wavelength for a mixture of ethanol and chloroform at various degrees

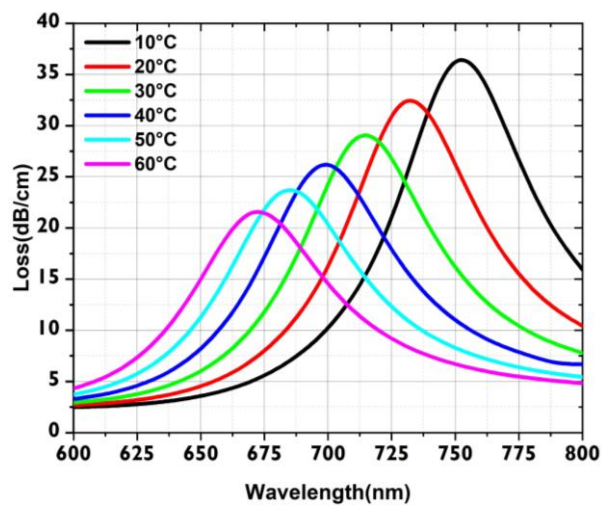


Figure 6. Confinement loss vs resonance wavelength for pure ethanol at various degrees

Figure 7 depicts the correlation between temperature and resonance wavelength for pure ethanol and a mixture of ethanol/chloroform between 10°C and 60°C. For both analytes, the resonance wavelength decreases with increasing temperature between points 1-6. For the mixture of ethanol and chloroform, temperature sensor sensitivity at S₁₋₂, S₂₋₃, S₃₋₄, S₄₋₅, and S₅₋₆ are 7750 pm/°C, 5000 pm/°C, 3850m/°C, 3350 pm/°C, 2580 pm/°C, respectively. For S₂₋₃, ΔT is 10 °C and Δλ_{res} is 50 nm, which yields a sensitivity of 5000 pm/°C. The maximum temperature sensitivity has been attained as 7750 pm/°C between 10 and 20 °C. In addition, for pure ethanol, temperature sensitivity at S₁₋₂, S₂₋₃, S₃₋₄, S₄₋₅, and S₅₋₆ are 2008 pm/°C, 1747 pm/°C, 1500 pm/°C, 1445 pm/°C, 1290 pm/°C, respectively. The maximum temperature sensitivity is obtained as 2008 pm/°C between 10 and 20 °C. Adding chloroform to the ethanol solution significantly increases the sensitivity by shifting the resonance wavelength from the region to the near-infrared region.

Table 2: Maximum sensitivity comparison

Sensor Type	Analyte	Temperature [°C]	Max. Sensitivity [pm/°C]	Refs.
Trapezoidal- Shaped SPR-PCF	Ethanol & Chloroform	10-60	5200	(Chao et al., 2023)
PCF SPR	Magnetic fluids	20-80	1410	(Gu et al., 2022)
PCF SPR	PDMS	5-45	3757	(Gao et al., 2023)
CTF-SPR	Ethanol	20-50	3200	(Q. Wang et al., 2021)
Hexagonal PCF	Sea water	30-60	5000	(Abdullah et al., 2020)
D-shaped PCF-SPR	PDMS	25-55	229	(Mo et al., 2021)
D-shaped PCF-SPR	Ethanol & Chloroform Pure ethanol	10-60	7750 2008	Proposed

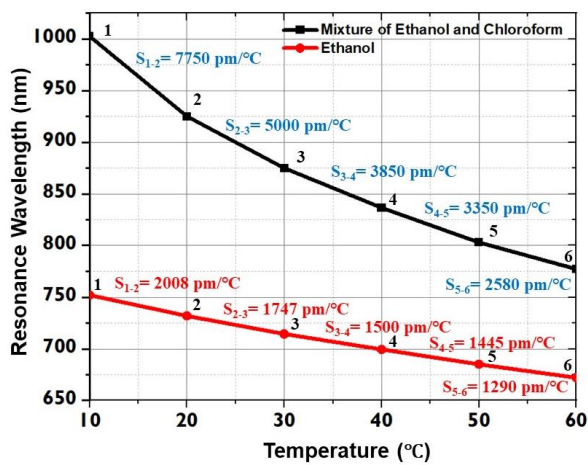


Figure 7. The correlation between sensitivity and resonance wavelength for the two analytes in the temperature range of 10 °C to 60 °C.

Table 2 demonstrates the maximum sensitivity comparison with other works in the literature. The proposed D-shaped PCF-SPR sensor using optical fiber has attained superior sensitivity in temperature measurement.

4. Conclusions

In this work, an optical fiber D-shaped PCF SPR sensor is proposed as a temperature sensor and numerically examined via the FEM-based COMSOL Multiphysics software. The sensor performance has been analyzed for ethanol and an ethanol-chloroform mixture in the temperature range of 10 °C to 60 °C. Four sensor parameters are optimized to reach the highest temperature sensitivity, and the best combination has been found as 0.8, 0.35, 0.9, and 55 nm representing d1-factor, d2-factor, h-factor, and Au_{th}, respectively. The trend in confinement loss and resonance wavelength have been investigated in reference to temperature. The maximum sensor sensitivity has been acquired as 7750

pm/°C in the range of 10 °C-20 °C for the mixture of ethanol and chloroform, while it is 2008 pm/°C for the pure ethanol at the same temperatures. The proposed sensor offers significantly higher sensitivity compared to previous works, which makes it promising for future works.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author 1: Research, Analysis, Writing, Figures, Data, Review and Editing.

Author 2: Research, Analysis, Writing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Acknowledgement

This work has been supported by the Scientific Research Projects Coordination Unit of the Sivas University of Science and Technology. Project Number: 2022-GENL-Eng-0001

5. References

- Abbas, H. K., & Mahdi, Z. F. J. R. i. O. (2023). Fabricate a highly sensitive surface plasmon resonance optical fiber sensor based on a D-shape fiber coated with gold (Au) nano-layer. *12*, 100497. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100497>
- Abdelghaffar, M., Gamal, Y., El-Khoribi, R. A., Soliman, W., Badr, Y., Hameed, M. F. O., & Obayya, S. (2023). Highly sensitive V-shaped SPR PCF biosensor for

- cancer detection. *Optical Quantum Electronics*, 55(5), 472.
<https://doi.org/10.1007/s11082-023-04740-w>
- Abdullah, H., Islam, M. R., Ahmed, K., Malka, D., Nguyen, T. K., Hossain, M. N., . . . Dhasarathan, V. (2020). Theoretical analysis of highly temperature-sensitive fem based optical sensor in the infrared range. *Optik*, 205, 164060.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164060>
- Amouzad Mahdiraji, G., Chow, D. M., Sandoghchi, S., Amirkhan, F., Dermosesian, E., Yeo, K. S., . . . Optics, I. (2014). Challenges and solutions in fabrication of silica-based photonic crystal fibers: an experimental study. 33(1-2), 85-104.
<https://doi.org/10.1080/01468030.2013.879680>
- An, G., Li, S., Wang, H., & Zhang, X. (2017). Metal oxide-graphene-based quasi-D-shaped optical fiber plasmonic biosensor. *IEEE Photonics Journal*, 9(4), 1-9.
<https://doi.org/10.1109/JPHOT.2017.2722543>
- Chao, C.-T. C., Chen, S.-H., Huang, H. J., Kooh, M. R. R., Lim, C. M., Thotagamuge, R., . . . Chau, Y.-F. C. (2023). Improving Temperature-Sensing Performance of Photonic Crystal Fiber via External Metal-Coated Trapezoidal-Shaped Surface. *Crystals*, 13(5), 813.
<https://doi.org/10.3390/cryst13050813>
- Chaudhary, V. S., Kumar, D., Pandey, B. P., & Kumar, S. (2022). Advances in photonic crystal fiber-based sensor for detection of physical and biochemical parameters-a review. *IEEE Sensors Journal*.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3222969>
- Chen, Y., Xie, Q., Li, X., Zhou, H., Hong, X., & Geng, Y. (2016). Experimental realization of D-shaped photonic crystal fiber SPR sensor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(2), 025101.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/2/025101>
- Dogan, Y., & Erdogan, I. (2023). Highly sensitive MoS₂/graphene based D-shaped optical fiber SPR refractive index sensor with Ag/Au grated structure. *Optical Quantum Electronics*, 55(12), 1-12.
<https://doi.org/10.1007/s11082-023-05315-5>
- Dogan, Y., Katirci, R., Erdogan, İ., & Yartasi, E. (2023). Artificial neural network based optimization for Ag grated D-shaped optical fiber surface plasmon resonance refractive index sensor. *Optics Communications*, 534, 129332.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2023.129332>
- Erdogan, İ., & Dogan, Y. (2023). Au-TiO₂-Graphene Grated Highly Sensitive D-Shaped SPR Refractive Index Sensor. *Plasmonics*, 1-8.
<https://doi.org/10.1007/s11468-023-01847-4>
- Gangwar, R. K., & Singh, V. K. (2017). Highly sensitive surface plasmon resonance based D-shaped photonic crystal fiber refractive index sensor. *Plasmonics*, 12, 1367-1372.
<https://doi.org/10.1007/s11468-016-0395-y>
- Gao, S., Wei, K., Yang, H., Tang, Y., Yi, Z., Tang, C., . . . Wu, P. (2023). Design of surface plasmon resonance-based D-type double open-loop channels PCF for temperature sensing. *Sensors*, 23(17), 7569.
<https://doi.org/10.3390/s23177569>
- Gu, S., Sun, W., Li, M., Li, Z., Nan, X., Feng, Z., & Deng, M. (2022). Simultaneous measurement of magnetic field and temperature based on photonic crystal fiber plasmonic sensor with dual-polarized modes. *Optik*, 259, 169030.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169030>
- Haque, E., Hossain, M. A., Ahmed, F., & Namihira, Y. (2018). Surface plasmon resonance sensor based on modified S D S-shaped photonic crystal fiber for wider range of refractive index detection. *EEE Sensors Journal*, 18(20), 8287-8293.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2865514>
- Kumar, V., Raghuvanshi, S. K., & Kumar, S. (2022). Recent advances in carbon nanomaterials based spr sensor for biomolecules and gas detection-A review. *IEEE Sensors Journal*.
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3191042>
- Liu, W., Shi, Y., Yi, Z., Liu, C., Wang, F., Li, X., . . . Chu, P. K. (2021). Surface plasmon resonance chemical sensor composed of a microstructured optical fiber for the detection of an ultra-wide refractive index range and gas-liquid pollutants. *Optics Express*, 29(25), 40734-40747.
<https://doi.org/10.1364/OE.444323>
- Liu, Y., & Peng, W. (2020). Fiber-optic surface plasmon resonance sensors and biochemical applications: a review. *Journal of Lightwave Technology*, 39(12), 3781-3791.
<https://doi.org/10.1109/JLT.2020.3045068>
- Mo, X., Lv, J., Liu, Q., Jiang, X., & Si, G. (2021). A magnetic field SPR sensor based on temperature self-reference. *Sensors*, 21(18), 6130.
<https://doi.org/10.3390/s21186130>

- Moazzuzaman, M., Islam, M. R., Hossain, M. B., & Mehedi, I. M. (2020). Modeling of highly improved SPR sensor for formalin detection. *Results in Physics*, 16, 102874.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102874>
- Nayak, J. K., & Jha, R. (2017). Numerical simulation on the performance analysis of a graphene-coated optical fiber plasmonic sensor at anti-crossing. *Applied Optics*, 56(12), 3510-3517.
<https://doi.org/10.1364/AO.56.003510>
- Pandey, P. S., Raghuvanshi, S. K., Singh, R., & Kumar, S. (2023). Surface plasmon resonance biosensor chip for human blood groups identification assisted with silver-chromium-hafnium oxide. *Magnetochemistry*, 9(1), 21.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010021>
- Ramola, A., Marwaha, A., & Singh, S. (2021). Design and investigation of a dedicated PCF SPR biosensor for CANCER exposure employing external sensing. *Applied Physics A*, 127(9), 643.
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04785-2>
- Sharma, A. K., & Gupta, B. (2007). Influence of dopants on the performance of a fiber optic surface plasmon resonance sensor. *Optics Communications*, 274(2), 320-326.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2007.02.030>
- Wang, D., Li, W., Zhang, Q., Liang, B., Peng, Z., Xu, J., . . . Li, J. (2021). High-performance tapered fiber surface plasmon resonance sensor based on the graphene/Ag/TiO₂ layer. *Plasmonics*, 16(6), 2291-2303.
<https://doi.org/10.1007/s11468-021-01483-w>
- Wang, Q., Zhang, X., Yan, X., Wang, F., & Cheng, T. (2021). Design of a surface plasmon resonance temperature sensor with multi-wavebands based on conjoined-tubular anti-resonance fiber. *Photonics*,
<https://doi.org/10.3390/photonics8060231>
- Wang, Z., Zhang, W., Liu, X., Li, M., Lang, X., Singh, R., . . . Kumar, S. (2022). Novel optical fiber-based structures for plasmonics sensors. *Biosensors*, 12(11), 1016.
<https://doi.org/10.3390/bios12111016>
- Xie, T., He, Y., Yang, Y., Zhang, H., & Xu, Y. (2021). Highly sensitive surface plasmon resonance sensor based on graphene-coated U-shaped fiber. *Plasmonics*, 16, 205-213.
<https://doi.org/10.1007/s11468-020-01264-x>
- Xu, Y., Chen, X., & Zhu, Y. (2008). High sensitive temperature sensor using a liquid-core optical fiber with small refractive index difference between core and cladding materials. *Sensors*, 8(3), 1872-1878.
<https://doi.org/10.3390/s8031872>
- Yadav, M. K., Kumar, P., & Verma, R. (2020). Detection of adulteration in pure honey utilizing Ag-graphene oxide coated fiber optic SPR probes. *Food chemistry*, 332, 127346.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127346>
- Yang, K.-Y., Chau, Y.-F., Huang, Y.-W., Yeh, H.-Y., & Ping Tsai, D. (2011). Design of high birefringence and low confinement loss photonic crystal fibers with five rings hexagonal and octagonal symmetry air-holes in fiber cladding. *Journal of Applied Physics*, 109(9).
<https://doi.org/10.1063/1.3583560>
- Zhang, Y., Chen, H., Wang, M., Liu, Y., Fan, X., Chen, Q., & Wu, B. (2021). Simultaneous measurement of refractive index and temperature of seawater based on surface plasmon resonance in a dual D-type photonic crystal fiber. *Materials Research Express*, 8(8), 085201.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac1ae7>
- Zhao, Y., Wu, Q.-l., & Zhang, Y.-n. (2019). Simultaneous measurement of salinity, temperature and pressure in seawater using optical fiber SPR sensor. *Measurement*, 148, 106792.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.07.020>
- Zhou, J., Qi, Q., Wang, C., Qian, Y., Liu, G., Wang, Y., & Fu, L. (2019). Surface plasmon resonance (SPR) biosensors for food allergen detection in food matrices. *Biosensors Bioelectronics*, 142, 111449.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111449>
- Zhou, W., Mandia, D. J., Griffiths, M. B., Barry, S. T., & Albert, J. J. T. J. o. P. C. C. (2014). Effective permittivity of ultrathin chemical vapor deposited gold films on optical fibers at infrared wavelengths. *118(1)*, 670-678.
<https://doi.org/10.1021/jp410937f>



A Study on the Effect of Addition Li, Na, and K on the Radiation Shielding Capabilities of B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃ Glass Structure

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 28.12.2023

Kabul/Accepted: 20.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Li, Na ve K İlavesinin B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃ Cam Yapısının Radyasyondan Korunma Yetenekleri Üzerindeki Etkisinin Değerlendirilmesi

Hatice YILMAZ ALAN

Institute of Nuclear Sciences, Ankara University, 06830, Ankara, Turkey.

© Ayfon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

The radiation shielding qualities of the B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-M₂O/MF (M= Li, Na, and K) glass samples doped with Er₂O₃ were investigated in this research. The Phy-X/PSD software was simulated to evaluate the attenuation factors of glass systems at various energy regions. The results show that the addition of LiF instead of Li₂O, Na₂O, K₂O, NaF, or KF to the base glass system (B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃) leads to an increase in the density of the glass and an increase in the linear attenuation coefficient. Also, it is seen that for the E4 sample (B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃-LiF), a decrease in half value layers and tenth value layers in high energy region 10-15 MeV.

Anahtar Kelimeler: Glass; Phy-X/PSD; Gamma Radiation; Shielding Parameters.

Öz

Bu çalışmada, Er₂O₃ katkılı B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-M₂O/MF (M=Li, Na ve K) cam örneklerinin radyasyondan korunma kabiliyetleri araştırıldı. Cam sistemlerinin çeşitli enerji bölgelerindeki radyasyon-zayıflatma faktörlerini değerlendirmek için Phy-X/PSD yazılımı kullanıldı. Sonuçlar, temel cam sisteminde (B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃), Li₂O, Na₂O, K₂O, NaF veya KF yerine LiF eklenmesinin ana cam yoğunluğunda bir artışa ve lineer zayıflatma katsayısı değerlerinde bir artışa yol açtığını göstermektedir. Ayrıca E4 numunesi (B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃-LiF) için yüksek enerji bölgesinde yani 10-15 MeV enerjilerde yarı değer katmanı kalınlığı ve ondabir katman kalınlığı değerlerinde azalma olduğu görülmektedir.

Keywords: Cam; Phy-X/PSD; Gama Radyasyonu; Zırhlama Parametreleri.

1. Introduction

The radiation technology properly serves diverse fields such as industry, nuclear facilities, and hospitals (for diagnostic and radiotherapy). At this stage, it is very critical to protect the population from the hazardous effects of radiation. For this reason, studies on protection parameters and protection materials in radiation applications are important. The studies on radiation attenuation properties of various compounds, alloys, glasses, polymers, and other materials are a primary goal to determine the potential of the shielding materials. Lead is one of the most known absorber materials used for radiation shields owing to its high density and high atomic number (Mokhtari *et al.* 2021). Lead is a highly toxic and heavy material. Because of this, the lead can give rise to major long-term destruction as a result of not being taken care of carefully. For this reason, research is these days focused on finding effective substitutes. Concretes are widely used for gamma-ray and neutron

shielding thanks to their high durability, easily modifiable, structural properties, and very low cost, merely concretes have disadvantages such as non-transparency, high sensitivity to moisture, and immobility. The other material, alloys is also used as shielding materials that form a mixture of elements and metals (Al-Hadeethi and Sayyed 2020a).

In recent years, various studies have been performed to adjust the shielding efficiency of glass compounds against to ionizing radiation. Glasses are another alternative to standard protective materials thanks to their optical, chemical, physical, and thermal properties, and can be easily produced. Glass-based materials are an important type of radiation shield in medical and nuclear fields and many other applications. Adding several kinds of oxide substances can improve the performance of the glass structures against radiation. Nowadays, glasses encapsulating metal oxides such as bismuth or zinc are in

prospect as shielding material. Glasses have desirable shielding features such as optical transparency, chemical, mechanical, and structural capabilities, absorption characteristics, thermal stability, manufacturing simplicity, an easily modifiable structure, low melting point, and addition to different materials. Different types of additives can be added to the glasses at different ratios depending on the purpose of the improvement. For example, the addition of barium, bismuth, or tungsten to borate glasses, raises radiation protection capabilities. For instance, doping zinc oxide to the borate glass enhances thermal stability (Yilmaz *et al.* 2023). On the other part, phosphate-based glasses are a critical material because of their typical features such as low melting temperatures, and thermal expansion coefficients (Agar *et al.* 2019, Metwalli *et al.* 2004).

Tellurite-based glasses have good physical properties, such as low phonon energy and low melting temperature, as compared to other glass (Effendy *et al.* 2021). The rigidity and optical characteristics of glass structure should be unaffected by irradiation (Abou Hussein *et al.* 2021). The chemical properties of additive oxide are also important parameters for the glass formation and structure. Boron trioxide has good thermal shock resistance metals (Abou Hussein *et al.* 2021). Additionally, Li₂O can be added to glass samples to increase mechanical stability (Lakshminarayana *et al.* 2017). To obtain higher shielding capacity by increasing the total density glass modifiers add the heavy metals oxides (HMOs) such as Bi₂O₃ and PbO to the glass structure (Almuqrin *et al.* 2021).

Heavy metal oxides (HMOs) are often added to glass compositions to improve the radiation shielding properties of glass structures. HMOs are high-density metal oxides. The HMOs can greatly increase the density of the glass matrix, and that is usually associated with better shielding performance. By force of its high density and high attenuation capabilities, Bi₂O₃ is frequently used as a HMO. Due to radiation shielding properties, Bi₂O₃ is also often used as a substitute for lead. Depending on the compound of the glass matrix, Bi₂O₃ can act as a glass modifier or a glass former. ZnO is also an important compound used to lower melting points (replacing PbO) when forming oxide glass.

Doping heavy elements such as tantalum, barium, lead, bismuth, or tungsten to borate glasses, increases the glass samples' radiation protection capabilities. Besides, adding aluminum oxide or calcium oxide can improve chemical

abilities (Sayyed 2023, Susoy 2020, Tekin *et al.* 2019, Yilmaz *et al.* 2023, Zaid *et al.* 2012). Adding heavy metal oxides to the glass system increases the effective atomic number value. On the other part, heavy metal fluoride-based glasses (HMF) have a strong upconversion luminescence thanks to low phonon energy and non-radiative loss infrared transmission (El-Denglawey *et al.* 2021). Development of modern technology and the health sector, radiation applications are becoming more prominent day by day, and radiation protection studies are gaining importance. The effective atomic number (Z_{eff}) is one of the most critical parameters during the radiation interaction with different types material. Besides Z_{eff} , mean free path (MFP), half value layer (HVL), linear attenuation coefficient (LAC), mass attenuation coefficient (MAC), etc. are the other important parameters for the shielding process. In addition to experimental studies, some calculation programs are used to carry out preliminary studies of applications at all times or high doses (Geant4, Fluka, Monte Carlo, etc...). It is also used in different codes such as SRIM, ESTAR, PAGEX, WinXCOM, ZEXTRA, and Phy-X/PSD to calculate radiation attenuation parameters. Sakar *et al.* (2020) developed a new software that can compute many attenuation parameters named Phy-X/PSD. This software can estimate parameters such as linear attenuation coefficient (LAC), mass attenuation coefficient (MAC), effective conductivity (C_{eff}), electron density (N_{eff}), half-value layer (HVL), tenth value layer (TVL), mean free path (MFP), effective atomic number (Z_{eff}), energy absorption, buildup factors (EABF) and, exposure buildup factors (EBF) and also the fast neutron removal cross-section (FNRCs) (Ozpolat *et al.*, 2020, URL 1).

The Phy-X/PSD software can run data in the continuous energy region (1keV-100GeV). The compounds of the selected materials can be identified in Phy-X/PSD software in wt% or mol%. The densities of the materials are entered into the program as input. This Phy-X/PSD software is stored at <https://phy-x.net/> (URL1). Singh *et al.* (2014) utilized the radiation shielding abilities of silicate and borate glass structures including HMOs for neutron and gamma rays. Almuqrin *et al.* (2021) estimated the gamma ray attenuation and radiation shielding parameters of the Li₂O-K₂O-B₂O₃-PbO glass system. The effect of PbF₂ (lead-fluoride-based) based glasses was studied by El-Denglawey *et al.* (2021). Katubi *et al.* (2022) investigated to shielding capabilities of the B₂O₃-Li₂O-Na₂O-ZnO glass system. Karpuz mentioned the changes observed with the addition of different amounts of B₂O₃ in her study. The results showed that as the

weight fraction of boron oxide added to glass structures increased, the shielding ability also increased (Karpuz 2023). Akkurt and Malidarre (2022) calculated the structural, physical, and mechanical capabilities of marble concrete with Phy-X/PSD codes. The shielding performances of the CaF₂-BaO-P₂O₅ glass structure were evaluated using Phy-X/PSD (Hadeethi and Sayyed 2020). Alan et al. (2023) studied on effects of gadolinium and cerium elements on the tellurite glasses system. Radiation shielding parameters of CoCrFeNiTiAlx alloys were calculated by Arpacı and Aygun (2022) with Phy-X/PSD and EpiXS codes. Şengül measured the linear attenuation coefficients of two different polymer biomaterials both with the help of the GAMOS program and experimentally and compared the results with the XCOM database values (Şengül 2023). Yılmaz et al. (2020) examined the structures of erbium oxide and cerium oxide-doped borosilicate glasses. As a result, they reported that Er₂O₃ doped samples in borosilicate glass structures gave better results than CeO₂ doped samples (Yılmaz et al. 2020). The radiation shielding parameters of silicate-based bioactive glass powders containing erbium(III) and terbium(III) were examined by Deliormanlı et al. (2021).

The importance of Er₂O₃ contribution in glass structures containing Si/Cd/Li/Gd was investigated by Al-Buriahı et al. (2021). Lakshminarayana et al. (2023) examined the optical, structural, and thermal characteristics of B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-M₂O/MF (M is equal to the Na, K, and Li) glass samples doped with Er. The radiation shielding abilities of Ni-based alloys were examined by Aygun and Aygun (2023). Khattari and Al-Buriahı (2022) were studied on barium zinc aluminoborosilicate. AlMisned et al. (2023) studied boron oxide and bismuth oxide substitution in bismuth-boro-zinc glasses. Rammah et al examined the ZnO doping on TeO₂-Li₂O-ZnO glass structures using MCNP5 simulations. They emphasized that the addition of ZnO improved the shielding properties and that samples containing high concentration ZnO decreased the ten value layer and mean free path parameters as gamma shielding parameters and increased the linear attenuation coefficient parameter (Rammah *et al.* 2020). The mechanical features and shielding abilities of TeO₂-PbF₂ glasses were calculated by Rammah et al. (2021). Oruncak discussed the shielding properties of glass structures formed by doping selenium, tellurium, and silver in different proportions. It was reported that adding Ag increased glasses shielding ability (Oruncak 2023). Malidarre et al have discussed the shielding abilities of

fast neutrons by doping hydroxyapatite and Fe₂O₃ (iron oxide) composites. They found that as the Fe₂O₃ ratio increased, fast neutron removal cross section values also increased. Because adding Fe₂O₃ increased the density (Malidarre *et al.* 2021).

In this study, six (E1-E6) different glass samples were studied as synthesized in the cited research (Lakshminarayana *et al.*, 2023). The densities of E1, E2, E3, E4, E5, and E6 glass samples were 3.513 g/cm³, 3.560 g/cm³, 3.576 g/cm³, 3.643 g/cm³, 3.598 g/cm³ and 3.559 g/cm³ (Lakshminarayana *et al.*, 2023).

2. Materyal ve Metot / Materials and Methods

2.1 2.1 The Phy-X/PSD online software

The Phy-X/PSD online software was used for the calculation of the attenuation parameters of six different glass samples in this study. Firstly, the composition of the material to be used in the estimating must be defined. The material compositions can be entered into the program such as weight or mole fraction. The user must ensure that the sum of the molar or weight fractions equals 100 or 1, and, where appropriate, the user must normalize them before inputting them into the software. There is no limit to adding compounds or elements in the software. Two energy ranges are pre-defined in the software as 15keV-15MeV and 1keV-100GeV (URL 1). This software is stored at <https://phy-x.net/> (URL 1) and the user must access this web page for the use of this calculation code.

2.2 Theoretical background

When the material is positioned in the way of gamma-ray or X-ray, the beam's intensity attenuates according to Beer Lambert's law in the exponential format as in Equation 1 (Khattari and Al-Buriahı 2022).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t} \quad (1)$$

I₀ is the initial intensity of photons before the attenuation, I is the intensity after the attenuation, t is the thickness of the sample, and the linear attenuation coefficient is shown with μ symbol.

The mass attenuation coefficient (MAC) describes the interaction possibility between gamma photons and a particular medium, and is estimated by the formula as in Equation 2 (Khattari and Al-Buriahı 2022);

$$MAC = \mu_m = \frac{\mu}{\rho} = \frac{1}{\rho t} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2)$$

In other words, the photon mass attenuation coefficient is calculated as follows Equation 3; (Jackson and Hawkes 1981);

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \frac{\mu}{\rho_i} \quad (3)$$

where μ/ρ_i is the mass attenuation coefficient of the i^{th} element present in the medium or material and w_i weight fraction.

The thickness of any given material that reduces 50% of the incident energy has been attenuated is defined as the half value layer (HVL). The ten value layer (TVL) parameter is the required thickness which reduces the radiation intensity by one-tenth. The formulas of HVL and TVL are given respectively, in Equations 4 and 5 (Ozpolat *et al.* 2020);

$$HVL = \frac{\ln(2)}{\mu} = \frac{0.693}{\mu} \quad (4)$$

$$TVL = \frac{\ln(10)}{\mu} = \frac{2.302}{\mu} \quad (5)$$

The average distance between two interactions on a photon's way through the material is known as the mean free path (MFP). The MFP may be determined using the following formula (Ozpolat *et al.* 2020);

$$MFP = \frac{1}{\mu} \quad (6)$$

Z_{eff} is the effective atomic number of the material (Ozpolat *et al.*, 2020);

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\sigma_a}{\sigma_e} \quad (7)$$

In this formula, σ_a is the total atomic cross-sections (in unit cm/g), and σ_e is the total electronic cross-sections (cm/g).

N_{eff} explains the electron density-number of electrons per unit mass and is defined as in Equation 8 (Ozpolat *et al.*, 2020);

$$N_{\text{eff}} = \frac{Z_{\text{eff}} N_A}{M} \sum_i n_i \quad (8)$$

Here, $M = \sum_i A_i n_i$ is the molecular weight of the compound, and N_A is the Avogadro constant.

The technical details about the shielding-attenuation parameters investigated in this research can be obtained from different research (Ekinci *et al.* 2021, Elazaka *et al.* 2021, Issa 2016, Sing *et al.* 2015).

2.3 Investigated glass samples

In this study, six different samples were used density changed from 3.513 g/cm³ to 3.643 g/cm³ for the calculation of radiation parameters via Phy-X/PSD code (Lakshminarayana *et al.*, 2023). These samples contain different amounts of elements B (boron), K (potassium), Li (lithium), Te (tellurium), Zn (zinc), Pb (lead), Na (sodium), O (oxygen), F (fluorine) and Er (erbium). The densities and elemental mass fraction (wt. %) of glass samples are indicated in Table 1. The nominal chemical composition of the evaluated glass matrixes are shared in Table 2.

3. Results and Discussions

Evaluating the shielding capabilities of the B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃ glass matrix by utilizing the Phy-X/PSD program was aimed in this paper. The gamma attenuation parameters of the selected glass group were simulated at different photon energies (0.015 MeV- 15 MeV). Radiation properties of B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃ glass matrix including Li₂O (E1), Na₂O (E2), K₂O (E3), LiF (E4), NaF (E5), and KF (E6) separately were evaluated. Photons gain energy according to the interaction between the incoming photons and the atomic orbit. In this case, either the photon is completely absorbed or it transfers some of its energy and continues on its way (Tekin *et al.* 2022). The results show that replacing Li₂O, Na₂O, K₂O, NaF, or KF with LiF causes an increase in the densities of the main glass matrix. On the other hand, it is observed that an increase in the linear attenuation coefficient values. Additionally, the mass attenuation parameter values for B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-Er₂O₃ glasses increase with LiF content. The half-value layers and tenth-value layers had a decreased trend. The fluctuation in the linear attenuation coefficient (LAC) values of the selected six different glass samples is given as a function of photon energy in Figure 1.

Table 1. Elemental mass fraction (wt.%) and densities of samples (Lakshminarayana *et al.* 2023)

Sample Codes	B	Pb	Te	Zn	Er	Li	Na	K	O	F	Density (g/cm ³)
E1	13.2187	21.4700	13.2220	6.7746	3.4662	1.4384	0	0	36.4727	3.9372	3.513
E2	12.7932	20.7789	12.7963	6.5565	3.3546	0	0.4610	0	35.2987	3.8105	3.560
E3	12.3929	20.1286	12.3958	6.3514	3.2497	0	0	7.5963	34.1940	3.6912	3.576
E4	13.2729	21.5581	13.2761	6.8024	3.4804	0.7222	0	0	34.9577	5.9300	3.643
E5	13.0550	21.2040	13.0581	6.6907	3.4233	0	2.3527	0	34.3835	5.8326	3.598
E6	12.8432	20.8601	12.8463	6.5822	3.3678	0	0	3.9362	33.8259	5.7381	3.559

Table 2. Nominal chemical composition of the synthesized glasses (mol%) (Lakshminarayana *et al.* 2023)

Sample Codes	B ₂ O ₃	PbF ₂	TeO ₂	ZnO	Er ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	LiF	NaF	KF
E1	59.0	10	10	10	1.0	10	0	0	0	0	0
E2	59.0	10	10	10	1.0	0	10	0	0	0	0
E3	59.0	10	10	10	1.0	0	0	10	0	0	0
E4	59.0	10	10	10	1.0	0	0	0	10	0	0
E5	59.0	10	10	10	1.0	0	0	0	0	10	0
E6	59.0	10	10	10	1.0	0	0	0	0	0	10

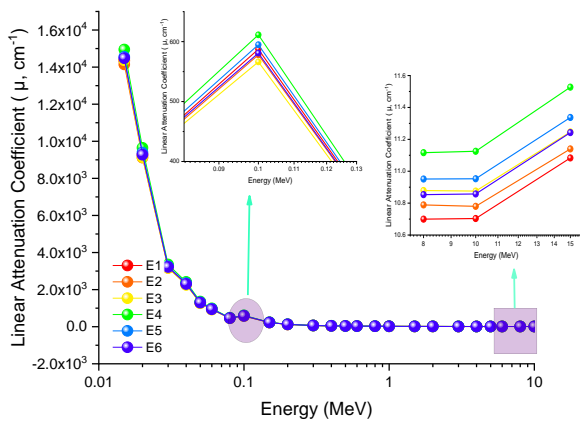


Figure 1. Variations of linear attenuation coefficients with respect to photon energy for E1-E6 glasses.

When radiation is penetrated into matter, various interaction events occur. When gamma rays or x-rays are directed into a material, a number of the photons interact with the particles of the matter/medium and after that photon energies can be scattered or absorbed. This scattering or absorption phenomenon is defined as attenuation. Therefore, attenuation parameters are affected by different types of interactions. Based on Figure 1, the trend in the linear attenuation coefficient curves is suited to Beer–Lambert law. The linear attenuation coefficient decreased smoothly at high energies, but at lower energies, the LAC decreased greatly.

The Z_{eff} values of glass samples are given in Figure 2. The findings show that the Z_{eff} softly increased with the LiF and NaF. The Z_{eff} depends on the constituent elements of the sample and the energy. The photon numbers transmitted through a material depend upon the energy of the individual photons and atomic number, the density, and the thickness of the material. For this reason, Z_{eff} is a critical quantity in shielding studies. The highest effective atomic number values were obtained at low energies among the samples' 0.015 MeV and 0.1 MeV energies. The E4 and E5 samples have higher values at ~0.1 MeV than others. The behavior of Z_{eff} with the energy can be ascribed with the Compton scattering (explains the constancy in Z_{eff}), the photoelectric effect (related to the quick decreasing in Z_{eff}), and pair production (Al-Hadeethi and Sayyed 2020b).

The mass attenuation coefficient values of glass structures are demonstrated in Figure 3. For the mass attenuation coefficient, the maximum value was acquired in the E4 sample containing lithium fluoride (LiF) at 0.015 MeV. The value layer parameters (HVL and TVL) are significant penetrating quantity parameters. They are used to define the thickness of the absorber that is required to block half or 90% of the initial intensity. Fluctuations of half value layer quantity for all E1-E6 sample glasses are shown in Figure 4.

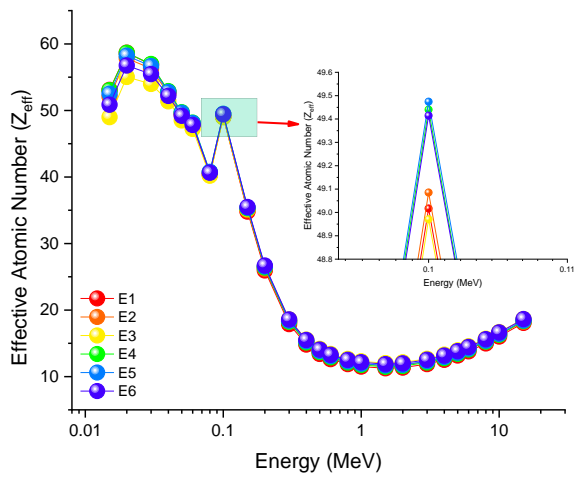


Figure 2. The effective atomic number of selected glass samples

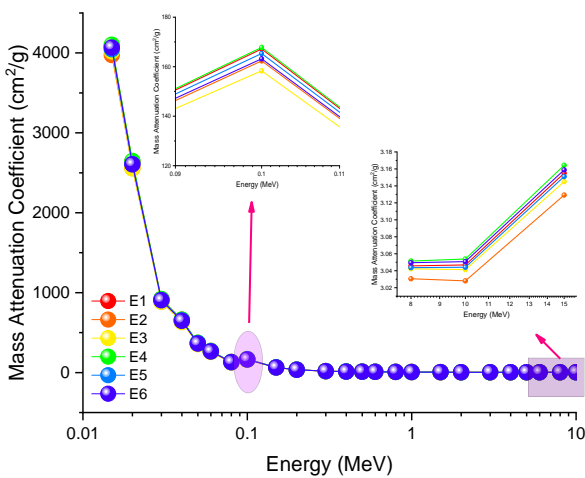


Figure 3. Variations of mass attenuation coefficients (cm^2/g) with respect to photon energy for selected E1-E6 glasses

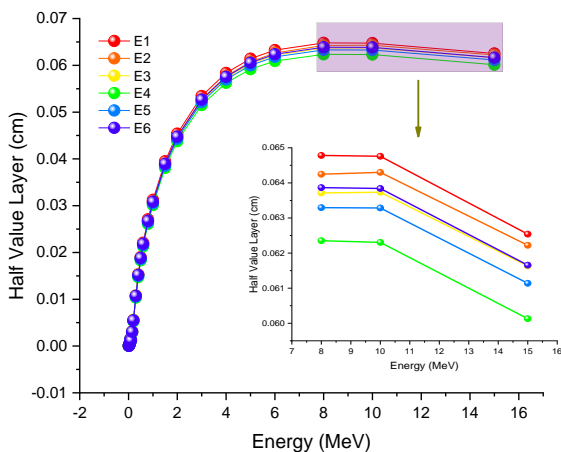


Figure 4. Variations of HVL (cm) with photon energy for E1-E6 sample glasses

The HVL and TVL quantities depend actually on the energy of the photon and the density of the material. The HVL is described as the thickness of an absorber or a shield that is required to block the intensity of the gamma rays by a factor of one-half. In Figure 4, HVL values vary between

0.000 and 0.065 cm. According to the data of this study, sample E4 has the lowest half-value layer but the highest density and linear attenuation coefficients. As seen in Figure 4, in the high energy region, that is, at 15 MeV, sample E1 has the highest HVL value, while sample E4 has the lowest HVL value. As the amount of penetration of a photon stream into the matter increases, more HVL thickness is required or such material should be chosen so that the same effect can be achieved at smaller HVL values.

The tenth value layer for the B_2O_3 - TeO_2 - ZnO - PbF_2 - Er_2O_3 is also presented, and the effect of different compositions such as Li_2O , Na_2O , K_2O , LiF , KF , and NaF were investigated. The relation between the tenth layer value and the energy for the samples is presented in Figure 5. The tenth value layer gradually increased as the energy changed from 0.015 to 15 MeV. The TVL takes the order of $E1 > E2 > E6 > E3 > E5 > E4$ at all energies. The TVL curves showed that adding LiF to the main glass structure in the synthesized glass form can reduce the needed thickness amount for the block to photons.

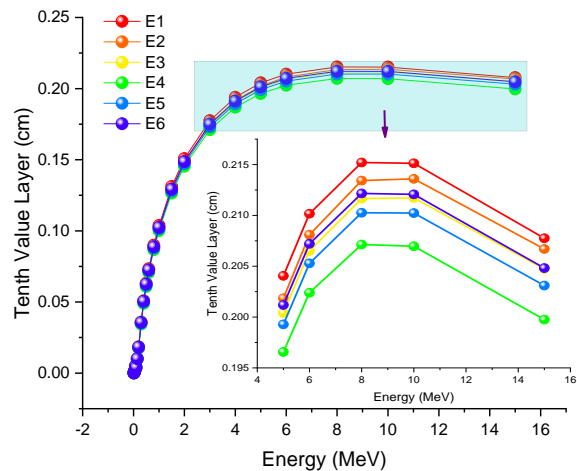


Figure 5. Variations of TVL (cm) with photon energy for E1-E6 sample glasses

The mean free path (MFP) for the selected glasses was performed by the Phy-X/PSD codes and the outputs were plotted as a function of the energy. Fluctuations of mean free path values for E1-E6 glasses are given in Figure 6. The average distance traveled by a photon between collisions is known mean free path. MFP is abided by the density of the material. Mostly, when the density of samples increases, the mean free path gradually decreases. Additionally, with increasing material density, the attenuation properties become better. The mean free path values varied within the range of 0-0.087 cm for the E4 sample. As a result, the addition of suitable heavy

metal oxides with appropriate ratios to the chosen glass directly impacts the density of the glass.

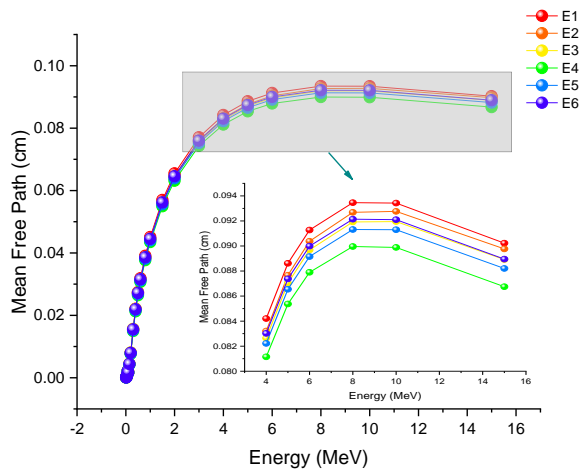


Figure 6. Variations of mean free path values as a function of photon energy for E1-E6 sample glasses

The effective electron density (N_{eff}) graph is given in Figure 7. Glass sample encoded with E1 reaches maximum effective electron density in the high energy region.

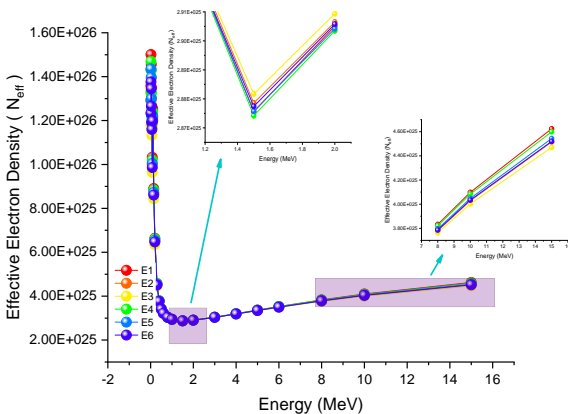


Figure 7. Variations of effective electron density as a function of photon energy for E1-E6 sample glasses

4. Conclusions

In this comprehensive investigation into the radiation attenuation properties of B_2O_3 - TeO_2 - ZnO - PbF_2 - Er_2O_3 glass systems doped with various alkali metal oxides and fluorides (Li_2O , Na_2O , K_2O , LiF , NaF , KF), several critical insights have been observed. The study distinctly showcases how the integration of different alkali elements in the glass matrix impacts its radiation shielding capabilities. A notable increase in the linear attenuation coefficient and a corresponding decrease in half-value and tenth-value layers, particularly when LiF was substituted for Li_2O , Na_2O , and K_2O . This suggests that the presence of LiF significantly enhances the glass's density and its ability to attenuate radiation. This finding is particularly relevant for the development of high-density glass materials for radiation shielding

applications. The slight increase in the effective atomic number (Z_{eff}) and effective electron density (N_{eff}) with the addition of Li_2O / LiF combination is another key finding. The synergy between Li_2O and the heavy metal PbF_2 in this glass matrix presents a promising avenue for creating effective radiation shielding materials. These glasses offer a balance between density, transparency, and shielding effectiveness, making them suitable for various applications where both visibility and radiation protection are required, such as in medical imaging or nuclear facilities. Looking forward, this research opens up several avenues for further exploration. Future studies could delve into the long-term stability and durability of these glass systems under radiation exposure, which is critical for their practical application. Additionally, investigating the thermal properties and chemical resistance of these glasses can provide a more comprehensive understanding of their suitability in different environmental conditions. Exploring the potential of other dopants or combinations thereof could also lead to the discovery of glass compositions with even superior shielding properties.

Moreover, the scalability and economic viability of manufacturing these glass types on a larger scale is an area that warrants further investigation, especially considering their potential application in industrial and medical settings. In conclusion, the study has not only expanded the understanding of the radiation shielding capabilities of B_2O_3 - TeO_2 - ZnO - PbF_2 - Er_2O_3 glass systems but also highlighted the significant role of alkali metal oxides and fluorides in enhancing these properties. The promising results obtained with LiF , in particular, suggest a potential pathway for developing more effective and efficient radiation shielding materials in the future.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, investigation, methodology and software, visualization and writing, supervision, review and editing – original draft.

Declaration of Competing Interest

The author has no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

5. References

Abou Hussein, E. M., et al., 2021. Gamma ray interaction of optical, chemical, physical behavior of bismuth silicate glasses and their radiation shielding proficiency using Phy-X/PSD program. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **570**, 121021.

- <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121021>
- Agar, O., et al., 2019. Evaluation of the shielding parameters of alkaline earth based phosphate glasses using MCNPX code, *Results Phys*, **12**, 101.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.054>
- Akkurt, I., and Malidarre, R. B., 2022. Physical, structural, and mechanical properties of the concrete by FLUKA code and phy-X/PSD software. *Radiation Physics and Chemistry*, **193**, 109958.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109958>
- Alan, H. Y., et al., 2023. Non-decreasing monotonic effects of cerium and gadolinium on tellurite glasses toward enhanced heavy-charged particle stopping: alpha-proton particles as major a part of cosmic radiation. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-10.
<https://doi.org/10.1007/s41779-023-00984-7>
- Al-Buriah, M. S., et al. 2021. Newly developed glasses containing Si/Cd/Li/Gd and their high performance for radiation applications: role of Er 2 O 3. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 9440-9451.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05608-z>
- Al-Hadeethi, Y., and Sayyed, M. I., 2020a. A comprehensive study on the effect of TeO₂ on the radiation shielding properties of TeO₂-B₂O₃-Bi₂O₃-LiF-SrCl₂ glass system using Phy-X/PSD software. *Ceramics International*, **46(5)**, 6136-6140.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.078>
- Al-Hadeethi, Y., and Sayyed, M. I., 2020b. Evaluation of gamma ray shielding characteristics of CaF₂-BaO-P₂O₅ glass system using Phy-X/PSD computer program. *Progress in Nuclear Energy*, **126**, 103397.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103397>
- ALMisned, G. et al. 2023. Bismuth (III) oxide and boron (III) oxide substitution in bismuth-boro-zinc glasses: A focusing in nuclear radiation shielding properties. *Optik*, **272**, 170214.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170214>
- Almuqrin, A. H., et al., 2021. Li₂O-K₂O-B₂O₃-PbO glass system: Optical and gamma-ray shielding investigations. *Optik*, **247**, 167792.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167792>
- Arpaci, N., and Aygun, M. 2022. Determination Of Radiation Shielding Parameters Of Cocrfenitalx Alloys By Using Recently Developed Phy-X/Psd And Epixs Softwares. *Journal Of Amasya University The Institute Of Sciences And Technology*, **3(1)**, 8-22.
<https://doi.org/10.54559/jauist.1075966>
- Aygun Z., and Aygun M., 2023. Evaluation of radiation shielding potentials of Ni-based alloys, Inconel-617 and Incoloy-800HT, candidates for high temperature applications especially for nuclear reactors, by EpiXS and Phy-X/PSD codes, *Journal of Polytechnic*, **26(2)**, 795-801.
<https://doi.org/10.2339/politeknik.1004657>
- Deliormanli, A. M., et al. 2021. Erbium (III)-and Terbium (III)-containing silicate-based bioactive glass powders: physical, structural and nuclear radiation shielding characteristics. *Applied Physics A*, **127(6)**, 463.
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04615-5>
- Effendy, N., et al., 2021. Influence of ZnO to the physical, elastic and gamma radiation shielding properties of the tellurite glass system using MCNP-5 simulation code. *Radiation Physics and Chemistry*, **188**, 109665.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109665>
- Ekinci, N., et al., 2014. A study of the energy absorption and exposure buildup factors of some anti-inflammatory drugs, *Appl. Radiat. Isot.* **90**, 265–273.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.05.003>
- Elazaka, A.L., et al., 2021. New approach to removal of hazardous Bypass Cement Dust (BCD) from the environment: 20Na₂O–20BaCl₂-(60-x)B₂O₃-(x)BCD glass system and optical, mechanical, structural and nuclear radiation shielding competences, *J. Hazard. Mater.* **403**, 123738.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123738>
- El-Denglawey, A., et al., 2021. The impact of PbF₂-based glasses on radiation shielding and mechanical concepts: an extensive theoretical and Monte Carlo simulation study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31(10)**, 3934-3942.
<https://doi.org/10.1007/s10904-021-02088-w>
- Issa, Shams S.A., 2016. Effective atomic number and mass attenuation coefficient of PbO–BaO–B₂O₃ glass system. *Radiation Physics and Chemistry*. **120**,33–37.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.11.025>
- Jackson, D.F., and Hawkes, D.J., 1981. X-ray attenuation coefficients of elements and mixtures. *Physics Report* **70**, 169–233.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(81\)90014-4](https://doi.org/10.1016/0370-1573(81)90014-4)
- Karpuz, N., 2023. Radiation shielding properties of glass composition. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **16(4)**, 100689.
<https://doi.org/10.1016/j.jrras.2023.100689>
- Katubi, K. M., et al. 2022. Enhancement on radiation shielding performance of B₂O₃+ Li₂O+ ZnO+ Na₂O glass system. *Radiation Physics and Chemistry*, **201**, 110457.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110457>
- Khattari, Z. Y., and Al-Buriah, M. S., 2022. Monte Carlo simulations and Phy-X/PSD study of radiation shielding effectiveness and elastic properties of barium zinc aluminoborosilicate glasses. *Radiation Physics and Chemistry*, **195**, 110091.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110091>
- Lakshminarayana, G., et al. 2017. Structural, thermal and optical investigations of Dy³⁺-doped B₂O₃-WO₃-ZnO-Li₂O-Na₂O glasses for warm white light emitting applications, *J. Lumin.* **186**,

- <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.049>
- Lakshminarayana, G., et al., 2023. Er³⁺: B₂O₃-TeO₂-ZnO-PbF₂-M₂O/MF (M= Li, Na, and K) glasses: An inspection of structural, thermal, optical, chromatic, and near-infrared luminescence traits for displays and potential C-band amplification. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **622**, 122660. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122660>
- Malidarre, R. B., et al., 2021. Fast neutrons shielding properties for HAP-Fe₂O₃ composite materials. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering*, **7(3)**, 143-145. <https://doi.org/10.22399/ijcesen.1012039>
- Metwalli, E., et al. 2004. Properties and structure of copper ultraphosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **344**, (2004) 128. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.058>
- Mokhtari, K., et al., 2021. Fabrication, characterization, simulation and experimental studies of the ordinary concrete reinforced with micro and nano lead oxide particles against gamma radiation. *Nuclear Engineering and Technology*, **53(9)**, 3051-3057. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.04.001>
- Oruncak, B., 2023. Radiation shielding properties for 90 (Se)-(10-x)(Te)-x (Ag) chalcogenide glasses. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **16(4)**, 100723. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2023.100723>
- Ozpolat, Ö. F., et al., 2020. Phy-X/ZeXTRa: a software for robust calculation of effective atomic numbers for photon, electron, proton, alpha particle, and carbon ion interactions. *Radiation and Environmental Biophysics*, **59(2)**, <https://doi.org/10.1007/s00411-019-00829-7>
- Rammah, Y. S., et al. 2020. Role of ZnO on TeO₂. Li₂O. ZnO glasses for optical and nuclear radiation shielding applications utilizing MCNP5 simulations and WINXCOM program. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **544**, 120162. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120162>
- Rammah, Y. S., et al., 2021. The impact of PbF₂ on the ionizing radiation shielding competence and mechanical properties of TeO₂-PbF₂ glasses and glass-ceramics. *Ceramics International*, **47(2)**, 2547-2556. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.100>
- Şakar, E., et al., 2020. Phy-X/PSD: development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, **166**, 108496. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108496>
- Sayyed, M. I., 2023. The impact of Chemical composition, density and thickness on the Radiation Shielding properties of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses. *Silicon*, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02640-y>
- Singh, V. P., Badiger, N. M., and Kaewkhao, J., 2014. Radiation shielding competence of silicate and borate heavy metal oxide glasses: comparative study. *Journal of non-crystalline solids*, **404**, 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.003>
- Singh, G., et al, 2015. Measurement ofattenuation coefficient, effective atomic number and electron density of oxides of lanthanides by using simplified ATM-method. *J. Alloy. Compd.* **619**, 356–360. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.026>
- Susoy, G., 2020. Effect of TeO₂ additions on nuclear radiation shielding behavior of Li₂O-B₂O₃-P₂O₅-TeO₂ glass-system. *Ceramics International*, **46(3)**, 3844-3854. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.108>
- Şengül, A., 2023. Gamma-ray attenuation properties of polymer biomaterials: Experiment, XCOM and GAMOS results. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **16(4)**, 100702. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2023.100702>
- Tekin, H.O., et al., 2019. An extensive investigation on gamma-ray and neutron attenuation parameters of cobalt oxide and nickel oxide sub-stituted bioactive glasses, *Ceram. Int.* **45 (8)**, 9934–9949. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.036>
- Tekin, H. O., et al., 2022. Transmission factor (TF) behavior of Bi₂O₃-TeO₂-Na₂O-TiO₂-ZnO glass system: a Monte Carlo simulation study. *Sustainability*, **14(5)**, 2893. <https://doi.org/10.3390/su14052893>
- Zaid, M. H. M., et al., 2012. Effect of ZnO on the physical properties and optical band gap of soda lime silicate glass. *International journal of molecular sciences*, **13(6)**, 7550-7558. <https://doi.org/10.3390/ijms13067550>
- Yilmaz, A., et al., 2023. Exploring the KERMA, mass stopping power and projected range values against heavy-charged particles: A focusing study on Sm, Yb, and Nd reinforced tellurite glass shields. *Radiation Physics and Chemistry*, **212**, 111167. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111167>
- Yilmaz, D., et al. 2020. Erbium oxide and Cerium oxide-doped borosilicate glasses as radiation shielding material. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **175(5-6)**, 458-471. <https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1674301>

Internet References

- 1-<https://phy-x.net/module/physics/shielding/> (02.04.2023)



Imidazole and Quinoline-Based Promising Agent for Cancer Treatment; Synthesis, Characterization, and Computational Calculations

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 06.02.2024

Kabul/Accepted: 20.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

İmidazol ve Kinolin Bazlı Kanser Tedavisi için Ümit Verici Ajan; Sentezi, Karakterizasyonu ve Bilgisayarlı Hesaplamaları

Tolga Acar YEŞİL¹, Ömer DİLEK², Tahir TILKI³

¹ Sinop University, Türkeli Vocational School, Department of Property Protection and Security, Sinop, Türkiye

² Isparta University of Applied Sciences, Central Research Laboratory Application and Research Center, Isparta, Türkiye

³ Süleyman Demirel University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Chemistry, Isparta, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

In this study, a novel imidazole and quinoline-based azo compound (MITPDQ) was synthesized, starting from aniline derivative which was used as an intermediate to synthesize nilotinib, which was used in leukemia treatment, characterized, and its structure was elucidated with spectroscopic techniques such as NMR, FTIR, UV, FTIR, and MS. Theoretical calculations using DFT (B3LYP) method and 6-311G (d,p) basis set were done to obtain optimized geometry and spectral data of MITPDQ. Experimental results were compared with theoretical ones and it was observed that they were compatible with each other. Using the optimized geometry of MITPDQ, the molecular docking studies were also conducted with cancer-related proteins. From docking results, the highest docking score was found to be -11.0 kcal/mol between MITPDQ and 2XIR protein. Also, the ADMET properties of MITPDQ were calculated. From ADMET and docking studies, it was concluded that the MITPDQ has the potential to be a drug candidate after further investigations were done related with this field.

Keywords Imidazole; Quinoline; Quantum Chemical Calculations; Molecular Docking; ADMET

Öz

Bu çalışmada lösemi tedavisinde kullanılan nilotinib sentezinde ara madde olarak kullanılan anilin türevinden yola çıkılarak yeni bir imidazol ve kinolin bazlı azo bileşiği (MITPDQ) sentezlendi ve sentezlenen maddenin yapısı NMR, FTIR, UV, FTIR ve MS gibi tekniklerle karakterize edildi. MITPDQ'nun optimize edilmiş geometrisini ve spektral verilerini elde etmek için DFT (B3LYP) yöntemi ve 6-311G (d,p) temel seti kullanılarak teorik hesaplamalar yapıldı. Deneysel sonuçlar teorik sonuçlarla karşılaştırıldı ve birbirleriyle uyumlu oldukları görüldü. MITPDQ'nun optimize edilmiş geometrisi kullanılarak, kanserle ilişkili proteinlerle de moleküler yerleştirme çalışmaları gerçekleştirildi. Yerleştirme sonuçlarından en yüksek yerleştirme puanının MITPDQ ile 2XIR proteini arasında -11,0 kcal/mol olduğu bulundu. Ayrıca MITPDQ'nun ADMET özellikleri de hesaplandı. ADMET ve Moleküler yerleştirme çalışmalarından bu alanla ilgili ileri araştırmalar yapılarak MITPDQ'nun ilaç adayı olma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler İmidazol, Kinolin, Kuantum Kimyasal Hesaplamalar, Moleküler Yerleştirme, ADMET

1. Introduction

Cancer is a worldwide health concern that causes a large amount of death worldwide and It is defined by unchecked cell growth (Rashid et al., 2019). According to the World Health Organization's (WHO) 2020 cancer report, there would be 10 million fatalities and 19.3 million new cases of cancer worldwide. By 2040, there might be an increase to 28.4 million new cases (Sung et al., 2021). Lung cancer, prostate cancer, colorectal cancer, breast cancer, brain tumors, and leukemia are the most prevalent cancer kinds (Siegel et al., 2023). Radiation therapy, chemotherapy, stem cell transplantation, and targeted medicines are currently available for the treatment of cancer (Debela et al., 2021). However, a lot of patients have relapsed or developed resistance to

therapy as a result of these medicines, which frequently have serious adverse effects (Hallek, 2019). There is an immediate requirement for new anticancer therapies that address drug resistance, maximize efficacy, and reduce side effects. Therefore, it is essential to develop novel anticancer medications with improved efficacy and reduced toxicities (Carugo and Draetta, 2019). Heterocyclic rings are a common active pharmacophoric component of authorized medications. In contrast to carbon atoms, heterocyclic molecules have at least one heteroatom, such as nitrogen (N), oxygen (O), or sulfur (S). These compounds play a significant role in organic chemistry. In the field of pharmaceuticals, the large range of heterocyclic ring structures, which make up more than 85% of FDA-approved medicine molecules

(Heravi and Zadsirjan, 2020) provides a distinct advantage as small lead compounds in drug design. Nitrogen containing heterocycles are present in almost 60% of the FDA-approved small medications used to treat cancer (Kumar et al., 2023). Nitrogen-containing heterocycles, such as pyrimidine, pyridine, imidazole, benzimidazole, triazole, indole, and quinoline are used to treat a variety of cancers in addition to covering the cellular targets and biochemical mechanisms of action (Kumar et al., 2023). In heterocyclic chemistry, imidazoles have had a special place, and in recent years, due to their adaptable qualities in chemistry and pharmacology, their derivatives have drawn a lot of attention. Imidazole is a heterocyclic ring composed of nitrogen that has biological and medicinal significance. Imidazole compounds have a wide range of biological activity, including antimicrobial, antitubercular, anticancer, antifungal, and anti-HIV properties (Verma et al., 2013). Quinoline, a planner hetero-aromatic molecule with 10π electrons flowing throughout its structure, has the chemical formula C_9H_7N . Quinoline, a six-membered benzene ring fused with pyridine, is a bicyclic heterocyclic system that is considered a crucial component in the field of medicinal chemistry (Marella et al., 2013). In literature itself makes clear that the various quinoline derivatives have demonstrated outstanding outcomes and possess good biological qualities, including antitubercular, anti-inflammatory, analgesic, cardiotoxic, anticancer, antibacterial, antifungal, anthelmintic, and antiprotozoal effects (Yadav and Shah, 2021). The quinoline motif is a key component in the creation of anticancer drugs and is consistently lead in the pharmaceutical industry (Ahadi and Emami, 2020; Akkachairin et al., 2020).

The process of discovering and developing new drugs is difficult and long-consuming, requiring substantial resources in terms of financial, labor, and time (Singh et al., 2023). Unfortunately, a lot of promising compounds fail to produce the expected effects or are found to present unacceptable health hazards to humans, which leads to a high attrition rate in the drug development process. By using ADMET (absorption, distribution, metabolism, elimination, and toxicity) testing, promising pharmacological substances and synthesized new drug candidates are characterized, allowing for the identification of both those with potential and those with significant disqualifying characteristics. The most promising method for drug design and discovery is to use computational approaches for molecular docking and scoring. Compared to traditional approaches, computational drug design and discovery is more affordable, efficient, and productive. 1-[3-Amino-5-(trifluoromethyl)phenyl]-4-methylimidazole is the

precursor to the drug nilotinib, which is given treatment for cancer. Furthermore, this aniline and the compounds derived from it make it a viable substance for further pharmaceutical research and development (Choi et al., 2010; Faudone et al., 2022; Hnatiuk et al., 2022; Jung et al., 2019; Kalinichenko et al., 2019, 2021, 2023; Karabacak Atay et al., 2023; Lu et al., 2015; Pandrala et al., 2022; Zhu et al., 2019). In the light of the information given above, the new azo compound 5-((3-(4-methyl-1H-imidazole-1-yl)-5-(trifluoromethyl)phenyl)diazenyl) quinoline-8-ol (MITPDQ) containing this aniline and quinoline heterocyclic rings was synthesized and characterized by spectroscopic techniques. The quantum chemical calculations were conducted. ADMET properties and Molecular Docking simulations of synthesized compound were investigated by computational techniques.

2. Materials and Methods

2.1. General Information

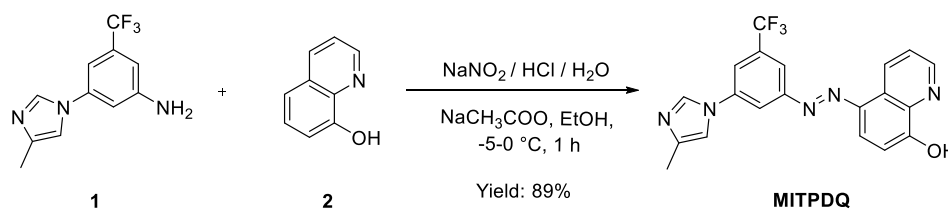
The Merck and Aldrich Chemical Company provided the compounds, which were used without further purification. Aluminum sheets pre-coated with silica gel SIL G/UV254 from MN GmbH & Co. were used to monitor reactions. The spots were made visible in UV light (254 nm). Melting point measurements were determined in an open glass capillary tube using the Stuart SMP 30 melting point instrument. The 1H -NMR was recorded using a 700 MHz Bruker NMR spectrometer. Chemical shifts are reported in terms of parts per million (ppm) of remaining protons in the solvent (DMSO: δ 2.50). The singlet, triplet, quartet, and multiplet NMR peak multiplicities were as follows: s for singlet, d for doublet, t for triplet, and m for multiplet. PG T80+ double-beam spectrophotometer was used to record UV-Vis spectra. A Shimadzu IR Prestige-21 FTIR Spectrometer was used to record the compound's FTIR spectrum in transmission mode at room temperature. The prepared sample was put into an IR cell with a KBr window after being compressed into a self-supporting pellet. The Waters Radian Asap Direct Mass Detector was used for mass analyses. Full scan acquisition mode, ASAP+/ASAP ionization mode, mass range 100-1200 m/z, cone voltage 10 V, gas (N_2), isothermal heater temperature of 600 °C, corona current 3 μ A, and capillary dip sampling technique were the analysis methods used.

2.2. Synthesis of MITPDQ compound

According to the procedure described in the literature (Güney et al., 2023). 1-[3-Amino-5-(trifluoromethyl)phenyl]-4-methylimidazole (1, 6.21 mmol; 1.5 g; 1.0 equiv.) was used as the starting material for the synthesis of MITPDQ. In the first step, sodium

nitrite solution (10.87 mmol; 0.75 g; 1.75 equiv.) in 10 mL water and 37% concentrated hydrochloric acid (21.74 mmol; 2.14 g; 1.81 mL; 3.5 equiv.) were used for diazotization of aniline derivative in water that was between -5 and 0 °C. The second step involved the use of coupling reagents (**2**, 6.21 mmol; 0.9 g; 1.0 equiv), ethanol (20 mL), and sodium acetate (62.1 mmol; 5.09 g; 10.0 equiv). **Color:** orange solid. Yield: 89% Mp: 243–245 °C. FTIR (KBR pellet): $\tilde{\nu}_{\max}$ (cm⁻¹) = 3377 (O-H stretching), 2926 (C-H stretching), 1622 (C=C stretching), 1565 (N=N

stretching), 1330 (C=N stretching), 1156 (C-F stretching). ¹H NMR (700 MHz, DMSO): δ = 11.19 (s, 1H), 9.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 9.01 (dd, *J* = 4.0, 1.5 Hz, 1H), 8.50 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.16 (s, 2H), 8.10 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.83 – 7.79 (m, 2H), 7.27 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 2.20 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H). MS = *m/z*: [M+H]⁺ Calcd for C₂₀H₁₅F₃N₅O, 398.12; Found: 398.27. Synthesis pathway, reaction parameters, and obtained yield of MITPDQ were depicted in Scheme 1, and The MS spectrum was illustrated in Figure 1.



Scheme 1. Synthesis pathway of MITPDQ

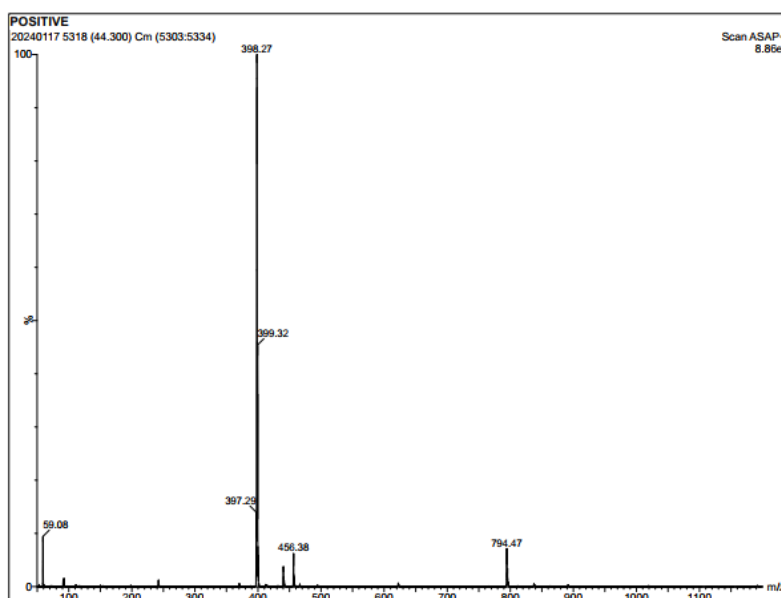


Figure 1. Mass spectrum of MITPDQ

2.3. Computational calculations

Theoretical calculations related with quantum chemistry were done by using The Gaussian 09 package (Frish et al., 2016). Chemcraft and Avagadro softwares were used to obtain all visualizations related to quantum chemical computations (Zhurko and Zhurko; Hanwell et al., 2012). The DFT/B3LYP/6-311G(d,p) method was utilized to obtain optimized geometries of MITPDQ (Becke, 1988; Lee et al., 1988). Using the B3LYP functional and the 6-311G(d,p) basis set, the compound's ground state molecular structure was optimized by the application of the DFT approach. For the B3LYP/6-311G(d,p) basis set, the calculated vibrational wavenumbers were scaled as 0.9682 for frequencies over 1700 cm⁻¹ and 1.0119 for

frequencies below 1700 cm⁻¹ to avoid systematic inaccuracies (Merrick et al., 2007). The TD-DFT (Bauernschmitt and Ahlrichs, 1996; Casida et al., 1998) approach was used to evaluate UV-Vis characteristics, whereas the GIAO approach was used to determine chemical shielding for ¹H-NMR (Ditchfield, 1972; Wolinski et al., 1990).

2.4. In silico studies

2.4.1. Molecular Docking Studies

The MITPDQ was subjected to molecular docking investigations using the AutodockVina 1.1.2 software (Trott and Olson, 2009). The BIOVIA Discovery Studio Visualizer (BIOAVIA, 2021) and UCSF Chimera softwares

(Pettersen et al., 2004) were used for all imaging processes. For the molecular docking studies, phosphoinositide 3-kinase (PI3K), Focal Adhesion Kinase (FAK), Vascular Endothelial Growth Factor Receptor 2 Kinase Domain (VEGFR2), and Epidermal Growth Factor Receptor Tyrosine Kinase Domain (EGFR) proteins were chosen. The selected proteins and related PDB IDs were given in Table 1. The protein crystal structures were sourced from Protein Data Bank (Berman, 2000). The

UCSF Chimera program was used to eliminate water and all non-standard residues. Proteins were homologized using the Modeler program before molecular docking studies. A grid box (50 x 50 x 50 Å³) encircled the active site residues of every protein. The DeepSite module was used for the calculation of three-dimensional binding sites coordinates of the proteins (Jiménez et al., 2017) and the calculated coordinates were depicted in Table 1.

Table 1. 3D Binding site coordinates of cancer-related proteins

Proteins and PDB IDs		Coordinates and Values		
Protein	PDB ID	X	Y	Z
EGFR	1M17	24.8	2.1	51.0
VEGFR2	2XIR	21.0	26.2	38.8
PI3K	1E8X	20.2	64.8	21.8
FAK	1MP8	38.1	-3.6	23.8

2.4.2. ADMET Properties

The ADMETlab 2.0 online service has been used to predict ADMET parameters, including physicochemical, pharmacokinetic, absorption, distribution, metabolism, excretion, and toxicity aspects of the drugs (Xiong et al., 2021). Thus, we used ADMETlab 2.0 web server to estimate the ADMET properties of MITPDQ.

3. Results and Discussions

3.1. Experimental and Computational details

3.1.1. Molecular Structures

To determine the optimal geometry of MITPDQ, a DFT technique using the B3LYP function and 6-311G(d,p) basis set in the gas phase was employed. 2D Optimized geometry of MITPDQ, complete with atom numbering, is shown in Figure 2. Figures 3, 4 presented the compound's FTIR spectra from an experimental and theoretical perspective, and Table 2 displayed FTIR frequencies comparisons between the observed and

expected values for each constituent. The MITPDQ's FTIR spectra revealed the following bands: phenolic -OH at 3377 cm⁻¹, an aromatic C-H at 2926 cm⁻¹, an aromatic alkene C=C at 1622 cm⁻¹, N=N at 1565 cm⁻¹, C-N related with amine group at 1330 cm⁻¹, and C-F at 1156 cm⁻¹. The theoretical calculations indicated the bands; the phenolic -OH at 3590 cm⁻¹, the aromatic C-H at 2933 cm⁻¹, the aromatic alkene C=C at 1623 cm⁻¹, N=N at 1546 cm⁻¹, the aromatic amine C-N at 1332 cm⁻¹, and the C-F at 1187 cm⁻¹.

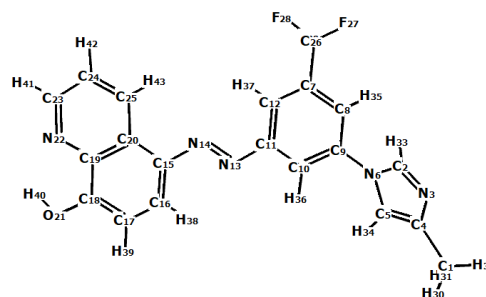


Figure 2. 2D optimized geometry of MITPDQ with atom label

3.1.2. FTIR Spectra

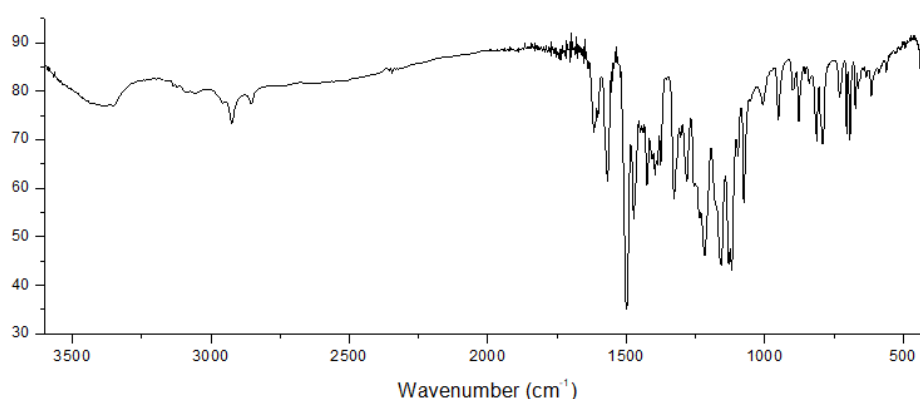


Figure 3. Experimental FTIR spectrum of MITPDQ

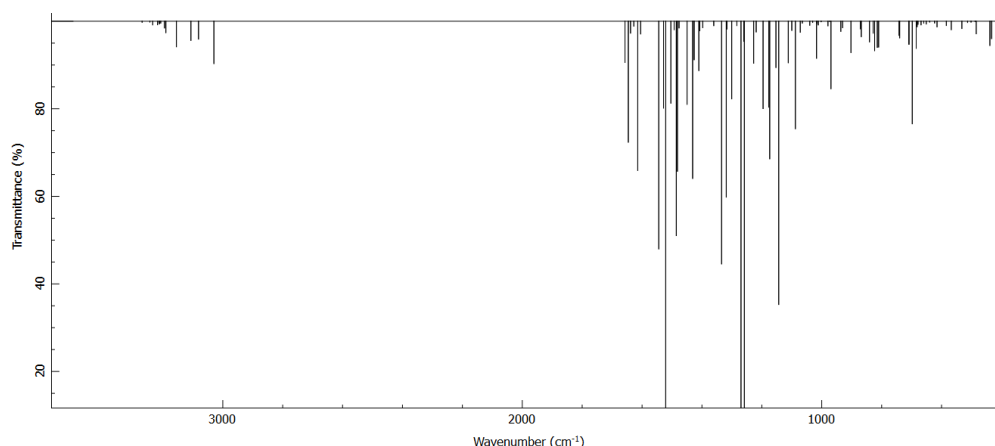
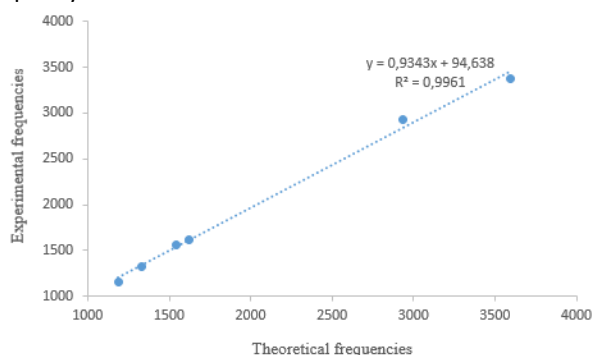

Figure 4. Theoretical FTIR Spectrum of MITPDQ

Table 2. Theoretical and experimental vibrational frequencies of MITPDQ

Vibration	Theoretical	Experimental
O-H stretching	3590	3377
C-H stretching	2933	2926
C=C stretching	1623	1622
N=N bending	1546	1565
C-N stretching	1332	1330
C-F stretching	1187	1156

The linear regression of MITPDQ between the theoretical and experimental frequencies was displayed in Figure 5 and using the DFT/B3LYP method on a molecule, $y = 0.9343x + 94.638$ ($R^2 = 0.9961$) was found to be the equality.


Figure 5. Linearity of experimental and theoretical vibrational frequencies for MITPDQ

3.1.3. NMR Spectra

The $^1\text{H-NMR}$ spectra of MITPDQ related both experimentally and calculated were shown in Figures 6 and 7 respectively. $^1\text{H-NMR}$ chemical shift values for MITPDQ were displayed collectively in Table 3 to facilitate comparisons between computed and experimental. The chemical shift value of hydroxy proton (H40) of MITPDQ was lower than the experimental one. The experimental proton chemical shift belong to hydroxyl group of the MITPDQ was observed at 11.19 ppm due to the electronegativity of the nearby oxygen atom (Karabacak Atay et al., 2023) while the theoretical one was 9.04 ppm. The protons related with CH_3 group (H30, H31, H32) were found at 2.20 ppm in the experimentally, but they were

found at 2.32-2.19 ppm in theoretically. Aromatic protons (H33, H34, H35, H36, H37, H38, H39, H41, H42, H43) were found to be in the range of 7.27-9.43 ppm experimentally, whereas this range was calculated by the DFT method to be between 7.30-9.66 ppm. The results showed that the experimental values were compatible with theoretical ones.

Table 3. Experimental and Theoretical $^1\text{H-NMR}$ chemical shift values of MITPDQ

Label	Theoretical (ppm)	Experimental (ppm)
H43	9.66	9.43
H41	9.11	9.01
H40	9.04	11.19
H38	8.59	8.50
H37	8.44	8.46
H36	8.42	8.16
H42	7.93	8.10
H35	7.78	8.10
H33	7.76	7.83 – 7.79
H39	7.42	
H34	7.30	7.27
H31	2.32	
H32	2.30	2.20
H30	2.19	

3.1.4. UV-Vis spectrum and frontier molecular orbitals

The MITPDQ's UV-vis spectra, which showed three maxima at 270, 412, and 541 nm, was taken in DMSO between 200 and 700 nm. Theoretical electronic transitions were computed using TD-DFT approach and B3LYP/6-311G(d,p) basis set. The theoretical transitions were 293, 296, 317, 327, 332, 409, 423, and 492 nm, respectively. The first electronic transition which was

observed experimentally at 270 nm, was related with $\pi \rightarrow \pi^*$, while the second one at 412 nm, and third one at 541 nm were related with $n \rightarrow \pi^*$ respectively. It is thought that $\pi \rightarrow \pi^*$ transition was related with aromatic ring while $n \rightarrow \pi^*$ one was related with azo group. The UV-Vis spectra

of the MITPDQ in its theoretical and experimental forms were shown in Figures 8, 9. The frontier molecular orbital parameters, such as oscillator strengths (f), excitation energies (eV), and electronic transitions of the MITPDQ were listed in Table 4.

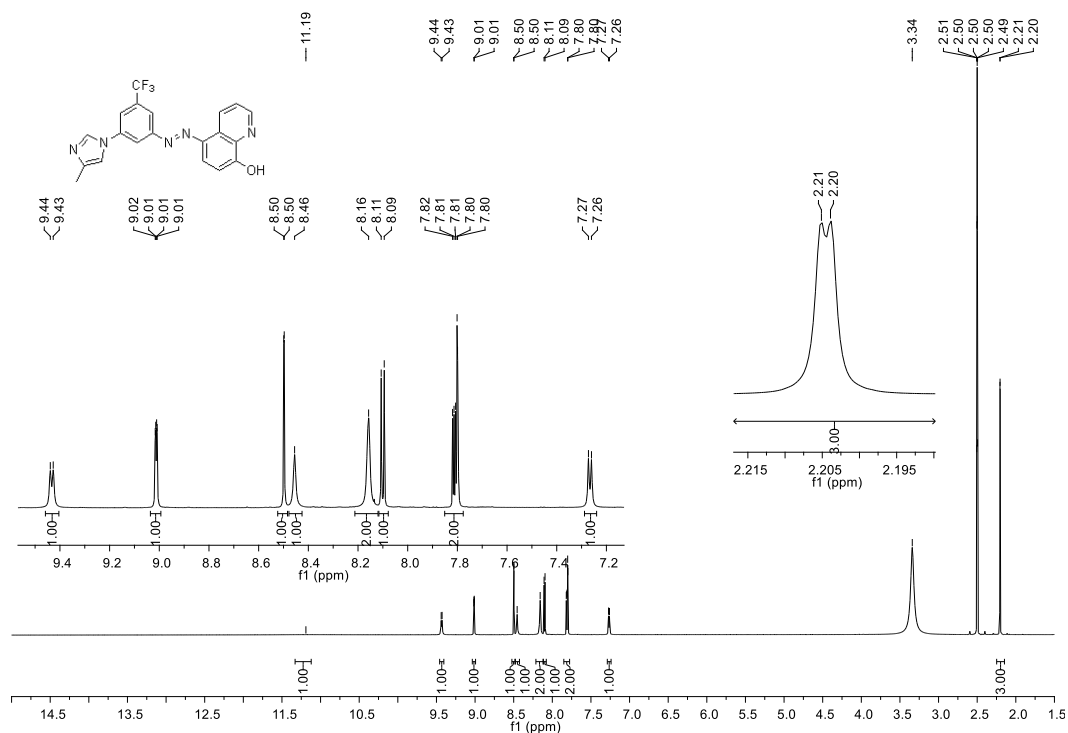


Figure 6. Experimental $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MITPDQ

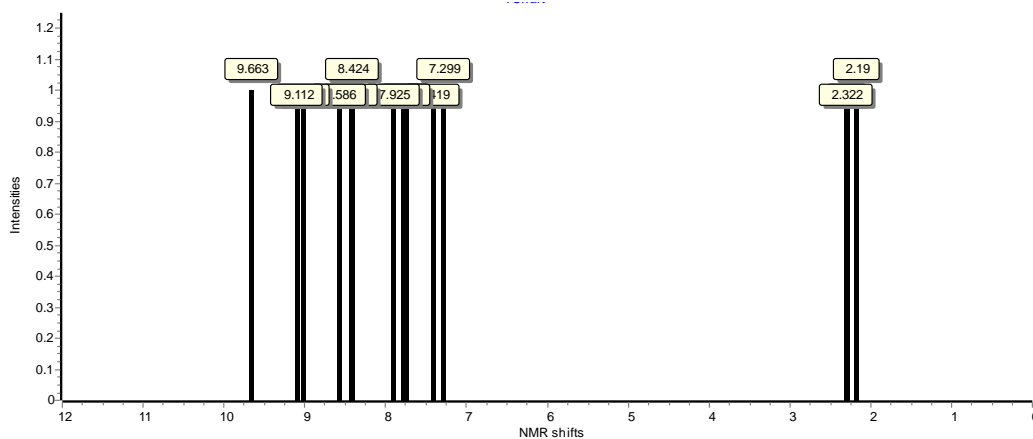
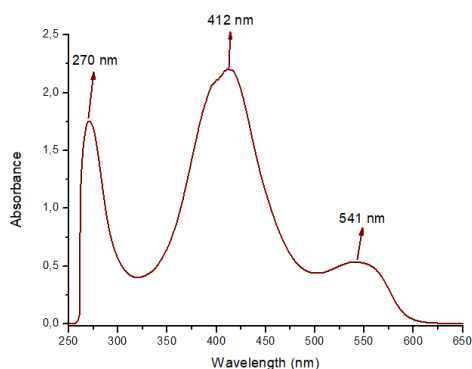
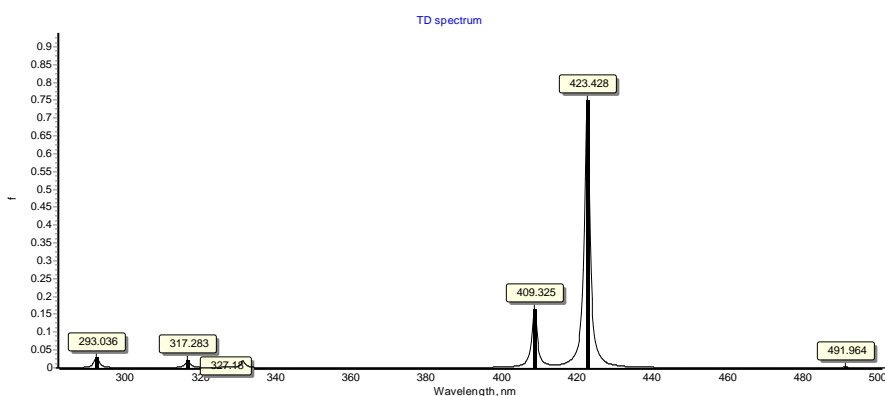


Figure 7. Theoretical $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MITPDQ calculated by GIAO method

Table 4. Experimental and Theoretical Maximum Wavelengths of MITPDQ

Transitions	TD-DFT			Experimental Maximum Wavelengths (nm)
	Maximum Wavelengths (nm)	E (eV)	f	
$\pi \rightarrow \pi^*$ (Aromatic ring)	293	4.2302	0.0294	270
	296	4.1856	0.0001	
	317	3.9077	0.0216	
	327	3.7889	0.0033	
$n \rightarrow \pi^*$ (-N=N-)	332	3.7348	0.0191	412
	409	3.0283	0.1653	
	423	2.9282	0.7511	
$n \rightarrow \pi^*$	492	2.5204	0.0022	541


Figure 8. Experimental UV spectrum of MITPDQ

Figure 9. Theoretical UV spectrum of MITPDQ

HOMO and LUMO orbitals are the terms used to describe the border orbitals in compounds. LUMO controls electrophilic reactions in molecules, whereas HOMO controls nucleophilic reactions. HOMO-LUMO orbitals and energies of these orbitals of MITPDQ were computed at the B3LYP/6-311G(d,p) level. Figure 10 provided details on surfaces, the energy difference between HOMO and LUMO, and orbital energies of the MITPDQ. The molecule's HOMO was typically found on the benzene skeletons and imidazole rings, whereas the LUMO was grouped on the benzene skeletons. The HOMO energy of MITPDQ was determined as -6.1357 eV while the LUMO energy was determined as -2.9214 eV. It was discovered that there is 3.2143 eV energy gap between the HOMO and LUMO orbitals. Using the compound's HOMO-LUMO energy values, a number of global reactivity descriptors are listed in Table 5. The MITPDQ's global reactivity parameters were also

determined using the following equations: ionization potential $I = -E_{\text{HOMO}}$, electron affinity $A = -E_{\text{LUMO}}$, electronegativity $\chi = (I + A)/2$, chemical hardness $\eta = (I - A)/2$, chemical softness $S = 1/2\eta$.

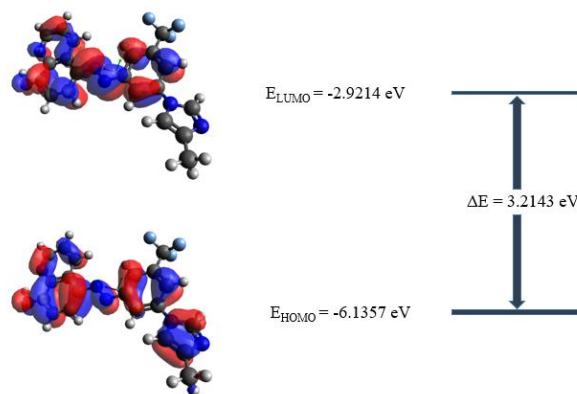

Figure 10. HOMO and LUMO energies of the MITPDQ

Table 5: Global Reactivity Parameters of MITPDQ

Parameter	MITPDQ
E_{HOMO} (eV)	-6.1357
E_{LUMO} (eV)	-2.9214
ΔE (eV)	3.2143
I (eV)	6.1357
A (eV)	2.9214
χ (eV)	4.5286
η (eV)	1.6072
S (eV ⁻¹)	0.3111

3.2. In silico studies

3.2.1. Molecular docking simulations

The AutodockVina 1.1.2 program was used to conducted molecular docking studies of the MITPDQ. Proteins associated with cancer with PDB IDs of 1M17, 2XIR, 1E8X, and 1MP8 were the subjects of molecular docking investigations. 50 x 50 x 50 Å³ grid box encircling the active region of the protein and specific protein coordinates (given in Table 1) were used to dock the MITPDQ. The docking scores, which varied from -8.4 kcal/mol to -11.0 kcal/mol, were shown in Table 6. The best docking poses related with the highest

docking score of protein-MITPDQ complexes were illustrated in Figure 11, while The 2D visualizations of protein-MITPDQ complexes related with the highest docking score were depicted in Figure 12.

Table 6. Molecular docking results of cancer-related proteins with MITPDQ

PDB ID	Docking Score ΔG : kcal/mol
1M17	-9.2
2XIR	-11.0
1E8X	-9.3
1MP8	-8.4

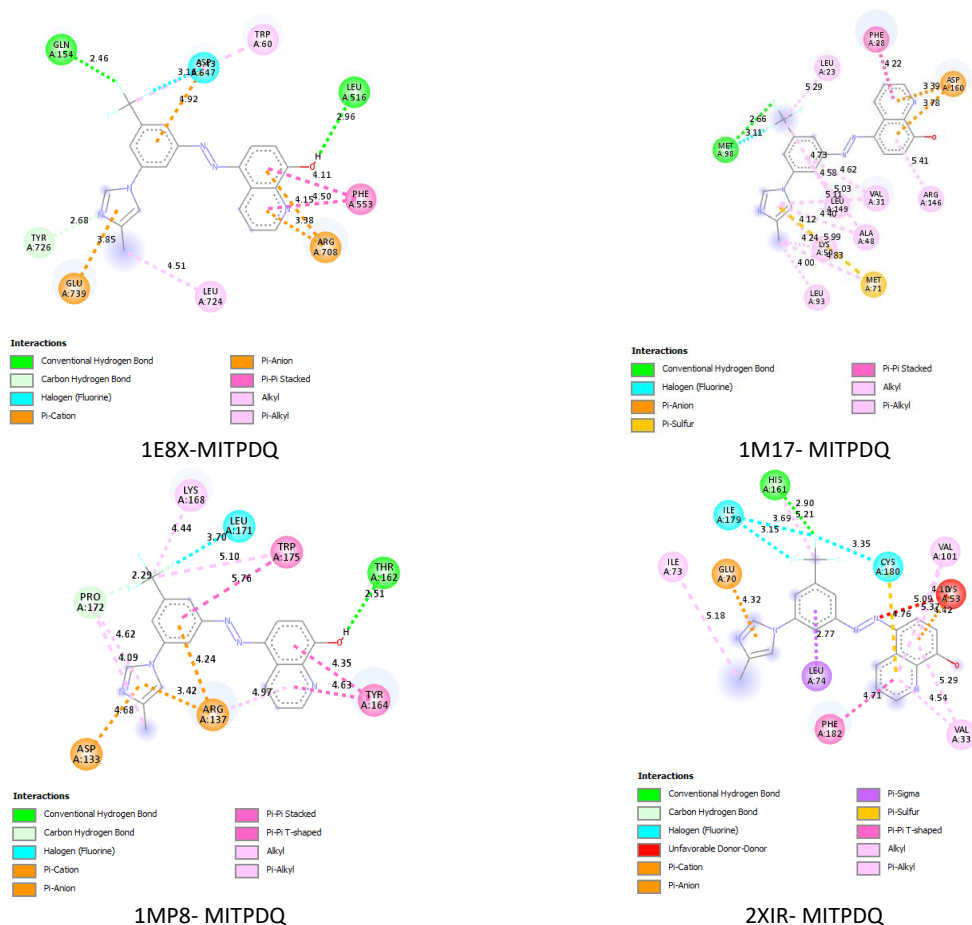


Figure 11. 2D visualization of complexes formed between proteins and MITPDQ

Molecular docking experiments of MITPDQ were conducted independently with 1M17, 2XIR, 1E8X, and 1MP8 proteins. The results showed that the docking scores were -9.2, -11.0, -9.3, and -8.4 kcal/mol, respectively. Analyzing the 1E8X-MITPDQ complex, it was found that interactions between 1E8X and MITPDQ occurred through hydrogen bonds, hydrogen-carbon bonds, halogen, π -anion, π -cation, π -stacked, alkyl, and π -alkyl pairs. There were two hydrogen bonds between the 1E8X protein and the MITPDQ. These bonds have a length of 2.96 Å between LEU516 aminoacid of protein and phenolic -OH and 2.46 Å between GLN154 aminoacid and

fluorine atom of the -CF₃ group. When the interactions of 1M17 and MITPDQ were examined, It was found that 1M17-MITPDQ complex has one hydrogen bond, halogen, π -anion, π -sulfur, π -stacked, alkyl, and π -alkyl pairs. The hydrogen bond was between fluorine atom of -CF₃ group and MET98 with the 2.66 Å bond length. When the interactions between 1MP8 and MITPDQ were examined, there was one hydrogen bond. As well as hydrogen bond, there were carbon-hydrogen bond, halogen, π -cation, π -anion, π - π stacked, π - π -t-shaped, alkyl, and π -alkyl bonds. The hydrogen bond was between hydrogen of phenolic O-H group and THR162 with the 2.51 Å bond length. Upon

examination of the 2XIR complex, it was discovered that interactions took place between 2XIR and MITPDQ via hydrogen bonds, hydrogen-carbon bonds, halogen, π -anion, π -cation, π - σ , π -sulfur, π - π -t-shaped, alkyl, and π -

alkyl pairs. Between the MITPDQ ligand and the 2XIR protein, there was one hydrogen bond with a length of 2.90 Å that connected the protein's HIS161 amino acid to the fluorine atom of the CF₃ group.

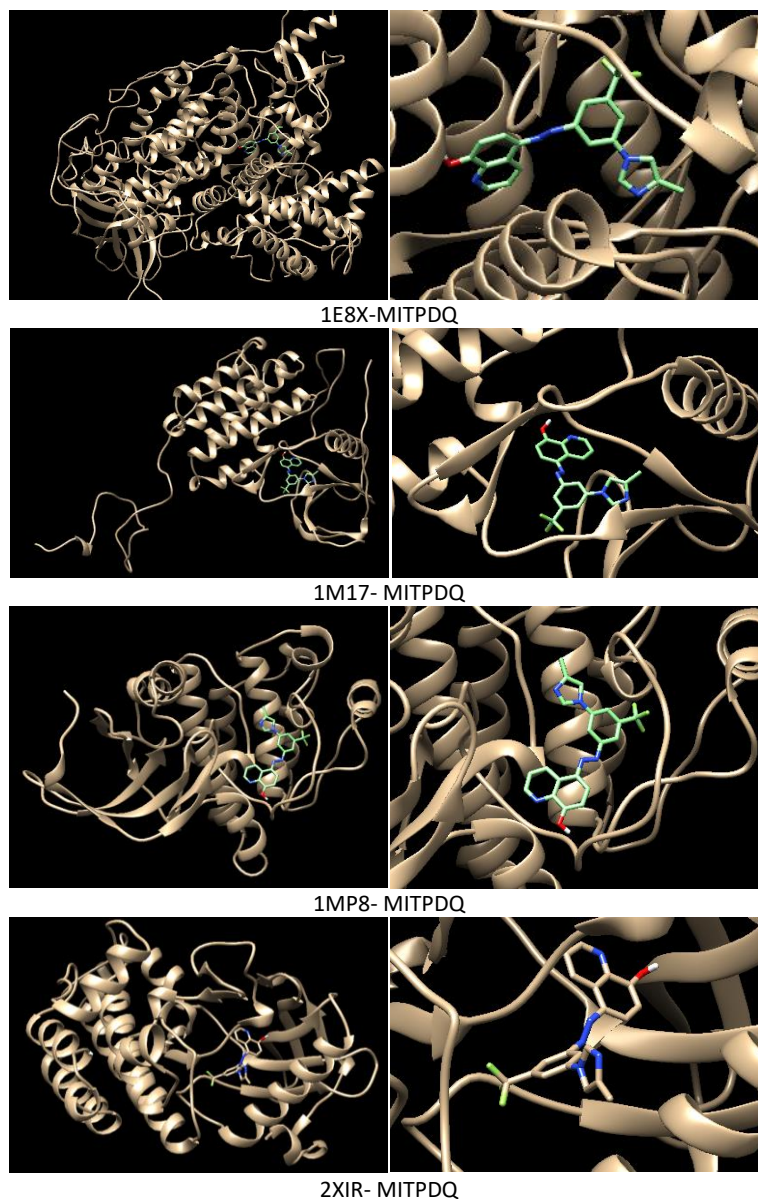


Figure 12. 3D visualization of complexes formed between proteins and MITPDQ

3.2.2. ADMET predictions

An important step in the development of any pharmaceutical compound is the identification of ADMET properties. Most candidate chemicals are rejected because of factors such as their inappropriate pharmacokinetics, drug-likeness, etc. The pharmacodynamics and pharmacokinetics of effective and safe medications are precisely balanced to provide high potency, affinity, and selectivity against the molecular target, as well as sufficient ADMET properties (Ferreira and Andricopulo, 2019). Table 7 displays MITPDQ's physicochemical, medicinal chemistry, and ADMET characteristics. The compound's physical characteristics, such as its molecular weight and TPSA

(Topological Polar Surface Area) were investigated. The body's ability to utilize a certain chemical is measured by the TPSA value. The chemical should have a TPSA value of less than 140 Å² (Clark, 2000). Following analysis, the compound's TPSA values were discovered to be less than 140 Å². Drug absorption may be impacted by four main parameters, according to Lipinski. These variables include Lipophilicity (Log P), Hydrogen Bond Acceptors (HBA), Hydrogen Bond Donors (HBD), and Molecular Weight (MW) (Lipinski, 2004). Upon analyzing MITPDQ's molecular weight value, it was found to be less than 500, indicating that it was accepted by Lipinski's rule.

Before entering the bloodstream, an oral medication must pass through intestinal cell membranes by active

transport processes, carrier-mediated absorption, or passive diffusion. During the initial stages of drug discovery, the Caco-2 cells that were obtained from human colorectal cancer are frequently utilized to test novel compounds for absorption rate (Bueno, 2015). When the synthesized compound's Caco-2 permeability value was examined, it was found to be more than -5.15. The development of novel pharmacological compounds is significantly hampered by human intestinal absorption (HIA). For the rapid estimation of this property, in silico models that predict the percentage of HIA based on computed molecular descriptors are essential (Hou et al., 2007). Upon analyzing MITPDQ of HIA value (0.004), it was found to possess excellent oral bioavailability. The ability of laboratories to test compounds for mutagenicity was significantly improved by Bruce Ames' bacterial strains and mutagenicity test procedures, which were published in 1973 (Ames et al., 1973). An extended

analysis from the Ames laboratory that followed this publication demonstrated that the test's mutagenicity was a high predictor of carcinogenicity (McCann et al., 1975). AMES toxicity test of MITPDQ revealed an AMES value of 0.34. Assessing the acute toxicity of potential drugs in mammals, such as rats or mice, is a crucial step in ensuring their safety. When the synthesized compound's Oral Acute toxicity value was examined, it was found to be 0.644. Because of its harmful impact on human health, carcinogenicity is one of the most concerning toxicological endpoints of chemical substances. Chemicals may cause cancer because of their ability to damage the genome or disrupt cellular metabolism. Many approved drugs were pulled off the market after it was found that they could cause cancer in humans or animals (Onakpoya et al., 2016). The MITPDQ was found to be non-toxic upon examination of its carcinogenicity values

Table 7. Calculated ADMET parameters of MITPDQ

Parameters		MITPDQ	Recommended Values
Physicochemical Property	Molecular Formula	C ₂₀ H ₁₄ F ₃ N ₅ O	-
	Molecular Weight (g/mol)	397.12	0-500
	TPSA (Å ²)	75.66	0-140
Medicinal Chemistry	Lipinski's Rule	Accepted	Accepted
	SAscore	2.918	≥ 6: difficult <6: easy
Absorption	Caco-2 Permeability	-5.011	>-5.15
	MDCK Permeability	2.1 × 10 ⁻⁵	> 20 × 10 ⁻⁶
	HIA	0.004	0-0.3: excellent 0.3-0.7: medium 0.7-1.0: poor
Distribution	PPB	97.7%	< 90%
	BBB Penetration	0.012	0-0.3: excellent 0.3-0.7: medium 0.7-1.0: poor
Metabolism	CYP1A2 inhibitor	0.974	Category 0: Non-substrate / Non-inhibitor; Category 1: substrate/inhibitor
	CYP1A2 substrate	0.758	
	CYP2C19 inhibitor	0.892	
	CYP2C19 substrate	0.071	
	CYP2C9 inhibitor	0.805	
	CYP2C9 substrate	0.429	
	CYP2D6 inhibitor	0.778	
	CYP2D6 substrate	0.443	
	CYP3A4 inhibitor	0.786	
CYP3A4 substrate	0.334		
Excretion	CL	4.105	High: >15 mL/min/kg; moderate: 5-15 mL/min/kg; low: <5 mL/min/kg
	T _{1/2}	0.242	0-0.3: excellent 0.3-0.7: medium 0.7-1.0: poor
Toxicity	hERG Blockers	0.584	0-0.3: excellent 0.3-0.7: medium 0.7-1.0: poor
	AMES Toxicity	0.34	
	Rat Oral Acute Toxicity	0.644	
	Carcinogenicity	0.109	

4. Conclusions

Within the scope of study novel imidazole and quinoline-based new azo compound was synthesized and its structure was elucidated with spectroscopic techniques. The quantum chemical calculations were also investigated and it was concluded that theoretical values were compatible with experimental ones. After optimized geometry of MITPDQ was obtained, By using this geometry data, the molecular docking studies were accomplished with cancer related proteins. The docking results were between -8.4 and -11.0 kcal/mol. The highest docking score between 2XIR and MITPDQ. The ADMET parameters were also calculated and the results were examined in terms of to be used as a drug. It was concluded that from ADMET and molecular docking studies, The MITPDQ would to be a drug candidate for cancer treatment after further investigations have been done.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author 1: Conceptualization, Investigation, Methodology/Study design, Visualization, Writing – original draft.

Author 2: Conceptualization, Investigation, Methodology/Study design, Visualization, Writing – original draft.

Author 3: Conceptualization, Methodology/Study design, Visualization, Writing – original draft, Writing – review and editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

5. References

Ahadi, H., & Emami, S., 2020. Modification of 7-piperazinylquinolone antibacterials to promising anticancer lead compounds: Synthesis and in vitro studies. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **187**, 111970. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111970>

Akkachairin, B., Rodphon, W., Reamtong, O., Mungthin, M., Tummatorn, J., Thongsornkleeb, C., & Ruchirawat, S., 2020. Synthesis of neocryptolepines and carbocycle-fused quinolines and evaluation of their anticancer and antiplasmodial activities. *Bioorganic Chemistry*, **98**, 103732. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103732>

Ames, B. N., Lee, F. D., & Durston, W. E., 1973. An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens.

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **70(3)**, 782–786. <https://doi.org/10.1073/pnas.70.3.782>

Bauernschmitt, R., & Ahlrichs, R., 1996. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, **256(4–5)**, 454–464. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00440-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00440-X)

Becke, A. D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, **38(6)**, 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>

Berman, H. M., 2000. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Research*, **28(1)**, 235–242. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>

BIOVIA, 2021 Discovery Studio Visualizer, version 21.1.0.20298. Dassault Systèmes, San Diego, CA.

Bueno, J., 2015. Antimicrobial Models in Nanotechnology. In *Nanotechnology in Diagnosis, Treatment and Prophylaxis of Infectious Diseases* 19–38. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801317-5.00002-5>

Carugo, A., & Draetta, G. F., 2019. Academic Discovery of Anticancer Drugs: Historic and Future Perspectives. *Annual Review of Cancer Biology*, **3(1)**, 385–408. <https://doi.org/10.1146/annurev-cancerbio-030518-055645>

Casida, M. E., Jamorski, C., Casida, K. C., & Salahub, D. R., 1998. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *The Journal of Chemical Physics*, **108(11)**, 4439–4449. <https://doi.org/10.1063/1.475855>

Choi, H. G., Ren, P., Adrian, F., Sun, F., Lee, H. S., Wang, X., Ding, Q., Zhang, G., Xie, Y., Zhang, J., Liu, Y., Tuntland, T., Warmuth, M., Manley, P. W., Mestan, J., Gray, N. S., & Sim, T., 2010. A Type-II Kinase Inhibitor Capable of Inhibiting the T315I “Gatekeeper” Mutant of Bcr-Abl. *Journal of Medicinal Chemistry*, **53(15)**, 5439–5448. <https://doi.org/10.1021/jm901808w>

Debela, D. T., Muzazu, S. G., Heraro, K. D., Ndalama, M. T., Mesele, B. W., Haile, D. C., Kitui, S. K., & Manyazewal, T., 2021. New approaches and procedures for cancer treatment: Current perspectives. *SAGE Open Medicine*, **9**, 205031212110343. <https://doi.org/10.1177/20503121211034366>

Ditchfield, R., 1972. Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility. *The Journal of Chemical Physics*, **56(11)**, 5688–5691.

- <https://doi.org/10.1063/1.1677088>
- Faudone, G., Zhubi, R., Celik, F., Knapp, S., Chaikuad, A., Heering, J., & Merk, D., 2022. Design of a Potent TLX Agonist by Rational Fragment Fusion. *Journal of Medicinal Chemistry*, **65**(3), 2288–2296. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.1c01757>
- Ferreira, L. L. G., & Andricopulo, A. D., 2019. ADMET modeling approaches in drug discovery. *Drug Discovery Today*, **24**(5), 1157–1165. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.03.015>
- Frisch, M. J., Trucks, H. B., Schlegel, G. E., Scuseria, M. A., Robb, J. R., Cheeseman, G., Scalmani, V., Barone, G. A., Petersson, H., Nakatsuji, X., Li, M., Caricato, A., Marenich, J., Bloino, B. G., Janesko, R., Gomperts, B., Mennucci, H. P., Hratchian, J. V., Ortiz, A. F. I., D. J. F. 2016. Gaussian 09, Revision E.01. Gaussian, Inc.
- Güney, Y., Dilek, Ö., Sezgin, B., & Tilki, T., 2023. Exploring the Potential of Azo Compounds in Leukemia Treatment: Synthesis and Characterization of New Derivatives with Dimedone and Meldrum's Acid End Groups. *ChemistrySelect*, **8**(35), e20230264. <https://doi.org/10.1002/slct.202302642>
- Hallek, M., 2019. Chronic lymphocytic leukemia: 2020 update on diagnosis, risk stratification and treatment. *American Journal of Hematology*, **94**(11), 1266–1287. <https://doi.org/10.1002/ajh.25595>
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R., 2012. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, **4**(1), 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
- Heravi, M. M., & Zadsirjan, V., 2020. Prescribed drugs containing nitrogen heterocycles: an overview. *RSC Advances*, **10**(72), 44247–44311. <https://doi.org/10.1039/D0RA09198G>
- Hnatiuk, A. P., Bruyneel, A. A. N., Tailor, D., Pandrala, M., Dheeraj, A., Li, W., Serrano, R., Feyen, D. A. M., Vu, M. M., Amatya, P., Gupta, S., Nakauchi, Y., Morgado, I., Wiebking, V., Liao, R., Porteus, M. H., Majeti, R., Malhotra, S. V., & Mercola, M., 2022. Reengineering Ponatinib to Minimize Cardiovascular Toxicity. *Cancer Research*, **82**(15), 2777–2791. <https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-21-3652>
- Hou, T., Wang, J., & Li, Y., 2007. ADME Evaluation in Drug Discovery. 8. The Prediction of Human Intestinal Absorption by a Support Vector Machine. *Journal of Chemical Information and Modeling*, **47**(6), 2408–2415. <https://doi.org/10.1021/ci7002076>
- Jiménez, J., Doerr, S., Martínez-Rosell, G., Rose, A. S., & De Fabritiis, G., 2017. DeepSite: protein-binding site predictor using 3D-convolutional neural networks. *Bioinformatics*, **33**(19), 3036–3042. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btx350>
- Jung, H., Kim, J., Im, D., Moon, H., & Hah, J.-M., 2019. Design, synthesis, and in vitro evaluation of N-(3-(3-alkyl-1H-pyrazol-5-yl) phenyl)-aryl amide for selective RAF inhibition. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **29**(4), 534–538. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2019.01.003>
- Kalinichenko, E., Faryna, A., Bozhok, T., Golyakovich, A., & Panibrat, A., 2023. Novel Phthalic-Based Anticancer Tyrosine Kinase Inhibitors: Design, Synthesis and Biological Activity. *Current Issues in Molecular Biology*, **45**(3), 1820–1842. <https://doi.org/10.3390/cimb45030117>
- Kalinichenko, E., Faryna, A., Bozhok, T., & Panibrat, A., 2021. Synthesis, In Vitro and In Silico Anticancer Activity of New 4-Methylbenzamide Derivatives Containing 2,6-Substituted Purines as Potential Protein Kinases Inhibitors. *International Journal of Molecular Sciences*, **22**(23), 12738. <https://doi.org/10.3390/ijms222312738>
- Kalinichenko, E., Faryna, A., Kondrateva, V., Vlasova, A., Shevchenko, V., Melnik, A., Avdoshko, O., & Belko, A., 2019. Synthesis, Biological Activities and Docking Studies of Novel 4-(Arylaminomethyl)benzamide Derivatives as Potential Tyrosine Kinase Inhibitors. *Molecules*, **24**(19), 3543. <https://doi.org/10.3390/molecules24193543>
- Karabacak Atay, Ç., Dilek, Ö., Tilki, T., & Dede, B., 2023. A novel imidazole-based azo molecule: synthesis, characterization, quantum chemical calculations, molecular docking, molecular dynamics simulations and ADMET properties. *Journal of Molecular Modeling*, **29**(8), 226. <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05625-1>
- Kumar, A., Singh, A. K., Singh, H., Vijayan, V., Kumar, D., Naik, J., Thareja, S., Yadav, J. P., Pathak, P., Grishina, M., Verma, A., Khalilullah, H., Jaremko, M., Emwas, A.-H., & Kumar, P., 2023. Nitrogen Containing Heterocycles as Anticancer Agents: A Medicinal Chemistry Perspective. *Pharmaceuticals*, **16**(2), 299. <https://doi.org/10.3390/ph16020299>
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, **37**(2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- Lipinski, C. A., 2004. Lead- and drug-like compounds: the rule-of-five revolution. *Drug Discovery Today: Technologies*, **1**(4), 337–341. <https://doi.org/10.1016/j.ddtec.2004.11.007>

- Lu, X., Zhang, Z., Ren, X., Pan, X., Wang, D., Zhuang, X., Luo, J., Yu, R., & Ding, K., 2015. Hybrid pyrimidine alkynyls inhibit the clinically resistance related Bcr-ABL T315I mutant. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **25(17)**, 3458–3463.
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.07.006>
- Marella, A., Tanwar, O. P., Saha, R., Ali, M. R., Srivastava, S., Akhter, M., Shaquiquzzaman, M., & Alam, M. M., 2013. Quinoline: A versatile heterocyclic. *Saudi Pharmaceutical Journal*, **21(1)**, 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jsps.2012.03.002>
- McCann, J., Choi, E., Yamasaki, E., & Ames, B. N., 1975. Detection of carcinogens as mutagens in the Salmonella/microsome test: assay of 300 chemicals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **72(12)**, 5135–5139.
<https://doi.org/10.1073/pnas.72.12.5135>
- Merrick, J. P., Moran, D., & Radom, L., 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, **111(45)**, 11683–11700.
<https://doi.org/10.1021/jp073974n>
- Onakpoya, I. J., Heneghan, C. J., & Aronson, J. K., 2016. Post-marketing withdrawal of 462 medicinal products because of adverse drug reactions: a systematic review of the world literature. *BMC Medicine*, **14(1)**, 10.
<https://doi.org/10.1186/s12916-016-0553-2>
- Pandrala, M., Bruyneel, A. A. N., Hnatiuk, A. P., Mercola, M., & Malhotra, S. V., 2022. Designing Novel BCR-ABL Inhibitors for Chronic Myeloid Leukemia with Improved Cardiac Safety. *Journal of Medicinal Chemistry*, **65(16)**, 10898–10919.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.1c01853>
- Pettersen, E. F., Goddard, T. D., Huang, C. C., Couch, G. S., Greenblatt, D. M., Meng, E. C., & Ferrin, T. E., 2004. UCSF Chimera - A visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*, **25(13)**, 1605–1612.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
- Rashid, H. ur, Xu, Y., Muhammad, Y., Wang, L., & Jiang, J., 2019. Research advances on anticancer activities of matrine and its derivatives: An updated overview. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **161**, 205–238.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.10.037>
- Siegel, R. L., Miller, K. D., Wagle, N. S., & Jemal, A., 2023. Cancer statistics, 2023. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, **73(1)**, 17–48.
<https://doi.org/10.3322/caac.21763>
- Singh, N., Vayer, P., Tanwar, S., Poyet, J.-L., Tsaïoun, K., & Villoutreix, B. O., 2023. Drug discovery and development: introduction to the general public and patient groups. *Frontiers in Drug Discovery*, **3**, 1201419.
<https://doi.org/10.3389/fdds.2023.1201419>
- Sung, H., Ferlay, J., Siegel, R. L., Laversanne, M., Soerjomataram, I., Jemal, A., & Bray, F., 2021. Global Cancer Statistics 2020: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, **71(3)**, 209–249.
<https://doi.org/10.3322/caac.21660>
- Trott, O., & Olson, A. J., 2009. AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, **31(2)**, 455–461.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21334>
- Verma, A., Joshi, S., & Singh, D., 2013. Imidazole: Having Versatile Biological Activities. *Journal of Chemistry*, **2013**, 1–12.
<https://doi.org/10.1155/2013/329412>
- Wolinski, K., Hinton, J. F., & Pulay, P., 1990. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*, **112(23)**, 8251–8260.
<https://doi.org/10.1021/ja00179a005>
- Xiong, G., Wu, Z., Yi, J., Fu, L., Yang, Z., Hsieh, C., Yin, M., Zeng, X., Wu, C., Lu, A., Chen, X., Hou, T., & Cao, D., 2021. ADMETlab 2.0: an integrated online platform for accurate and comprehensive predictions of ADMET properties. *Nucleic Acids Research*, **49(W1)**, W5–W14.
<https://doi.org/10.1093/nar/gkab255>
- Yadav, P., & Shah, K., 2021. Quinolines, a perpetual, multipurpose scaffold in medicinal chemistry. *Bioorganic Chemistry*, **109**, 104639.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.104639>
- Zhu, D., Huang, H., Pinkas, D. M., Luo, J., Ganguly, D., Fox, A. E., Arner, E., Xiang, Q., Tu, Z.-C., Bullock, A. N., Brekken, R. A., Ding, K., & Lu, X., 2019. 2-Amino-2,3-dihydro-1H-indene-5-carboxamide-Based Discoidin Domain Receptor 1 (DDR1) Inhibitors: Design, Synthesis, and in Vivo Antipancreatic Cancer Efficacy. *Journal of Medicinal Chemistry*, **62(16)**, 7431–7444.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.9b00365>
- Zhurko, G. A. and Zhurko, D. A. ChemCraft, Tool for treatment of the chemical data, version 1.8; www.chemcraftprog.com



Dynamic Dependence between Oil and Stock Markets: International Evidences with Stochastic Copula Approach

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 31.10.2023

Kabul/Accepted: 27.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Petrol ile Borsalar arasındaki Dinamik Bağımlılık: Stokastik Kopula Yaklaşımı ile Uluslararası Bulgular

Emre YILDIRIM^{1*}, Mehmet Ali CENGİZ²

¹ Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Sürekli Eğitim Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara, Türkiye

² Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Samsun, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Modeling the dependency structure between variables has recently received increasing attention in many disciplines, especially in finance and economics. In this study, the dependence between oil prices and stock markets is investigated through the stochastic copula approach, which is a subset of time-varying copulas. This model enables to capture whole dependency between variables dynamically. Unlike time-varying copulas, it regards the latent process and observations in modeling dependency and thus evaluates the dependency structure in a more comprehensive framework. Empirical findings suggest that dependency between oil and stock markets evolve over time. There is a symmetric dependence between oil and the UK stock market, but the relationship between oil and the US stock exchange is measured by upper tail dependence. This indicates that oil and the US stock market are more likely to move together during periods of market uptrend.

Keywords: Dependency; Stochastic Copula; Dynamic Modeling; Oil Price; International Stock Market.

Öz

Değişkenler arasındaki bağımlılık yapısının modellenmesi son dönemde öncelikle finans ve ekonomi olmak üzere birçok disiplinde giderek artan bir ilgi kazanmıştır. Bu çalışmada, petrol fiyatları ile hisse senedi piyasaları arasındaki bağımlılık, zamanla değişen kopulaların bir sınıfı olan stokastik kopula yaklaşımıyla araştırılmaktadır. Bu model değişkenler arasındaki tüm bağımlılığı dinamik olarak yakalamayı sağlar. Zamanla değişen kopulalardan farklı olarak bağımlılığı modellemede gözlemlerin yanı sıra gizli süreci de dikkate alır ve böylece bağımlılık yapısını daha kapsamlı bir çerçevede değerlendirir. Deneysel bulgular, petrol ve hisse senedi piyasaları arasındaki bağımlılığın zamanla geliştiğini göstermektedir. Petrol ile Birleşik Krallık borsası arasında simetrik bir bağımlılık vardır ancak petrol ile ABD borsası arasındaki ilişki üst kuyruk bağımlılığı ile ölçülmektedir. Bu, petrol ve ABD borsasının yükseliş trendi dönemlerinde birlikte hareket etme eğiliminin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Bağımlılık; Stokastik Kopula; Dinamik Modelleme; Petrol Fiyatı; Uluslararası Borsalar

1. Introduction

There are various dependency structures between variables, and the discovery of these dependencies constitutes one of the main research topics of many fields. Classical approaches used in dependency modeling either require the assumption of normality for the marginals of the relevant variables or are inadequate in modeling various dependency structures such as tail dependency. One of the methods proposed to deal with such issues is copula. According to the theorem of Sklar (1959) who first introduced the existence of copulas, there is a copula function that joins the multivariate distribution function to their univariate marginals. This theorem suggests that there is a copula that can handle various dependency structure between variables with different marginals. Cherubini et al. (2004) states the

fundamental theories of copulas and discusses their different applications in various markets.

McNeil, et al. (2005) presents a comprehensive theory of copulas and reveals effective solutions that copulas offer to some problems in financial risk management. Nelsen (2006) outlines the basic theory of copulas, copula construction methods, and implications of dependency measurements, and also provides many examples in various fields. Caillault and Guegan (2005) present a non-parametric method of obtaining lower and upper tail dependencies based on the Bootstrap approach. It uses the copula approach to model dependencies in the Asian market. It concludes that there is symmetrical dependence between Thailand and Malaysian markets, and asymmetrical dependence between Thailand and Indonesia and Malaysia and Indonesian markets. Hu

(2006) investigates the dependency structure among international financial markets with mixed copulas. This proposed approach offers significant flexibility since it can model different dependency structures. Rodriguez (2007) models the dependencies in Asian and Latin American markets using the Markov-Switching model. It is concluded that the dependence between the relevant markets is asymmetric. These studies are conducted assuming that dependency is constant over time. However, Patton (2006) introduced the time-varying copulas to the literature. In this model, it is assumed that the dependency between variables changes over time. The dependency structure between different financial markets was investigated via time-varying copulas Hu (2010); Haffar and Le Fur (2022); Garcia-Jorcano and Benito (2020); Li and Zeng (2018); Naeem et al. (2021); Rehman et al. (2020), Yang and Hamori (2014). The time-varying copulas, also called the conditional copulas, are estimated by considering only observations. However, in stochastic copula approach, estimations are performed by considering both observations and the latent process, thus utilizing more information in modeling the dependence structure. Therefore, the stochastic copula model evaluates the relationship between variables in a more comprehensive framework. In addition, this approach is recommended as a more suitable model for the dynamics of financial markets, as it assumes that dependence varies over time, like time-varying copulas.

In this study, the dependency structure between oil prices and stock exchange is handled by way of the stochastic copula approach. Autocorrelation and heteroscedasticity problems in each series are overcome by ARMA-GARCH (Autoregressive Moving Average – Generalized Autoregressive Conditional Heteroscedasticity) method and then the dependency structures are investigated with the stochastic copula. It is found that the dependence between oil prices and the UK stock market evolve over time and is symmetrical. It is concluded that the dependence between oil prices and the USA stock market also changes over time, but this relationship is measured by upper tail dependence.

The rest of the paper is organized as follows: the methodology is introduced in Section 2. Data description and empirical findings are presented in Section 3. The results are discussed in Section 4.

2. Methodology

The background of dependency modeling and marginal modeling is given in this section.

2.1 Dependence modeling

There is a need for powerful tools that can overcome many dependency structures, and one of these methods is copula. Since they do not require strict assumptions in dependency modeling, copulas are widely used in many disciplines, especially in finance and econometrics. Moreover, handling asymmetric as well as symmetric dependencies has led to an increased interest in copulas. Let F be the n -dimensional joint distribution function and F_1, \dots, F_n be the marginal distribution functions. There is an n -dimensional copula C for all x in R^n and is defined as follows:

$$F(x_1, \dots, x_n) = C(F_1(x_1), \dots, F_n(x_n)) \tag{1}$$

n -dimensional joint probability density function can be factorized into the product of marginal densities and a copula density:

$$f(x_1, \dots, x_n) = \frac{\partial F(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_1, \dots, x_n} = \frac{\partial C(u_1, \dots, u_n)}{u_1, \dots, u_n} x \prod_{i=1}^n \frac{\partial F_i(x_i)}{\partial x_i}$$

$$f(x_1, \dots, x_n) = c(u_1, \dots, u_n) x \prod_{i=1}^n f_i(x_i) \tag{2}$$

Here c represents the copula density function. Eq. (2) indicates that the joint probability density function can be separated as the product of the marginal densities and a copula that captures whole dependencies between related variables. Additionally, the marginals can be chosen independently of each other, and similarly the copula can be determined independently of the marginals. This provides flexibility in modeling the dependency between variables. Kendall Tau and tail dependency for some copula families are presented in Table 1.

Table 1. Kendall Tau and tail dependency coefficients of copulas

Copula	Kendall Tau	Lower Tail	Upper Tail
Normal/Gaussian	$\tau = \frac{2}{\pi} \arcsin(\theta)$	/	/
Clayton	$\tau = \frac{\theta}{\theta + 2}$	$\lambda_L = 2^{-1/\theta}$	$\lambda_U = 0$
Gumbel	$\tau = 1 - \frac{1}{\theta}$	$\lambda_L = 0$	$\lambda_U = 2 - 2^{1/\theta}$

Notes: Rotated copulas called survival copulas are 180° rotation versions of copulas. They are associated with the Gumbel and Clayton families.

For more information on the copulas, Nelsen (2006) and Joe (2014) can be reviewed. The stochastic copula model proposed by Hafner and Manner (2012) is described as follows. Let $(u_{1,t}, u_{2,t})$ for $t = 1, \dots, T$ be bivariate time series and their distribution function is defined by the copula model with dynamic θ parameter given below.

$$(u_{1,t}, u_{2,t}) \sim C(u_1, u_2 | \theta_t) \quad (3)$$

Where $\theta_t \in \Theta \subset R$ and it is based on the assumption that it the parameter θ_t is driven by an unobserved process. $\theta_t = \Psi(\lambda_t)$ transform is applied to ensure that parameter of the copula remains in its domain. Here, $\Psi: R \rightarrow \Theta$ and transformation Ψ depends on the chosen copula. For information on transformations, the appendix can be viewed. λ_t is the latent process and follows the first order of the Gaussian autoregressive process:

$$\lambda_t = \alpha + \beta\lambda_{t-1} + \kappa\varepsilon_t \quad |\beta| < 1, \kappa > 0 \quad (4)$$

Here ε_t is a Gaussian innovation process. The estimations of parameter are carried out by an independent stochastic process. The model is nonlinear and can be written in its state space representation.

$$(u_{1t}, u_{2t}) | \lambda_t \sim C(u_1, u_2 | \Psi(\lambda_t)) \quad (5)$$

The state equation is given in Eq. (5) and the transition equation is defined as in Eq. (6):

$$\lambda_t = \alpha + \beta\lambda_{t-1} + \kappa\varepsilon_t \quad (6)$$

The parameters in Eq. (6) are estimated by the ML-EIS method, which is a combination of efficient importance sampling (EIS), one of the Monte Carlo simulation methods, and maximum likelihood. For comprehensive information on the parameter estimation process of the stochastic copula model, Hafner and Manner (2012) can be scrutinized.

2.2 Marginal modeling

There is evidence of autocorrelation and heteroscedasticity in financial time series Bollerslev (1986). ARMA – GARCH models are used to overcome such problems and these models are defined as follows:

$$y_t = \mu + \sum_{i=1}^p \varphi_i y_{t-i} + \sum_{j=1}^q \gamma_j a_{t-j} + a_t \quad (7)$$

$$a_t = \sigma_t \varepsilon_t$$

$$\sigma_t^2 = \omega + \sum_{k=1}^m \delta_k \sigma_{t-k}^2 + \sum_{l=1}^n \zeta_l a_{t-l}^2 \quad (8)$$

Where φ and γ are the parameters AR and MA, respectively, and μ is the constant. The parameters ω, δ and ζ in the GARCH model represent constant, GARCH and ARCH parameters, respectively. The standardized

residuals obtained from ARMA-GARCH models are transformed into uniform variables with PIT (Probability Integral Transform), thus providing the required inputs for copulas in dependency modeling.

3. Empirical Findings

The data consists of daily closing prices of oil and stock markets. The labels are ‘UK’ for the FTSE 100 from United Kingdom, ‘USA’ for the S&P 500 from the United States of America and ‘oil’ for the Brent crude oil. The dataset ranges from January 4, 2016 to December 30, 2022 and includes 1726 daily observations. All data is extracted from Yahoo Finance. The study is carried out with MATLAB and R software languages. The prices of oil and stock exchange are exhibited in Fig.1.

Significant trend patterns appear over the whole sample period for each series, implying that the price series are not stationary. For this reason, return series calculated as Eq. (9) are used instead of the original series. These series satisfy the stationarity condition and offer some important statistical properties.

$$r_t = \ln(p_t) - \ln(p_{t-1}) \quad (9)$$

Here, p_t is the price of the asset at time t . The descriptive statistics of oil and stock market returns are presented in Table 2

The returns of the interested stock markets and oil are positive, and the mean return of oil with the highest risk is comparatively higher. The unconditional standard deviations of the returns are larger than their means, indicating that the returns are highly volatile. Although the mean return of the US stock market is three times higher than the mean return of the UK stock market, there is a very little difference between the returns of the two stock markets in terms of median returns. It is observed that all return series are left-skewed and excess kurtosis. This implies that the return series are far from normal distribution. The unconditional correlation coefficients are evaluated as 0.29659 for UK and oil and 0.27111 for US and oil. It is possible to refer a positive significant relationship between the relevant variable pairs. The null hypothesis of normal distribution for all return series is rejected by the JB test. ADF test confirms that the series are stationary. The Ljung Box Q test suggests that there is serial correlation in return series at lag 12 excluding oil and also there is serial correlation in the squares of all series at lag 12. The ARCH effect in return series is confirmed by the Lagrange Multiplier test.

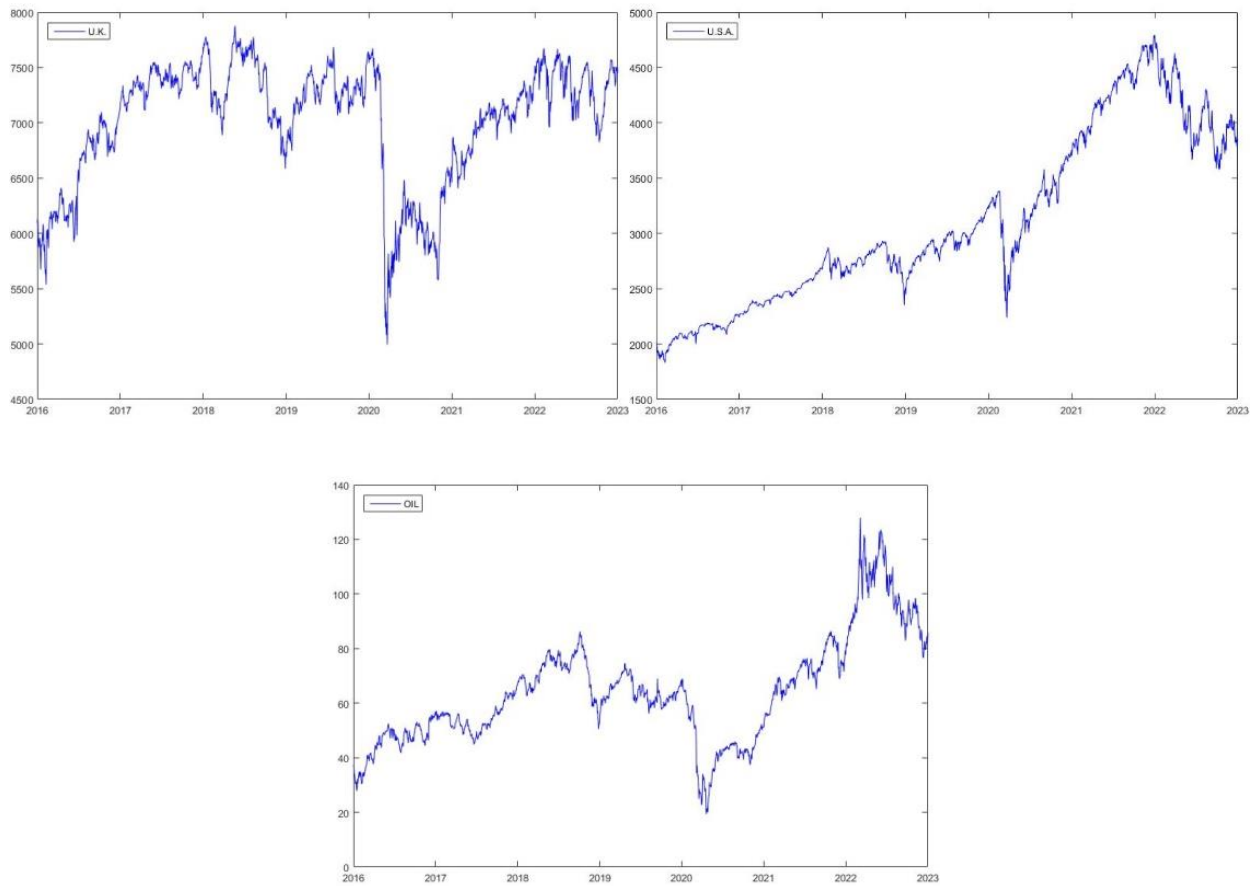


Figure 1. The price series of oil and the stock markets.

Table 2. Descriptive statistics and statistical tests of daily returns

	UK	USA	OIL
Panel A: Descriptive Statistics			
Mean	0.00011	0.00037	0.00048
Std. Dev.	0.01065	0.01231	0.02702
Median	0.00061	0.00070	0.00233
Min	-0.11512	-0.12765	-0.27976
Max	0.08666	0.08968	0.19077
Skewness	-0.89912	-0.83170	-1.17837
Kurtosis	14.25351	15.75640	17.09193
Corr.	0.29659	0.27111	
Panel B: Statistical Tests			
J-B	14876.0***	18093.0***	21454.0***
ADF	-41.8***	-49.3***	-39.8***
Q(12)	47.523***	247.71***	16.993
Q ² (12)	892.85***	2304.7***	448.24***
ARCH(12)	423.77***	673.45***	250.63***

Notes: This table exhibits summary statistics for UK and USA stock market returns. The sample period is from January 1, 2016 to December 31, 2022. Correlation refers to the relationship between oil and stock exchange returns. *** indicates the rejection of the null hypotheses of normality, nonstationary, no autocorrelation and homoscedasticity at % 1 significance level.

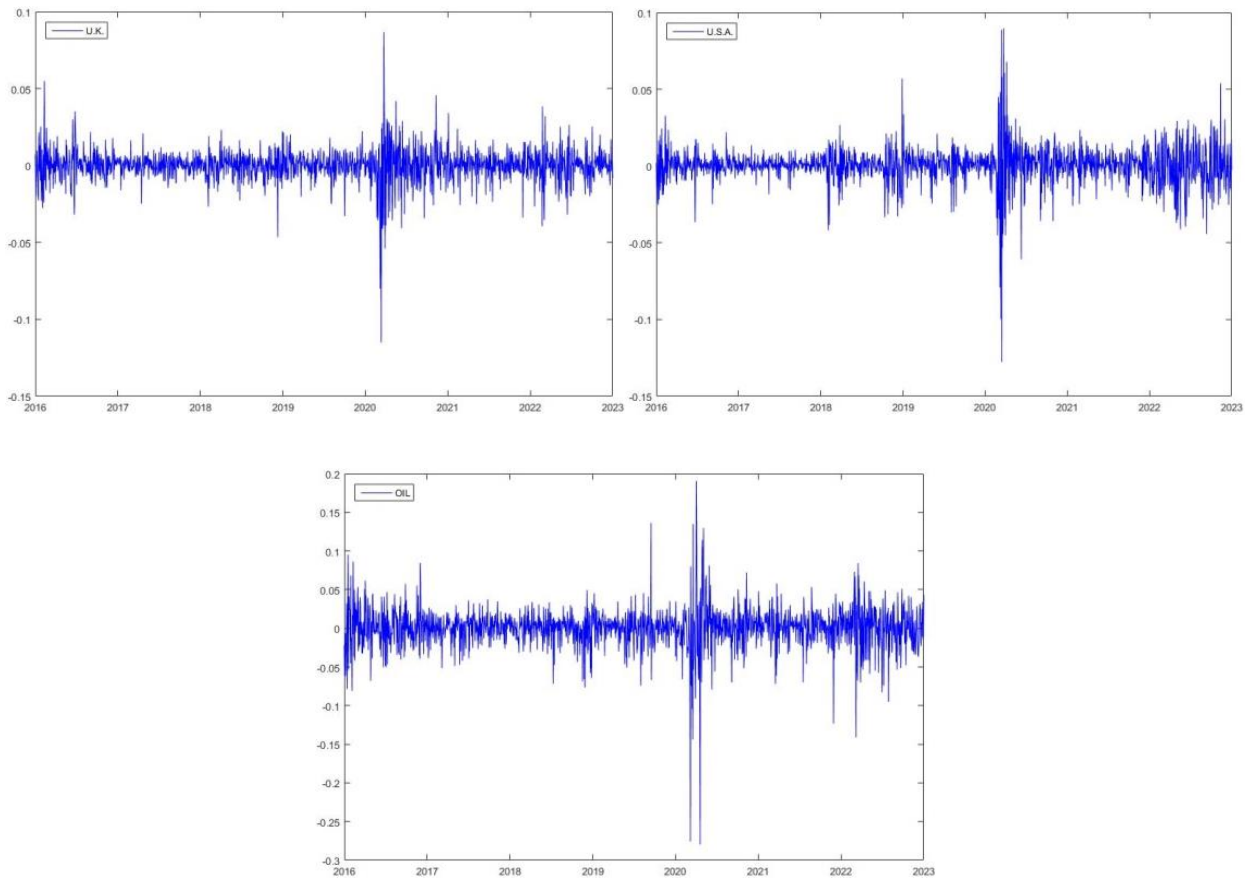


Figure 2. The return series of oil and the stock markets.

These results reveal that the ARMA-GARCH approach¹ is needed in modeling the marginals of return series. The standardized residuals obtained from the ARMA-GARCH model are independent and identically distributed. By applying probability integral transformation to the standardized residuals obtained from ARMA-GARCH models, the uniform inputs required for the copula are produced. The original series of oil and stock markets are exhibited in Fig. 1. It is clear that there are trend patterns in the series, implying that the series are not stationary. Although the upward trend in the UK stock exchange and oil prices ended in the first half of 2018, it has been observed that the upward trend in oil and the USA stock market, which started in 2016, continues until 2022. After the declaration of Covid-19 as an epidemic disease by the World Health Organization, sharp fall occurred in both stock markets and oil prices. The US stock market compensated for these declines more quickly. Common levels between oil and stock markets are presented in Fig. A1 in the Appendix. The return series of the related variables are shown in Fig. 2. These series appear to be stationary around the mean. However, high volatility emerged in the return series during the period of negative events affecting financial systems. It is evident that there is volatility clustering in the series. It can be said that volatility has increased in the oil and stock exchange after the Covid-19 pandemic period. Due to the structure of the

stochastic copula approach, the dependency structure between variables is considered in pairs. In this study, the dependency between oil and stock exchange are analysed separately. According to the log likelihood, AIC and BIC criterions, the best fitted copula model is selected. In the stochastic copula model, the β parameter indicates persistency in the dependency, while the κ parameter refers whether the dependency is dynamic or not (Marimoutou and Soury, 2015). The best fitted stochastic copula results for each pair of variables are presented in Table 3. Gumbel, Clayton, Normal, Rotated Clayton and Rotated Gumbel copulas are investigated and the dependence between the UK stock market and oil is best modeled with the normal copula. The β parameter indicates high persistency in the dependence between the UK stock market and oil. Since the κ parameter is not equal to zero, there is a dynamic dependence between the UK stock exchange and oil and the dependency is symmetrical and time-varying. The Gumbel copula for the dependency between oil and US stock market is the best fitted model. Since the value of the β parameter is 0.9234, there is high persistency in the dependency between the relevant markets. The κ parameter being non-zero hints that the dependence between the US stock market and oil evolves over time. Moreover, the relationship between the US stock market and oil is measured by upper tail dependency because Gumbel copula can only

¹ The results of ARMA-GARCH models are available upon request

model upper tail dependence. This means that the US stock market and oil prices tend to move together more during periods of market uptrend than during periods of market downtrend. Since the USA is one of the world's largest oil exporting countries, the rise in oil prices contributes to the USA's financial markets, and this is

supported by the results of the stochastic copula. The results of all stochastic copula models estimated for oil and stock exchange are reported in Table A1 and Table A2 in the Appendix. The dependence paths between oil and stock markets are exhibited in Fig. 3.

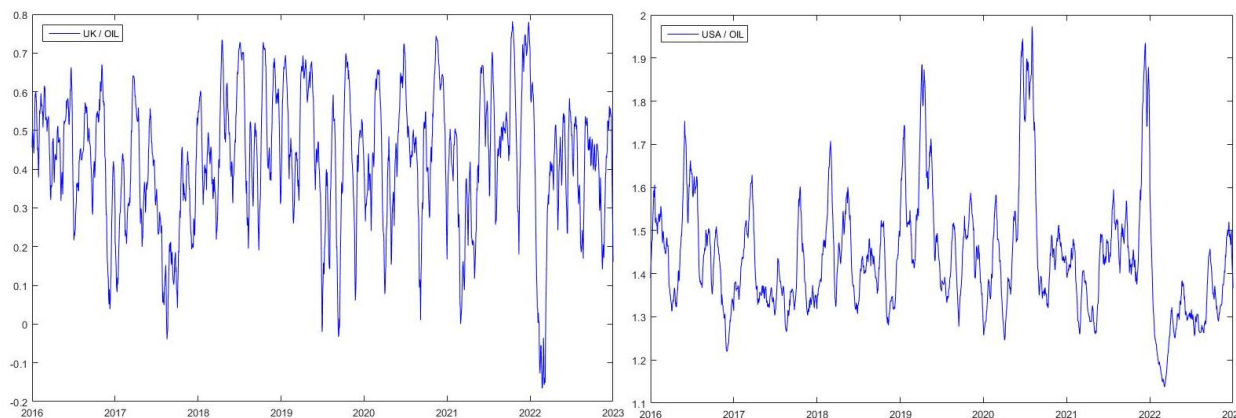


Figure 3. Dependence path of oil and the stock markets.

Table 3. Parameter estimations of the best fitted stochastic copula.

	α S.E.	β S.E.	κ S.E.	Log L	AIC	BIC
OIL – UK	0.0720	0.8563	0.2030	128.0075	-254.015	-248.562
(Normal)	(0.0266)	(0.0500)	(0.0474)			
OIL – USA	-0.0766	0.9234	0.2249	102.4549	-202.910	-197.457
(Gumbel)	(0.0520)	(0.0498)	(0.0999)			

Notes: This table exhibits estimations of the parameter for stochastic copula models. The parameters represent constant term, persistence level and dynamic dependency, respectively.

It is apparent that the dependency between oil and stock exchange changes dramatically over time. While the unconditional correlation coefficient between oil and the UK stock exchange is 0.29659 (<0.05), the average of the conditional correlation coefficient, described as the average of the parameter estimations of the normal copula with only the ρ_t correlation coefficient parameter, is 0.4211. Additionally, it is found out that there is an asymmetric dependence structure between oil and the US stock market through the stochastic copula approach. While well-known relationship coefficients can evaluate unconditional relationships between variables, the stochastic copula approach can model time-varying symmetric and asymmetric dependencies such as tail dependencies between variables. Thus, it provides more information on the dependence structure between the relevant variables and gives more realistic results by considering this dependency structure in a time-dependent manner.

4. Conclusion Remarks

The dependency modeling between variables has become popular recently, particularly in finance and economics. In

this study, dependency patterns between oil and stock markets are handled through the stochastic copula approach. The data set consists of FTSE 100 and S&P 500 from international stock markets and Brent crude oil spot prices from oil markets. To ensure the stationarity, log-return series are used instead of price series. Dependency modeling consists of two stages: First, modeling the marginals and then modeling the dependency between the variables.

The marginal distributions of the oil and stock markets are estimated with the ARMA-GARCH approach. The resulting standardized residuals are transformed into uniform inputs. The best fitted stochastic copula models are estimated based on these inputs. Then, the stochastic copula approach is considered to model the dependency structure between oil and stock markets. This approach enables to handle the dependency structure between variables dynamically. The stochastic copula models differ from the time-varying copulas because they consider the unobservable process as well as observations in modeling the dependency. Thus, this approach models the dependency in a broad way by utilizing more information on the variables. Since the stochastic copula approach

does not need any assumptions on the marginals of the variables, it can model the dependence between the related variables flexibly. Empirical findings find out that the dependence between oil and stock exchange changes over time. Additionally, there is symmetrical dependence between oil and the UK stock market since the dependence between the two markets is best modeled by the normal copula. Gumbel copula is the best fitted model for the dependency structure between oil and the US stock market, and the relationship between the relevant markets is evaluated by upper tail dependency. This indicates that oil prices and the US stock market are more likely to move together during market uptrends.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Investigation, methodology and software, visualization and writing – original draft and editing.

Author-2: Conceptualization, review, supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

The dataset that support the findings of this study are available from the corresponding author upon request.

5. References

- Bollerslev, T., 1986. Generalized autoregressive conditional heteroskedasticity. *Journal of Econometrics*, **31**(3), 307-327.
[https://doi.org/10.1016/0304-4076\(86\)90063-1](https://doi.org/10.1016/0304-4076(86)90063-1)
- Caillault, C. and Guegan, D., 2005. Empirical estimation of tail dependence using copulas: application to Asian markets. *Quantitative finance* **5**(5): 489-501.
<https://doi.org/10.1080/14697680500147853>
- Cherubini, U., Luciano, E. and Vecchiato, W., 2004. Copula methods in finance. John Wiley & Sons.
- Garcia-Jorcano, L. and Benito, S., 2020. Studying the properties of the Bitcoin as a diversifying and hedging asset through a copula analysis: Constant and time-varying. *Research in International Business and Finance*, **54**, 101300.
<https://doi.org/10.1016/j.ribaf.2020.101300>
- Haffar, A. and Le Fur, É., 2022. Dependence structure of CAT bonds and portfolio diversification: a copula-GARCH approach. *Journal of Asset Management*, **23**(4): 297-309.
<https://www.doi.org/10.1057/s41260-022-00271-3>
- Hafner, C. M. and Manner, H., 2012. Dynamic stochastic copula models: Estimation, inference and applications. *Journal of applied econometrics*, **27**(2): 269-295.
<https://doi.org/10.1002/jae.1197>
- Hu, J., 2010. Dependence structures in Chinese and US financial markets: a time-varying conditional copula approach. *Applied Financial Economics*, **20**(7): 561-583.
<https://doi.org/10.1080/09603100903459865>
- Hu, L., 2006. Dependence patterns across financial markets: a mixed copula approach. *Applied financial economics*, **16**(10): 717-729.
<https://doi.org/10.1080/09603100500426515>
- Joe, H., 2014. Dependence modeling with copulas. CRC press.
- Li, B. and Zeng, Z., 2018. Time-varying dependence structures of equity markets of China, ASEAN and the USA. *Applied Economics Letters*, **25**(2): 87-91.
<https://doi.org/10.1080/13504851.2017.1296545>
- McNeil, A. J., Frey, R. and Embrechts, P., 2005. Quantitative risk management: concepts, techniques and tools-revised edition. Princeton university press.
- Marimoutou, V., and Soury, M. (2015). Energy markets and CO2 emissions: Analysis by stochastic copula autoregressive model. *Energy*, **88**, 417-429.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.060>
- Naeem, M. A., Bouri, E., Costa, M. D., Naifar, N. and Shahzad, S. J. H., 2021. Energy markets and green bonds: A tail dependence analysis with time-varying optimal copulas and portfolio implications. *Resources Policy*, **74**, 102418.
<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102418>
- Nelsen, R. B., 2006. An introduction to copulas. Springer.
- Patton, A. J., 2006. Modelling asymmetric exchange rate dependence. *International economic review*, **47**(2): 527-556.
<https://doi.org/10.1111/j.1468-2354.2006.00387.x>
- Rehman, M. U., Asghar, N. and Kang, S. H., 2020. Do Islamic indices provide diversification to bitcoin? A time-varying copulas and value at risk application. *Pacific-Basin Finance Journal*, **61**, 101326.
<https://doi.org/10.1016/j.pacfin.2020.101326>
- Rodriguez, J. C., 2007. Measuring financial contagion: A copula approach. *Journal of empirical finance*, **14**(3): 401-423.
<https://doi.org/10.1016/j.jempfin.2006.07.002>
- Sklar, A., 1959. Functions de Répartition à n dimensions et leurs Marges. *Publications Institut de Statistique de l'Université de Paris* **8**(2) 29–31.
- Yang, L. and Hamori, S., 2014. Gold prices and exchange rates: a time-varying copula analysis. *Applied Financial Economics*, **24**(1): 41-50.
<https://doi.org/10.1080/09603107.2013.859375>

Appendix

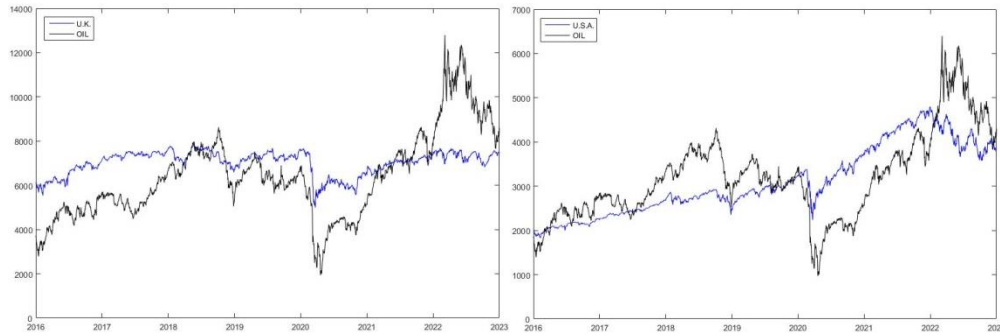


Figure A1. Common levels between oil and the stock markets.

Table A1. Parameter estimations for stochastic copula: UK and OIL

Copula	α	β	κ	Log L	AIC	BIC
	S.E.	S.E.	S.E.			
Gumbel	-0.0925 (0.0352)	0.9023 (0.0346)	0.3297 (0.0763)	127.6229	-253.246	-247.793
Clayton	-0.0593 (0.0261)	0.9256 (0.0346)	0.3084 (0.0677)	92.3139	-182.628	-177.175
Normal	0.0720 (0.0266)	0.8563 (0.0500)	0.2030 (0.0474)	128.0075	-254.015	-248.562
Rotated Gumbel	-0.1092 (0.0390)	0.9118 (0.0325)	0.3457 (0.0676)	107.8554	-213.711	-208.258
Rotated Clayton	-0.0479 (0.0164)	0.8837 (0.0345)	0.3944 (0.0595)	110.6160	-219.232	-213.779

Table A2. Parameter estimates for stochastic copula: USA and OIL

Copula	α	β	κ	Log L	AIC	BIC
	S.E.	S.E.	S.E.			
Gumbel	-0.0766 (0.0520)	0.9234 (0.0313)	0.2249 (0.0999)	102.4549	-202.910	-197.457
Clayton	-0.0521 (0.0310)	0.9450 (0.0313)	0.2327 (0.0849)	66.2312	-130.462	-125.009
Normal	0.0469 (0.0223)	0.8981 (0.0470)	0.1409 (0.0436)	100.0040	-198.008	-192.555
Rotated Gumbel	-0.0805 (0.0480)	0.9420 (0.0332)	0.2505 (0.0861)	74.0597	-146.119	-140.666
Rotated Clayton	-0.0616 (0.0361)	0.8525 (0.0726)	0.3413 (0.1159)	89.6505	-177.301	-171.848



Construction of the New Wave Solutions of Modified Camassa-Holm and Degasperis-Procesi Equations with Atangana's Conformable Derivative

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 30.11.2023

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Atangana Konformal Türevli Modifiye Camassa-Holm ve Degasperis-Procesi Denklemlerinin Yeni Dalga Çözümlerinin Elde Edilmesi

Özlem KIRCI*

Kırklareli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Kırklareli, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada, akışkanlar mekaniği, hidrodinamik ve fiber optik alanlarında birçok fiziksel olayı tanımlamak için sıkça kullanılması nedeni ile zaman-kesirli modifiye Camassa-Holm (mCH) ve zaman-kesirli modifiye Degasperis-Procesi (mDP) denklemlerinin yeni tam çözümlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu kesirli denklemler, Atangana konformal türevi göz önüne alınarak nonlineer adi diferansiyel denklemlere dönüştürülmüştür. Kesirli evölüsyon denklemlerinin istenen tam çözümlerini elde etmek için bu nonlineer adi diferansiyel denklemlere $(m+1/G')$ -genişleme metodu uygulanmıştır. Hesaplamalar Mathematica yazılım sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada sunulan çözümler literatürde zaman-kesirli CH ve DP denklemleri için elde edilen çözümler ile kıyaslanmış ve çözümlerin davranışları grafiksel olarak sunulmuştur.

Abstract

In this study it is aimed to expose the new exact wave solutions of time-fractional modified Camassa-Holm (mCH) and time-fractional modified Degasperis-Procesi (mDP) equations due to being extensively used to delineate many physical phenomena in fluid mechanics, hydrodynamics and optical fibers. The aforementioned fractional equations are transformed into nonlinear ordinary differential equations (NLODE) considering the Atangana's conformable derivative (ACD). Then the $(m+1/G')$ -expansion method is applied for these NLODEs to obtain the desired exact solutions of the fractional evolution equations. The evaluations are fulfilled through the software system Mathematica. Also the reported solutions in this manuscript are compared with the ones in the literature for the time-fractional CH and DP equations and the behaviors of the solutions are presented graphically.

Anahtar Kelimeler: Camassa-Holm ve Degasperis-Procesi Denklemleri; $(m+1/G')$ -Genişleme Metodu; Atangana Konformal Türevi.

Keywords: Camassa-Holm and Degasperis-Procesi Equations; $(m+1/G')$ -Expansion Method; Atangana's Conformable Derivative.

1. Introduction

In recent years, many researchers are motivated by the applications of nonlinear partial differential equations (NLPDEs) with fractional derivatives (FD). In this context, a time delay fractional COVID-19 SEIR epidemic model is solved via Caputo FD (Kumar and Erturk 2023), the FDs based on the Mittag-Leffler kernels in the Liouville-Caputo concept has been regarded to investigate the conveyance of infectious diseases in a prey-predator system (Ghanbari 2023), a fractional order model for the transmission of Chlamydia is considered to explore the dynamics of the disease (Vellappandi et al. 2023), a time-fractional HIV/AIDS model is analyzed in the sense of Atangana-Baleanu Caputo derivative (Farman et al. 2023), a fractional order stochastic model based on the Lotka-Volterra system is presented (Ali and Khan 2023), fractional Maclaurin series is employed to solve various

fractional differential equations that arise in physics and engineering (Alquran 2023), an iterative method by combining the generalized power series and artificial neural networks is proposed to solve certain fractal-fractional differential equations (Shloof 2023), a fractional order mathematical model governing meningitis is presented and the dynamics of the disease is studied (Peter et al. 2022), a new defined Liouville-Caputo fractional conformable derivative is considered through modeling some real world problems (Ozarlan et al. 2019).

The fractional Sturm-Liouville problems which have important applications in science, engineering and mathematics have analyzed by Ercan (2020; 2022) and Bas et al. (2021). The conformable Dirac system with separated boundary conditions are studied by Ercan and Bas (2021). These researches underline the efficiency of

fractional calculus in modeling real world problems. The FD is one of the main notions in this area. Therefore several definitions for FDs such as Riemann-Liouville, Caputo and Grünwald-Letnikov derivatives are reported which are generalizations of classical derivative. On the other hand these FDs have some disadvantages in applications. For instance, Riemann-Liouville derivative of a constant does not result with zero or the Caputo derivative needs much requirement of regularity for differentiability (Atangana 2017).

Alternative FD definitions are presented to eliminate these drawbacks which have compatible properties with the traditional derivative. Within this framework, Khalil et al. (2014) have introduced a new conformable FD. Atangana (2015) has also defined a new local derivative by motivating the study of Khalil et al. (2014) and named it beta derivative or ACD.

In this paper, a physically significant equation called modified δ -equation in Eq. (1) is considered (Jawarneh 2023, Zhang et al. 2023, Fang et al. 2022, Ganji 2008, Wazwaz 2007):

$$\frac{\partial^\alpha v(x,t)}{\partial t^\alpha} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} \right) + (\delta + 1)v^2(x,t) \frac{\partial v(x,t)}{\partial x} - \delta \frac{\partial v(x,t)}{\partial x} \frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} - v(x,t) \frac{\partial^3 v(x,t)}{\partial x^3} = 0. \tag{1}$$

In Eq. (1) setting $\delta = 2$ and $\delta = 3$ gives the fractional mCH and the mDP equations, respectively as follows,

$$\frac{\partial^\alpha v(x,t)}{\partial t^\alpha} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} \right) + 3v^2(x,t) \frac{\partial v(x,t)}{\partial x} - 2 \frac{\partial v(x,t)}{\partial x} \frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} - v(x,t) \frac{\partial^3 v(x,t)}{\partial x^3} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial^\alpha u(x,t)}{\partial t^\alpha} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \right) + 4u^2(x,t) \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} - 3 \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} - u(x,t) \frac{\partial^3 u(x,t)}{\partial x^3} = 0. \tag{3}$$

In Eq. (3) $u(x,t)$ notation is used instead of $v(x,t)$ to present the solutions of these equations distinguishably. Eq. (2) and Eq. (3) are able to characterize the nonlinear features of dispersive waves. Hence, this family of equations has been an issue for various studies. Veerasha and Prakasha (2020) have applied the q-homotopy analysis transform method; Zhang et al. (2023) used the Aboodh Adomian decomposition and homotopy perturbation transform methods; a method mixing the Elzaki transform, homotopy perturbation method and Adomian decomposition method has been applied by Alesemi (2023); Singh and Gupta (2022) have employed q-homotopy analysis generalized transform method and homotopy perturbation generalized transform method; Alquran et al. (2021) have exhibited new solutions of these equations via Kudryashov-expansion method and the sech-csch function method. Khatun and Akbar (2024)

have applied the $(G'/G, 1/G)$ -expansion method for beta time-fractional mCH and mDP equations.

In this study an analytical method is proposed which is not applied before for Eqs. (2)-(3). This paper aims to obtain the new exact wave solutions of Eqs. (2)-(3) with ACD via $(m + 1/G')$ -expansion method. For this purpose the structure of the present research is as follows: In Section 2 the definition of ACD together with some properties and the steps of the proposed method are given. In Section 3 the $(m + 1/G')$ -expansion method is applied to the time-fractional mCH and mDP equations. In Section 4 the graphical results are presented and the obtained solutions are compared with the ones in the literature. Finally in Section 5 the conclusion is given.

2. Materials and Methods

2.1. Basic definitions

In this subsection the basis about ACD is given that will be used in the background of the research.

Definition 1: Let $\psi: [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ be a function. Then, the β -derivative of ψ is defined as (Atangana 2015)

$${}_0^A D_t^\beta \psi(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\psi\left(t+h\left(t+\frac{1}{\Gamma(\beta)}\right)^{1-\beta}\right) - \psi(t)}{h}, \tag{4}$$

where $0 < \beta \leq 1$ and $\Gamma(\cdot)$ is the gamma function. Atangana (2015) has introduced the properties of this derivative as follows,

1. ${}_0^A D_t^\beta (a\psi(t) + b\Phi(t)) = a{}_0^A D_t^\beta (\psi(t)) + b{}_0^A D_t^\beta (b\Phi(t)), \forall a, b \in \mathbb{R}$,
2. ${}_0^A D_t^\beta (c) = 0, \forall c \in \mathbb{R}$,
3. ${}_0^A D_t^\beta (\psi(t)\Phi(t)) = \Phi(t) {}_0^A D_t^\beta (\psi(t)) + \psi(t) {}_0^A D_t^\beta (\Phi(t))$,
4. ${}_0^A D_t^\beta \left(\frac{\psi(t)}{\Phi(t)} \right) = \frac{\Phi(t) {}_0^A D_t^\beta (\psi(t)) - \psi(t) {}_0^A D_t^\beta (\Phi(t))}{(\Phi(t))^2}, \Phi(t) \neq 0$,
5. ${}_0^A D_t^\beta (\psi(\Phi(t))) = \left(t + \frac{1}{\Gamma(\beta)} \right)^{1-\beta} \Phi'(t) \psi'(\Phi(t))$,

where ψ, Φ are β differentiable functions. The proofs of these items can be found in (Atangana 2015).

2.2 $(m + 1/G')$ -expansion method

Assume a time fractional NLPDE as in Eq. (5), $F(u, u_x, D_t^\beta u, u_{xx}, \dots) = 0, 0 < \beta \leq 1$, $\tag{5}$

where F is a polynomial of u. Eq. (5) is converted into a NLODE as in Eq. (7) with the transformation below,

$$u(x,t) = U(\eta), \eta = x - \frac{\omega}{\beta} \left(t + \frac{1}{\Gamma(\beta)} \right)^\beta, \tag{6}$$

then one gets,

$$G(U, U', U'', \dots) = 0, \tag{7}$$

where $' = \frac{d}{d\eta}$. The proposed method suggests a solution for Eq.(7) as in the form,

$$U(\eta) = \sum_{i=-M}^M a_i \left(m + \frac{1}{G'}\right)^i, \tag{8}$$

where a_i , ($i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm M$), m are constants. M will be determined by regarding homogeneous balance between the nonlinear term and the highest order derivative. The function $G(\eta)$ in Eq. (8) satisfies the differential equation below,

$$G'' + (\lambda + m\mu)G' + \mu = 0. \tag{9}$$

The general solution of Eq. (9) can be found easily as in the form,

$$G = -\frac{\mu\eta}{\lambda+2m\mu} - \frac{A_1}{\lambda+2m\mu} e^{-(\lambda+2m\mu)\eta} + A_2, \tag{10}$$

where A_1, A_2 are constants. Then the term $1/G'$ in Eq. (8) will be determined from Eq. (10).

The suggested solution in Eq. (8) is put into Eq. (7) by considering the term $1/G'$ and the coefficients of the term $\left(m + \frac{1}{G'}\right)^i$ are set to zero to obtain an algebraic equation system for the parameters a_i ($i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, M$), λ, m, μ, A_1 and ω . Evaluating these parameters via Mathematica software, the exact wave solutions of Eq. (5) are revealed.

3. Applications of the $(m + 1/G')$ -Expansion Method

In this section the $(m + 1/G')$ -expansion method is applied to Eq. (2) and Eq. (3) to obtain the exact wave solutions.

3.1. Solutions of the time-fractional mCH equation

Employing the traveling wave transform in Eq. (6), the mCH equation in Eq. (2) becomes,

$$-\omega V' + \omega V'''' + 3V^2V' - 2V'V'' - VV'''' = 0, \tag{11}$$

where $v(x, t) = V(\eta)$. Integrating Eq. (11) with zero integration constant Eq. (12) is obtained as follows,

$$-\omega V + \omega V'' + V^3 - VV'' - \frac{1}{2}(V')^2 = 0. \tag{12}$$

Balancing the terms VV'' and V^3 in Eq. (12) gives $M = 2$ which will be used in Eq. (8) to construct the solution of Eq. (12) as follows,

$$V(\eta) = \sum_{i=-2}^2 a_i \left(m + \frac{1}{G'}\right)^i. \tag{13}$$

Putting Eq. (13) into Eq. (12) and equating the coefficients of the terms $\left(m + \frac{1}{G'}\right)^i$ to zero gives the equations below,

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-6} : -8m^2\lambda^2 a_{-2}^2 - 16m^3\lambda\mu a_{-2}^2 - 8m^4\mu^2 a_{-2}^2 + a_{-2}^3 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-5} : 14m\lambda^2 a_{-2}^2 + 14m^2\lambda\mu a_{-2}^2 - 10m^2\lambda^2 a_{-2} a_{-1} - 20m^3\lambda\mu a_{-2} a_{-1} - 10m^4\mu^2 a_{-2} a_{-1} + 3a_{-2}^2 a_{-1} = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-4} : 6m^2w\lambda^2 a_{-2} + 12m^3w\lambda\mu a_{-2} + 6m^4w\mu^2 a_{-2} - 6\lambda^2 a_{-2}^2 + 12m\lambda\mu a_{-2}^2 + 12m^2\mu^2 a_{-2}^2 + 17m\lambda^2 a_{-2} a_{-1} + 17m^2\lambda\mu a_{-2} a_{-1} - \frac{5}{2}m^2\lambda^2 a_{-1}^2 - 5m^3\lambda\mu a_{-1}^2 - \frac{5}{2}m^4\mu^2 a_{-1}^2 + 3a_{-2} a_{-1}^2 - 6m^2\lambda^2 a_{-2} a_0 - 12m^3\lambda\mu a_{-2} a_0 - 6m^4\mu^2 a_{-2} a_0 + 3a_{-2}^2 a_0 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-3} : -10mw\lambda^2 a_{-2} - 10m^2w\lambda\mu a_{-2} - 10\lambda\mu a_{-2}^2 + 2m^2w\lambda^2 a_{-1} + 4m^3w\lambda\mu a_{-1} + 2m^4w\mu^2 a_{-1} - 7\lambda^2 a_{-2} a_{-1} + 14m\lambda\mu a_{-2} a_{-1} + 14m^2\mu^2 a_{-2} a_{-1} + 4m\lambda^2 a_{-1}^2 + 4m^2\lambda\mu a_{-1}^2 + a_{-1}^3 + 10m\lambda^2 a_{-2} a_0 + 10m^2\lambda\mu a_{-2} a_0 - 2m^2\lambda^2 a_{-1} a_0 - 4m^3\lambda\mu a_{-1} a_0 - 2m^4\mu^2 a_{-1} a_0 + 6a_{-2} a_{-1} a_0 - 4m^2\lambda^2 a_{-2} a_1 - 8m^3\lambda\mu a_{-2} a_1 - 4m^4\mu^2 a_{-2} a_1 + 3a_{-2}^2 a_1 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-2} : -wa_{-2} + 4w\lambda^2 a_{-2} - 8mw\lambda\mu a_{-2} - 8m^2w\mu^2 a_{-2} - 4\mu^2 a_{-2}^2 - 3mw\lambda^2 a_{-1} - 3m^2w\lambda\mu a_{-1} - 11\lambda\mu a_{-2} a_{-1} - \frac{3}{2}\lambda^2 a_{-1}^2 + 3m\lambda\mu a_{-1}^2 + 3m^2\mu^2 a_{-1}^2 - 4\lambda^2 a_{-2} a_0 + 8m\lambda\mu a_{-2} a_0 + 8m^2\mu^2 a_{-2} a_0 + 3m\lambda^2 a_{-1} a_0 + 3m^2\lambda\mu a_{-1} a_0 + 3a_{-1}^2 a_0 + 3a_{-2} a_0^2 + 7m\lambda^2 a_{-2} a_1 + 7m^2\lambda\mu a_{-2} a_1 - m^2\lambda^2 a_{-1} a_1 - 2m^3\lambda\mu a_{-1} a_1 - m^4\mu^2 a_{-1} a_1 + 6a_{-2} a_{-1} a_1 - 4m^2\lambda^2 a_{-2} a_2 - 8m^3\lambda\mu a_{-2} a_2 - 4m^4\mu^2 a_{-2} a_2 + 3a_{-2}^2 a_2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-1} : 6w\lambda\mu a_{-2} - wa_{-1} + w\lambda^2 a_{-1} - 2mw\lambda\mu a_{-1} - 2m^2w\mu^2 a_{-1} - 4\mu^2 a_{-2} a_{-1} - 2\lambda\mu a_{-1}^2 - 6\lambda\mu a_{-2} a_0 - \lambda^2 a_{-1} a_0 + 2m\lambda\mu a_{-1} a_0 + 2m^2\mu^2 a_{-1} a_0 + 3a_{-1} a_0^2 - 3\lambda^2 a_{-2} a_1 + 6m\lambda\mu a_{-2} a_1 + 6m^2\mu^2 a_{-2} a_1 + 2m\lambda^2 a_{-1} a_1 + 2m^2\lambda\mu a_{-1} a_1 + 3a_{-1}^2 a_1 + 6a_{-2} a_0 a_1 +$$

$$8m\lambda^2 a_{-2} a_2 + 8m^2 \lambda \mu a_{-2} a_2 - 2m^2 \lambda^2 a_{-1} a_2 - 4m^3 \lambda \mu a_{-1} a_2 - 2m^4 \mu^2 a_{-1} a_2 + 6a_{-2} a_{-1} a_2 = 0,$$

$$\begin{aligned} \left(m + \frac{1}{\zeta'}\right)^0 : & 2w\mu^2 a_{-2} + w\lambda\mu a_{-1} - \frac{1}{2}\mu^2 a_{-1}^2 - wa_0 - 2\mu^2 a_{-2} a_0 - \lambda\mu a_{-1} a_0 + a_0^3 - m w \lambda^2 a_1 - m^2 w \lambda \mu a_1 - 5\lambda\mu a_{-2} a_1 - \lambda^2 a_{-1} a_1 + 2m\lambda\mu a_{-1} a_1 + 2m^2 \mu^2 a_{-1} a_1 + m\lambda^2 a_0 a_1 + m^2 \lambda \mu a_0 a_1 + 6a_{-1} a_0 a_1 - \frac{1}{2}m^2 \lambda^2 a_1^2 - m^3 \lambda \mu a_1^2 - \frac{1}{2}m^4 \mu^2 a_1^2 + 3a_{-2} a_1^2 + 2m^2 w \lambda^2 a_2 + 4m^3 w \lambda \mu a_2 + 2m^4 w \mu^2 a_2 - 4\lambda^2 a_{-2} a_2 + 8m\lambda\mu a_{-2} a_2 + 8m^2 \mu^2 a_{-2} a_2 + 5m\lambda^2 a_{-1} a_2 + 5m^2 \lambda \mu a_{-1} a_2 + 3a_{-1}^2 a_2 - 2m^2 \lambda^2 a_0 a_2 - 4m^3 \lambda \mu a_0 a_2 - 2m^4 \mu^2 a_0 a_2 + 6a_{-2} a_0 a_2 = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(m + \frac{1}{\zeta'}\right)^1 : & -wa_1 + w\lambda^2 a_1 - 2mw\lambda\mu a_1 - 2m^2 w \mu^2 a_1 - 2\mu^2 a_{-2} a_1 - 2\lambda\mu a_{-1} a_1 - \lambda^2 a_0 a_1 + 2m\lambda\mu a_0 a_1 + 2m^2 \mu^2 a_0 a_1 + 3a_0^2 a_1 + 2m\lambda^2 a_1^2 + 2m^2 \lambda \mu a_1^2 + 3a_{-1} a_1^2 - 6mw\lambda^2 a_2 - 6m^2 w \lambda \mu a_2 - 8\lambda\mu a_{-2} a_2 - 3\lambda^2 a_{-1} a_2 + 6m\lambda\mu a_{-1} a_2 + 6m^2 \mu^2 a_{-1} a_2 + 6m\lambda^2 a_0 a_2 + 6m^2 \lambda \mu a_0 a_2 + 6a_{-1} a_0 a_2 - 4m^2 \lambda^2 a_1 a_2 - 8m^3 \lambda \mu a_1 a_2 - 4m^4 \mu^2 a_1 a_2 + 6a_{-2} a_1 a_2 = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(m + \frac{1}{\zeta'}\right)^2 : & 3\omega\lambda\mu a_1 - \mu^2 a_{-1} a_1 - 3\lambda\mu a_0 a_1 - \frac{3}{2}\lambda^2 a_1^2 + 3m\lambda\mu a_1^2 + 3m^2 \mu^2 a_1^2 + 3a_0 a_1^2 - \omega a_2 + 4\omega\lambda^2 a_2 - 8m\omega\lambda\mu a_2 - 8m^2 \omega \mu^2 a_2 - 4\mu^2 a_{-2} a_2 - 7\lambda\mu a_{-1} a_2 - 4\lambda^2 a_0 a_2 + 8m\lambda\mu a_0 a_2 + 8m^2 \mu^2 a_0 a_2 + 3a_0^2 a_2 + 11m\lambda^2 a_1 a_2 + 11m^2 \lambda \mu a_1 a_2 + 6a_{-1} a_1 a_2 - 4m^2 \lambda^2 a_2^2 - 8m^3 \lambda \mu a_2^2 - 4m^4 \mu^2 a_2^2 + 3a_{-2} a_2^2 = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(m + \frac{1}{\zeta'}\right)^3 : & 2\omega\mu^2 a_1 - 2\mu^2 a_0 a_1 - 4\lambda\mu a_1^2 + a_1^3 + 10\omega\lambda\mu a_2 - 4\mu^2 a_{-1} a_2 - 10\lambda\mu a_0 a_2 - 7\lambda^2 a_1 a_2 + 14m\lambda\mu a_1 a_2 + 14m^2 \mu^2 a_1 a_2 + 6a_0 a_1 a_2 + 10m\lambda^2 a_2^2 + 10m^2 \lambda \mu a_2^2 + 3a_{-1} a_2^2 = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(m + \frac{1}{\zeta'}\right)^4 : & -(5/2)\mu^2 a_1^2 + 6\omega\mu^2 a_2 - 6\mu^2 a_0 a_2 - 17\lambda\mu a_1 a_2 + 3a_1^2 a_2 - 6\lambda^2 a_2^2 + 12m\lambda\mu a_2^2 + 12m^2 \mu^2 a_2^2 + 3a_0 a_2^2 = 0, \end{aligned}$$

$$\left(m + \frac{1}{\zeta'}\right)^5 : -10\mu^2 a_1 a_2 - 14\lambda\mu a_2^2 + 3a_1 a_2^2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{\zeta'}\right)^6 : -8\mu^2 a_2^2 + a_2^3 = 0.$$

Solving this system of equations gives the cases and the corresponding solutions of Eq. (2) which are presented as in the following where η is stated as in Eq. (6).

Case-1:

$$a_{-2} = 2m^2(-1 + \lambda)^2, a_{-1} = -4m(-1 + \lambda)\lambda,$$

$$a_0 = 2(-1 + \lambda^2), a_1 = 0, a_2 = 0,$$

$$\mu = -\frac{1+\lambda}{2m}, \omega = 2.$$

The corresponding solution of Eq. (2) is

$$v_1 = -2 + \lambda^2 + \frac{2m^2(-1+\lambda)^2}{\left(m - \frac{1}{-A_1 e^{\eta + \frac{1+\lambda}{2m}}}\right)^2} - \frac{4m(-1+\lambda)\lambda}{m - \frac{1}{-A_1 e^{\eta + \frac{1+\lambda}{2m}}}}. \quad (14)$$

Case-2:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = 2(-1 + \lambda^2), \mu = -\frac{1+\lambda}{2m}, a_1 = -\frac{4\lambda(1+\lambda)}{m}, a_2 = \frac{2(1+\lambda)^2}{m^2}, \omega = 2.$$

The corresponding solution of Eq. (2) is

$$v_2 = 2(-1 + \lambda^2) - \frac{4\lambda(1+\lambda)\left(m - \frac{1}{-A_1 e^{\eta + \frac{1+\lambda}{2m}}}\right)}{m} + \frac{2(1+\lambda)^2\left(m - \frac{1}{-A_1 e^{\eta + \frac{1+\lambda}{2m}}}\right)^2}{m^2}. \quad (15)$$

Case-3:

$$a_{-2} = 2m^2(-i + \lambda)^2, a_{-1} = -4m\lambda(-i + \lambda), a_0 = 1 + 2\lambda^2, a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = -\frac{i+\lambda}{2m}, \omega = 1.$$

The corresponding solution of Eq. (2) is

$$v_3 = 1 + 2\lambda^2 + \frac{2m^2(-i+\lambda)^2}{\left(m - \frac{i}{-iA_1 e^{i\eta + \frac{i+\lambda}{2m}}}\right)^2} - \frac{4m\lambda(-i+\lambda)}{m - \frac{i}{-iA_1 e^{i\eta + \frac{i+\lambda}{2m}}}}. \quad (16)$$

Case-4:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = 1 + 2\lambda^2, a_1 = -\frac{4\lambda(i+\lambda)}{m}, a_2 = \frac{2(i+\lambda)^2}{m^2}, \mu = -\frac{i+\lambda}{2m}, \omega = 1.$$

The corresponding solution of Eq. (2) is

$$v_4 = 1 + 2\lambda^2 - \frac{4\lambda(i+\lambda)\left(m - \frac{i}{-iA_1 e^{i\eta + \frac{i+\lambda}{2m}}}\right)}{m} + \frac{2(i+\lambda)^2\left(m - \frac{i}{-iA_1 e^{i\eta + \frac{i+\lambda}{2m}}}\right)^2}{m^2}. \quad (17)$$

Case-5:

$$a_{-2} = 2m^2(i + \lambda)^2, a_{-1} = -4m\lambda(i + \lambda), a_0 = 1 + 2\lambda^2, a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = -\frac{i+\lambda}{2m}, \omega = 1.$$

The corresponding solution of Eq. (2) is

$$v_5 = 1 + 2\lambda^2 + \frac{2m^2(i+\lambda)^2}{\left(m + \frac{i}{iA_1e^{-i\eta} + \frac{-i+\lambda}{2m}}\right)^2} - \frac{4m\lambda(i+\lambda)}{m + \frac{i}{iA_1e^{-i\eta} + \frac{-i+\lambda}{2m}}} \quad (18)$$

Case-6:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = 1 + 2\lambda^2, a_1 = -\frac{4\lambda(-i+\lambda)}{m}, a_2 = \frac{2(-i+\lambda)^2}{m^2}, \mu = -\frac{-i+\lambda}{2m}, \omega = 1.$$

The corresponding solution of Eq. (2) is

$$v_6 = 1 + 2\lambda^2 - \frac{4\lambda(-i+\lambda)\left(m + \frac{i}{iA_1e^{-i\eta} + \frac{-i+\lambda}{2m}}\right)}{m} + \frac{2(-i+\lambda)^2\left(m + \frac{i}{iA_1e^{-i\eta} + \frac{-i+\lambda}{2m}}\right)^2}{m^2} \quad (19)$$

Case-7:

$$a_{-2} = 2m^2(1 + \lambda)^2, a_{-1} = -4m\lambda(1 + \lambda), a_0 = 2(-1 + \lambda^2), a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = -\frac{-1+\lambda}{2m}, \omega = 2.$$

The corresponding solution of Eq. (2) is

$$v_7 = -\frac{4m\lambda(1+\lambda)}{m + \frac{1}{A_1e^{-\eta} + \frac{-1+\lambda}{2m}}} + \frac{2m^2(1+\lambda)^2}{\left(m + \frac{1}{A_1e^{-\eta} + \frac{-1+\lambda}{2m}}\right)^2} + 2(-1 + \lambda^2). \quad (20)$$

Case-8:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = 2(-1 + \lambda^2), a_1 = -\frac{4(-1+\lambda)\lambda}{m}, a_2 = \frac{2(-1+\lambda)^2}{m^2}, \mu = -\frac{-1+\lambda}{2m}, \omega = 2.$$

The corresponding solution of Eq. (2) is

$$v_8 = \frac{2\left(m + \frac{1}{A_1e^{-\eta} + \frac{-1+\lambda}{2m}}\right)^2(-1+\lambda)^2}{m^2} - \frac{4\left(m + \frac{1}{A_1e^{-\eta} + \frac{-1+\lambda}{2m}}\right)(-1+\lambda)\lambda}{m} + 2(-1 + \lambda^2). \quad (21)$$

3.2. Solutions of the time-fractional mDP equation

In this subsection the second equation of the modified δ -equation in Eq. (3) is converted into the following NLODE by using the transform in Eq. (6),

$$-\omega U' + \omega U'''' + 4U^2U' - 3U'U'' - UU'''' = 0, \quad (22)$$

where $u(x, t) = U(\eta)$. Integrating Eq. (22) by setting the integration constant zero gives,

$$-\omega U + \omega U'' + \frac{4}{3}U^3 - UU'' - (U')^2 = 0. \quad (23)$$

The terms UU'' and U^3 are considered for the balancing principle to reach $M = 2$. Then the solution of Eq. (23) will be,

$$U(\eta) = \sum_{i=-2}^2 a_i \left(m + \frac{1}{G'}\right)^i. \quad (24)$$

The algebraic equation system is obtained when Eq. (24) is substituted into Eq. (23) as follows,

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-6} : -10m^2\lambda^2 a_{-2}^2 - 20m^3\lambda\mu a_{-2}^2 - 10m^4\mu^2 a_{-2}^2 + \frac{4a_{-2}^3}{3} = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-5} : 18m\lambda^2 a_{-2}^2 + 18m^2\lambda\mu a_{-2}^2 - 12m^2\lambda^2 a_{-2} a_{-1} - 24m^3\lambda\mu a_{-2} a_{-1} - 12m^4\mu^2 a_{-2} a_{-1} + 4a_{-2}^2 a_{-1} = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-4} : 6m^2w\lambda^2 a_{-2} + 12m^3w\lambda\mu a_{-2} + 6m^4w\mu^2 a_{-2} - 8\lambda^2 a_{-2}^2 + 16m\lambda\mu a_{-2}^2 + 16m^2\mu^2 a_{-2}^2 + 21m\lambda^2 a_{-2} a_{-1} + 21m^2\lambda\mu a_{-2} a_{-1} - 3m^2\lambda^2 a_{-1}^2 - 6m^3\lambda\mu a_{-1}^2 - 3m^4\mu^2 a_{-1}^2 + 4a_{-2} a_{-1}^2 - 6m^2\lambda^2 a_{-2} a_0 - 12m^3\lambda\mu a_{-2} a_0 - 6m^4\mu^2 a_{-2} a_0 + 4a_{-2}^2 a_0 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-3} : -10mw\lambda^2 a_{-2} - 10m^2w\lambda\mu a_{-2} - 14\lambda\mu a_{-2}^2 + 2m^2w\lambda^2 a_{-1} + 4m^3w\lambda\mu a_{-1} + 2m^4w\mu^2 a_{-1} - 9\lambda^2 a_{-2} a_{-1} + 18m\lambda\mu a_{-2} a_{-1} + 18m^2\mu^2 a_{-2} a_{-1} + 5m\lambda^2 a_{-1}^2 + 5m^2\lambda\mu a_{-1}^2 + \frac{4a_{-1}^3}{3} + 10m\lambda^2 a_{-2} a_0 + 10m^2\lambda\mu a_{-2} a_0 - 2m^2\lambda^2 a_{-1} a_0 - 4m^3\lambda\mu a_{-1} a_0 - 2m^4\mu^2 a_{-1} a_0 + 8a_{-2} a_{-1} a_0 - 2m^2\lambda^2 a_{-2} a_1 - 4m^3\lambda\mu a_{-2} a_1 - 2m^4\mu^2 a_{-2} a_1 + 4a_{-2}^2 a_1 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-2} : -wa_{-2} + 4w\lambda^2 a_{-2} - 8mw\lambda\mu a_{-2} - 8m^2w\mu^2 a_{-2} - 6\mu^2 a_{-2}^2 - 3mw\lambda^2 a_{-1} - 3m^2w\lambda\mu a_{-1} - 15\lambda\mu a_{-2} a_{-1} - 2\lambda^2 a_{-1}^2 + 4m\lambda\mu a_{-1}^2 + 4m^2\mu^2 a_{-1}^2 - 4\lambda^2 a_{-2} a_0 + 8m\lambda\mu a_{-2} a_0 + 8m^2\mu^2 a_{-2} a_0 + 3m\lambda^2 a_{-1} a_0 + 3m^2\lambda\mu a_{-1} a_0 + 4a_{-1}^2 a_0 + 4a_{-2} a_0^2 + 3m\lambda^2 a_{-2} a_1 + 3m^2\lambda\mu a_{-2} a_1 + 8a_{-2} a_{-1} a_1 + 4a_{-2}^2 a_2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{G'}\right)^{-1} : 6w\lambda\mu a_{-2} - wa_{-1} + w\lambda^2 a_{-1} - 2mw\lambda\mu a_{-1} - 2m^2w\mu^2 a_{-1} - 6\mu^2 a_{-2} a_{-1} - 3\lambda\mu a_{-1}^2 - 6\lambda\mu a_{-2} a_0 - \lambda^2 a_{-1} a_0 + 2m\lambda\mu a_{-1} a_0 + 2m^2\mu^2 a_{-1} a_0 +$$

$$4a_{-1}a_0^2 - \lambda^2 a_{-2}a_1 + 2m\lambda\mu a_{-2}a_1 + 2m^2\mu^2 a_{-2}a_1 + 4a_{-1}^2 a_1 + 8a_{-2}a_0a_1 + 8a_{-2}a_{-1}a_2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{\Gamma'}\right)^0 : 2w\mu^2 a_{-2} + w\lambda\mu a_{-1} - \mu^2 a_{-1}^2 - wa_0 - 2\mu^2 a_{-2}a_0 - \lambda\mu a_{-1}a_0 + (4a_0^3)/3 - mw\lambda^2 a_1 - m^2 w\lambda\mu a_1 - \lambda\mu a_{-2}a_1 + m\lambda^2 a_0a_1 + m^2 \lambda\mu a_0a_1 + 8a_{-1}a_0a_1 - m^2 \lambda^2 a_1^2 - 2m^3 \lambda\mu a_1^2 - m^4 \mu^2 a_1^2 + 4a_{-2}a_1^2 + 2m^2 w\lambda^2 a_2 + 4m^3 w\lambda\mu a_2 + 2m^4 w\mu^2 a_2 + m\lambda^2 a_{-1}a_2 + m^2 \lambda\mu a_{-1}a_2 + 4a_{-1}^2 a_2 - 2m^2 \lambda^2 a_0a_2 - 4m^3 \lambda\mu a_0a_2 - 2m^4 \mu^2 a_0a_2 + 8a_{-2}a_0a_2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{\Gamma'}\right)^1 : -wa_1 + w\lambda^2 a_1 - 2mw\lambda\mu a_1 - 2m^2 w\mu^2 a_1 - \lambda^2 a_0a_1 + 2m\lambda\mu a_0a_1 + 2m^2 \mu^2 a_0a_1 + 4a_0^2 a_1 + 3m\lambda^2 a_1^2 + 3m^2 \lambda\mu a_1^2 + 4a_{-1}a_1^2 - 6mw\lambda^2 a_2 - 6m^2 w\lambda\mu a_2 - \lambda^2 a_{-1}a_2 + 2m\lambda\mu a_{-1}a_2 + 2m^2 \mu^2 a_{-1}a_2 + 6m\lambda^2 a_0a_2 + 6m^2 \lambda\mu a_0a_2 + 8a_{-1}a_0a_2 - 6m^2 \lambda^2 a_1a_2 - 12m^3 \lambda\mu a_1a_2 - 6m^4 \mu^2 a_1a_2 + 8a_{-2}a_1a_2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{\Gamma'}\right)^2 : 3w\lambda\mu a_1 - 3\lambda\mu a_0a_1 - 2\lambda^2 a_1^2 + 4m\lambda\mu a_1^2 + 4m^2 \mu^2 a_1^2 + 4a_0a_1^2 - wa_2 + 4w\lambda^2 a_2 - 8mw\lambda\mu a_2 - 8m^2 w\mu^2 a_2 - 3\lambda\mu a_{-1}a_2 - 4\lambda^2 a_0a_2 + 8m\lambda\mu a_0a_2 + 8m^2 \mu^2 a_0a_2 + 4a_0^2 a_2 + 15m\lambda^2 a_1a_2 + 15m^2 \lambda\mu a_1a_2 + 8a_{-1}a_1a_2 - 6m^2 \lambda^2 a_2^2 - 12m^3 \lambda\mu a_2^2 - 6m^4 \mu^2 a_2^2 + 4a_{-2}a_2^2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{\Gamma'}\right)^3 : 2w\mu^2 a_1 - 2\mu^2 a_0a_1 - 5\lambda\mu a_1^2 + (4a_1^3)/3 + 10w\lambda\mu a_2 - 2\mu^2 a_{-1}a_2 - 10\lambda\mu a_0a_2 - 9\lambda^2 a_1a_2 + 18m\lambda\mu a_1a_2 + 18m^2 \mu^2 a_1a_2 + 8a_0a_1a_2 + 14m\lambda^2 a_2^2 + 14m^2 \lambda\mu a_2^2 + 4a_{-1}a_2^2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{\Gamma'}\right)^4 : -3\mu^2 a_1^2 + 6w\mu^2 a_2 - 6\mu^2 a_0a_2 - 21\lambda\mu a_1a_2 + 4a_1^2 a_2 - 8\lambda^2 a_2^2 + 16m\lambda\mu a_2^2 + 16m^2 \mu^2 a_2^2 + 4a_0a_2^2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{\Gamma'}\right)^5 : -12\mu^2 a_1a_2 - 18\lambda\mu a_2^2 + 4a_1a_2^2 = 0,$$

$$\left(m + \frac{1}{\Gamma'}\right)^6 : -10\mu^2 a_2^2 + (4a_2^3)/3 = 0.$$

The parameters $m, \mu, \omega, a_{-2}, a_{-1}, a_0, a_1, a_2, \lambda$ are evaluated by solving this system with the assist of Mathematica. The following results including different cases and the corresponding solutions are obtained

where $\eta = x - \frac{\omega}{\beta} \left(t + \frac{1}{\Gamma(\beta)}\right)^\beta$.

Case-1:

$$a_{-2} = \frac{3}{32} m^2 \gamma_1, a_{-1} = -\frac{3}{8} m\lambda \left(\sqrt{-125 - 5i\sqrt{15}} + 10\lambda\right), a_0 = \frac{1}{32} (39 - i\sqrt{15} + 60\lambda^2), a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = -\frac{\sigma_1 + \lambda}{2m}, \omega = \frac{1}{8} (11 + 3i\sqrt{15}),$$

where $\sigma_1 = -\lambda + \frac{1}{10} (-\sqrt{-125 - 5i\sqrt{15}} + 10\lambda)$ and $\gamma_1 = -25 - i\sqrt{15} + 4\lambda \left(\sqrt{-125 - 5i\sqrt{15}} + 5\lambda\right)$.

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_1 = \frac{1}{32} (39 - i\sqrt{15} + 60\lambda^2) + \frac{3m^2 \gamma_1}{32 \left(m - \frac{\sigma_1}{2m - A_1 e^{\eta \sigma_1 \sigma_1}}\right)^2} - \frac{30m\lambda(\sigma_2 + \lambda)}{8m - \frac{8\sigma_1}{2m - A_1 e^{\eta \sigma_1 \sigma_1}}}, \tag{25}$$

where $\sigma_2 = \lambda + \frac{1}{10} (-\sqrt{-125 - 5i\sqrt{15}} - 10\lambda)$.

Case-2:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = \frac{1}{32} (39 - i\sqrt{15} + 60\lambda^2), a_1 = \frac{15(-\sigma_1 - \lambda)}{4m}, a_2 = \frac{3\gamma_2}{32m^2}, \mu = \frac{-\sigma_1 - \lambda}{2m}, \omega = \frac{1}{8} (11 + 3i\sqrt{15}),$$

where $\gamma_2 = -25 - i\sqrt{15} - 4(\sqrt{-125 - 5i\sqrt{15}} - 5\lambda)\lambda$.

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_2 = \frac{1}{32} (39 - i\sqrt{15} + 60\lambda^2) + \frac{-30(\sigma_1 + \lambda)\lambda \left(m - \frac{\sigma_1}{2m - A_1 e^{\eta \sigma_1 \sigma_1}}\right)}{8m} + \frac{3\gamma_2 \left(m - \frac{\sigma_1}{2m - A_1 e^{\eta \sigma_1 \sigma_1}}\right)^2}{32m^2}. \tag{26}$$

Case-3:

$$a_{-2} = \frac{3}{32} m^2 \gamma_1, a_{-1} = \frac{15}{4} m(-\sigma_1 - \lambda)\lambda, a_0 = \frac{1}{32} (39 - i\sqrt{15} + 60\lambda^2), a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = \frac{\sigma_2 - \lambda}{2m}, \omega = \frac{1}{8} (11 + 3i\sqrt{15}).$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_3 = \frac{1}{32} (39 - i\sqrt{15} + 60\lambda^2) + \frac{3m^2 \gamma_2}{32 \left(m + \frac{\sigma_2}{A_1 e^{\eta \sigma_2 \sigma_2} + \frac{\lambda - \sigma_2}{2m}}\right)^2} - \frac{30m(\lambda + \sigma_1)\lambda}{8m + \frac{8(\lambda - \sigma_2)}{A_1 e^{\eta \sigma_2 \sigma_2} + \frac{\lambda - \sigma_2}{2m}}}. \tag{27}$$

Case-4:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = \frac{1}{32} (39 - i\sqrt{15} + 60\lambda^2), a_1 = -\frac{15\lambda(\lambda - \sigma_2)}{4m}, a_2 = \frac{3\gamma_1}{32m^2}, \mu = \frac{\sigma_2 - \lambda}{2m}, \omega = \frac{1}{8} (11 + 3i\sqrt{15}).$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_4 = \frac{1}{32}(39 - i\sqrt{15} + 60\lambda^2) - \frac{30\lambda(\lambda - \sigma_2)(m + \frac{\sigma_2}{A1e^{-\eta\sigma_2\sigma_2 + \frac{\lambda - \sigma_2}{2m}}})}{8m} + \frac{3\gamma_1}{32m^2} \left(m + \frac{\sigma_2}{A1e^{-\eta\sigma_2\sigma_2 + \frac{\lambda - \sigma_2}{2m}}} \right)^2. \quad (28)$$

Case-5:

$$a_{-2} = \frac{3}{32}m^2\gamma_3, a_{-1} = \frac{15}{4}m(\sigma_3 - \lambda)\lambda, a_0 = \frac{1}{32}(39 + i\sqrt{15} + 60\lambda^2), a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = \frac{\sigma_4 - \lambda}{20m}, \omega = \frac{1}{8}(11 - 3i\sqrt{15}),$$

$$\text{where } \sigma_3 = \frac{1}{10}(\sqrt{-125 + 5i\sqrt{15}} - 10\lambda) + \lambda, \sigma_4 = \frac{1}{10}(-\sqrt{-125 + 5i\sqrt{15}} - 10\lambda) + \lambda \text{ and } \gamma_3 = -25 + i\sqrt{15} - 4(\sqrt{5i(25i + \sqrt{15})} - 5\lambda)\lambda.$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_5 = \frac{1}{32}(39 + i\sqrt{15} + 60\lambda^2) + \frac{3m^2\gamma_3}{32(m + \frac{\sigma_4}{A1e^{-\eta\sigma_4\sigma_4 + \frac{\lambda - \sigma_4}{2m}}})^2} + \frac{15m(\sigma_3 - \lambda)\lambda}{4(m + \frac{\sigma_4}{A1e^{-\eta\sigma_4\sigma_4 + \frac{\lambda - \sigma_4}{2m}}})}, \quad (29)$$

Case-6:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = \frac{1}{32}(39 + i\sqrt{15} + 60\lambda^2), a_1 = -\frac{15\lambda(\lambda - \sigma_4)}{4m}, a_2 = \frac{3\gamma_4}{32m^2}, \mu = \frac{\sigma_4 - \lambda}{20m}, \omega = \frac{1}{8}(11 - 3i\sqrt{15}),$$

$$\text{where } \gamma_4 = -25 + i\sqrt{15} + 4\lambda(\sqrt{5i(25i + \sqrt{15})} + 5\lambda).$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_6 = \frac{1}{32}(39 + i\sqrt{15} + 60\lambda^2) - \frac{30\lambda(\lambda - \sigma_4)(m + \frac{\sigma_4}{A1e^{-\eta\sigma_4\sigma_4 + \frac{\lambda - \sigma_4}{2m}}})}{8m} + \frac{3\gamma_4}{32m^2} \left(m + \frac{\sigma_4}{A1e^{-\eta\sigma_4\sigma_4 + \frac{\lambda - \sigma_4}{2m}}} \right)^2. \quad (30)$$

Case-7:

$$a_{-2} = \frac{3}{32}m^2\gamma_4, a_{-1} = \frac{15}{4}m\lambda(\sigma_4 - \lambda), a_0 = \frac{1}{32}(39 + i\sqrt{15} + 60\lambda^2), a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = \frac{\sigma_3 - \lambda}{2m}, \omega = \frac{1}{8}(11 - 3i\sqrt{15}).$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_7 = \frac{1}{32}(39 + i\sqrt{15} + 60\lambda^2) + \frac{3m^2\gamma_4}{32\left(m + \frac{\sigma_3}{\frac{\sigma_3 - \lambda}{2m} + A1e^{-\eta\sigma_3\sigma_3}}\right)^2} - \frac{30m\lambda(\lambda - \sigma_4)}{8m + \frac{8\sigma_3}{\frac{\sigma_3 - \lambda}{2m} + A1e^{-\eta\sigma_3\sigma_3}}}. \quad (31)$$

Case-8:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = \frac{1}{32}(39 + i\sqrt{15} + 60\lambda^2), a_1 = \frac{15(\sigma_3 - \lambda)\lambda}{4m}, a_2 = \frac{3\gamma_3}{32m^2}, \mu = \frac{\sigma_3 - \lambda}{2m}, \omega = \frac{1}{8}(11 - 3i\sqrt{15}).$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_8 = \frac{1}{32}(39 + i\sqrt{15} + 60\lambda^2) + \frac{30(\sigma_3 - \lambda)\lambda(m + \frac{\sigma_3}{\frac{\sigma_3 - \lambda}{2m} + A1e^{-\eta\sigma_3\sigma_3}})}{8m} + \frac{3\gamma_3}{32m^2} \left(m + \frac{\sigma_3}{\frac{\sigma_3 - \lambda}{2m} + A1e^{-\eta\sigma_3\sigma_3}} \right)^2. \quad (32)$$

Case-9:

$$a_{-2} = \frac{15}{8}m^2(-1 + \lambda)^2, a_{-1} = -\frac{15}{4}m(-1 + \lambda)\lambda, a_0 = \frac{15}{8}(-1 + \lambda^2), a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = -\frac{1 + \lambda}{2m}, \omega = \frac{5}{2}.$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_9 = \frac{15}{8}(-1 + \lambda^2) + \frac{15m^2(-1 + \lambda)^2}{8\left(m - \frac{1}{-A1e^{\eta} + \frac{1 + \lambda}{2m}}\right)^2} - \frac{15m(-1 + \lambda)\lambda}{4m - \frac{1 + \lambda}{-A1e^{\eta} + \frac{1 + \lambda}{2m}}}. \quad (33)$$

Case-10:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = \frac{15}{8}(-1 + \lambda^2), a_1 = -\frac{15\lambda(1 + \lambda)}{4m}, a_2 = \frac{15(1 + \lambda)^2}{8m^2}, \mu = -\frac{1 + \lambda}{2m}, \omega = \frac{5}{2}.$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_{10} = \frac{15}{8}(-1 + \lambda^2) - \frac{15\lambda(1 + \lambda)(m - \frac{1}{-A1e^{\eta} + \frac{1 + \lambda}{2m}})}{4m} + \frac{15(1 + \lambda)^2(m - \frac{1}{-A1e^{\eta} + \frac{1 + \lambda}{2m}})^2}{8m^2}. \quad (34)$$

Case-11:

$$a_{-2} = \frac{15}{8}m^2(1 + \lambda)^2, a_{-1} = -\frac{15}{4}m\lambda(1 + \lambda), a_0 = \frac{15}{8}(-1 + \lambda^2), a_1 = 0, a_2 = 0, \mu = -\frac{1 + \lambda}{2m}, \omega = \frac{5}{2}.$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_{11} = -\frac{15m\lambda(1+\lambda)}{4(m+\frac{1}{A_1e^{-\eta}+\frac{-1+\lambda}{2m}})} + \frac{15m^2(1+\lambda)^2}{8(m+\frac{1}{A_1e^{-\eta}+\frac{-1+\lambda}{2m}})^2} + \frac{15(-1+\lambda^2)}{8} \quad (35)$$

Case-12:

$$a_{-2} = 0, a_{-1} = 0, a_0 = \frac{15}{8}(-1 + \lambda^2), a_1 = -\frac{15(-1+\lambda)\lambda}{4m}, a_2 = \frac{15(-1+\lambda)^2}{8m^2}, \mu = -\frac{-1+\lambda}{2m}, \omega = \frac{5}{2}.$$

The corresponding solution of Eq. (3) is

$$u_{12} = \frac{15(m+\frac{1}{A_1e^{-\eta}+\frac{-1+\lambda}{2m}})^2(-1+\lambda)^2}{8m^2} - \frac{15(m+\frac{1}{A_1e^{-\eta}+\frac{-1+\lambda}{2m}})(-1+\lambda)\lambda}{4m} + \frac{15}{8}(-1 + \lambda^2). \quad (36)$$

4. Results and Discussions

The new traveling wave solutions of time-fractional mCH and mDP equations are offered above and the results are supported with 3D and 2D plots. The graphical delineation of the solutions in Eq. (14), Eq. (16), Eq. (20), Eq. (28), Eq. (33) and Eq. (34) is presented in Figs. 1-8 for some values of the parameters.

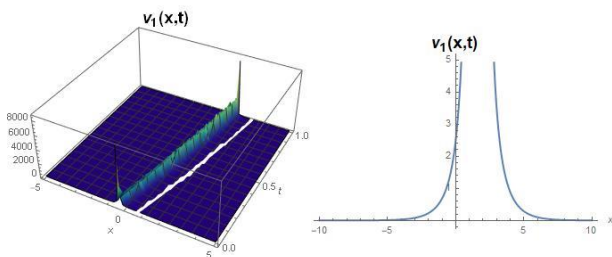


Figure 1. 3D and 2D graphs of Eq. (14) for $m = 1, \lambda = 2, \beta = 0.5, A_1 = 15$ ($t = 1$ for 2D plot).

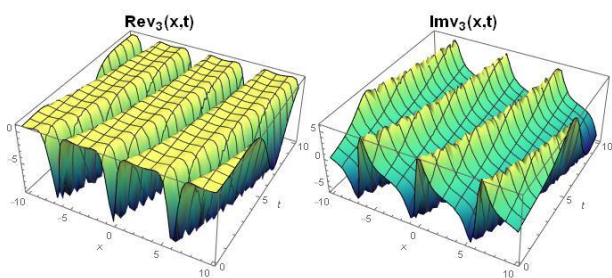


Figure 2. 3D graphs of real and imaginary parts of Eq. (16) for $m = 1, \lambda = 3, \beta = 0.5, A_1 = 4$.

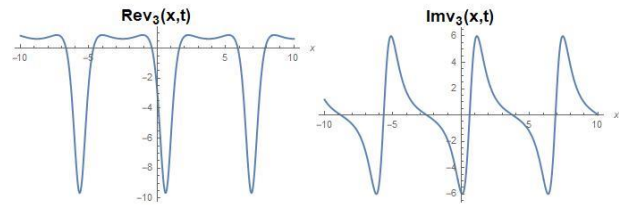


Figure 3. 2D graphs of real and imaginary parts of Eq. (16) for $m = 1, \lambda = 3, \beta = 0.5, A_1 = 4, t = 1$.

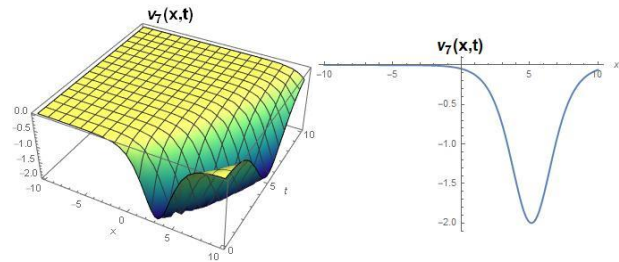


Figure 4. 3D and 2D graphs of Eq. (20) for $m = 0.2, \lambda = 2.5, A_1 = 10, \beta = 0.5$ ($t = 1$ for 2D plot).

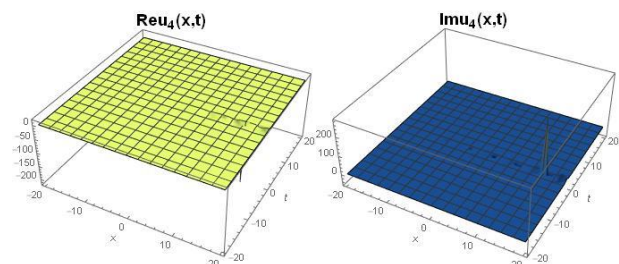


Figure 5. 3D graphs of real and imaginary parts of Eq. (28) for $\lambda = 0.8, m = 1, A_1 = 0.6, \beta = 0.5$.

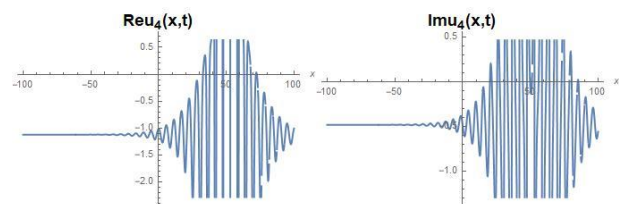


Figure 6. 2D graphs of real and imaginary parts of Eq. (28) for $\lambda = 0.8, m = 1, A_1 = 0.6, \beta = 0.5, t = 1$.

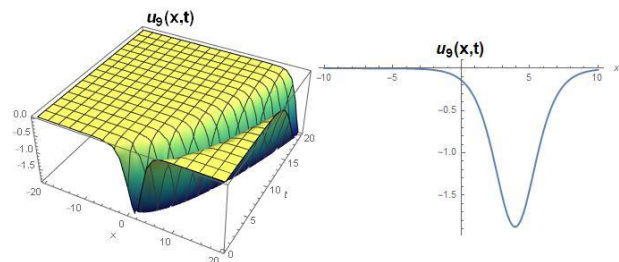


Figure 7. 3D and 2D graphs of Eq. (33) for $m = 1, \lambda = 0.01, A_1 = 5, \beta = 0.5$ ($t = 1$ for 2D plot).

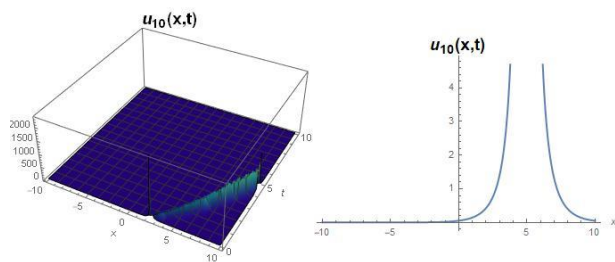


Figure 8. 3D and 2D graphs of Eq. (34) for $m = 4.7, \lambda = 0.3, A_1 = 0.5, \beta = 0.5$ ($t = 1$ for 2D plot).

It is observed that the solutions reported in this study in Eqs. (14-36) have different structures when compared with the solutions obtained in Wazwaz (2006), Wazwaz (2007), Khatun and Akbar (2024). The dependability and the effectiveness of the $(m + 1/G')$ -expansion method are highlighted together with these figures.

5. Conclusion

In conclusion, the new exact wave solutions of the beta time-fractional mCH and mDP equations are evaluated by using the $(m + 1/G')$ -expansion method together with Mathematica software. This method has served as a powerful and an adaptable method to handle in analyzing the nonlinear wave propagation. The exact solutions reported in the present paper have yielded important perceptions for the dynamics of the nonlinear wave propagation. The results may be used to forecast many phenomena such as fluid mechanics, hydrodynamics and optical fibers. For further studies, this method can be used for many other NLPDEs to prove the new exact wave solutions.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, Methodology/Study design, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Visualization, Supervision, Writing – original draft, Writing – review and editing.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Acknowledgement

The authors would like to express their sincere gratitude to the referees and the journal editors for their valuable comments and efforts in helping to improve the manuscript.

References

- Alesemi, M., 2023. Numerical Analysis of Fractional-Order Camassa–Holm and Degasperis–Procesi Models. *Symmetry*, **15**(2), 269. <https://doi.org/10.3390/sym15020269>
- Ali, I., Khan, S.U., 2023. A Dynamic Competition Analysis of Stochastic Fractional Differential Equation Arising in Finance via Pseudospectral Method. *Mathematics*, **11**(6), 1328. <https://doi.org/10.3390/math11061328>
- Alquran, M., 2023. The amazing fractional Maclaurin series for solving different types of fractional mathematical problems that arise in physics and engineering. *Partial Differential Equations in Applied Mathematics*, **7**, 100506. <https://doi.org/10.1016/j.padiff.2023.100506>
- Alquran, M., Ali, M., Jaradat, I., Al-Ali, N., 2021. Changes in the physical structures for new versions of the Degasperis-Procesi-Camassa-Holm model. *Chinese Journal of Physics*, **71**, 85-94. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.11.010>
- Atangana, A., 2017. Fractional operators with constant and variable order with application to geo-hydrology. Academic Press, 79-112.
- Atangana, A., 2015. Derivative with a new parameter: theory, methods and applications. Academic Press, 25-40.
- Bas, E., Metin Turk, F., Ozarslan, R., Ercan, A., 2021. Spectral data of conformable Sturm–Liouville direct problems. *Analysis and Mathematical Physics*, **11**(1), 8. <https://doi.org/10.1007/s13324-020-00428-6>
- Ercan, A., 2020. Adomian decomposition method for solving nonlinear fractional sturm-liouville problem. *Cumhuriyet Science Journal*, **41**(1), 169-175. <http://dx.doi.org/10.17776/csj.632415>
- Ercan, A., 2022. Comparative analysis for fractional nonlinear Sturm-Liouville equations with singular and non-singular kernels. *AIMS Mathematics*, **7**(7), 13325-13343. <https://doi.org/10.3934/math.2022736>
- Ercan, A., Bas, E., 2021. Regular spectral problem for conformable Dirac system with simulation analysis. *Journal of Interdisciplinary Mathematics*, **24**(6), 1497-1514. <https://doi.org/10.1080/09720502.2020.1827507>
- Fang, J., Nadeem, M., Wahash, H.A., 2022. A semianalytical approach for the solution of nonlinear modified camassa–holm equation with fractional order. *Journal of Mathematics*, 5665766. <https://doi.org/10.1155/2022/5665766>

- Farman, M., Jamil, S., Riaz, M.B., Azeem, M., Saleem, M.U., 2023. Numerical and quantitative analysis of HIV/AIDS model with modified Atangana-Baleanu in Caputo sense derivative. *Alexandria Engineering Journal*, **66**, 31-42.
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.11.034>
- Ganji, D.D., Sadeghi, E.M.M., Rahmat, M.G., 2008. Modified Camassa–Holm and Degasperis–Procesi Equations Solved by Adomian's Decomposition Method and Comparison with HPM and Exact Solutions. *Acta applicandae mathematicae*, **104**, 303-311.
<https://doi.org/10.1007/s10440-008-9258-7>
- Ghanbari, B., 2023. A new model for investigating the transmission of infectious diseases in a prey-predator system using a non-singular fractional derivative. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, **46(7)**, 8106-8125.
<https://doi.org/10.1002/mma.7412>
- Jawarneh, Y., Yasmin, H., Al-Sawalha, M.M., Khan, A., 2023. Fractional comparative analysis of Camassa-Holm and Degasperis-Procesi equations. *AIMS Mathematics*, **8(11)**, 25845-62.
<https://doi.org/10.3934/math.20231318>
- Khalil, R., Al Horani, M., Yousef, A., Sababheh, M., 2014. A new definition of fractional derivative. *Journal of computational and applied mathematics*, **264**, 65-70.
<https://doi.org/10.1016/j.cam.2014.01.002>
- Khatun, M.M., Akbar, M.A., (2024). Analytical soliton solutions of the beta time-fractional simplified modified Camassa-Holm equation in shallow water wave propagation. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, **10**, 120-128.
<https://doi.org/10.1007/s43994-023-00085-y>
- Kumar, P., Erturk, V.S., 2023. The analysis of a time delay fractional COVID-19 model via Caputo type fractional derivative. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, **46(7)**, 7618-7631.
<https://doi.org/10.1002/mma.6935>
- Ozarslan, R., Ercan, A., Bas, E., 2019. Novel fractional models compatible with real world problems. *Fractal and Fractional*, **3(2)**, 15.
<https://doi.org/10.3390/fractalfract3020015>
- Peter, O.J., Yusuf, A., Ojo, M.M., Kumar, S., Kumari, N., Oguntolu, F.A., 2022. A mathematical model analysis of meningitis with treatment and vaccination in fractional derivatives. *International Journal of Applied and Computational Mathematics*, **8(3)**, 117.
<https://doi.org/10.1007/s40819-022-01317-1>
- Shloof, A.M., Senu, N., Ahmadian, A., Pakdaman, M., Salahshour, S., 2023. A new iterative technique for solving fractal-fractional differential equations based on artificial neural network in the new generalized Caputo sense. *Engineering with Computers*, **39(1)**, 505-515.
<https://doi.org/10.1007/s00366-022-01607-8>
- Singh, J., Gupta, A., 2022. Computational analysis of fractional modified Degasperis-Procesi equation with Caputo-Katugampola derivative. *AIMS Mathematics*, **8(1)**, 194-212.
<https://doi.org/10.3934/math.2023009>
- Vellappandi, M., Kumar, P., Govindaraj, V., 2023. Role of fractional derivatives in the mathematical modeling of the transmission of Chlamydia in the United States from 1989 to 2019. *Nonlinear Dynamics*, **111(5)**, 4915-4929.
<https://doi.org/10.1007/s11071-022-08073-3>
- Veerasha, P., Prakasha, D.G., 2020. Novel approach for modified forms of Camassa–Holm and Degasperis–Procesi equations using fractional operator. *Communications in Theoretical Physics*, **72(10)**, 105002.
<https://doi.org/10.1088/1572-9494/aba24b>
- Wazwaz, A.M., 2007. New solitary wave solutions to the modified forms of Degasperis–Procesi and Camassa–Holm equations. *Applied Mathematics and Computation*, **186(1)**, 130-141.
<https://doi.org/10.1016/j.amc.2006.07.092>
- Wazwaz, A.M., 2006. Solitary wave solutions for modified forms of Degasperis–Procesi and Camassa–Holm equations. *Physics Letters A*, **352(6)**, 500-504.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.12.036>
- Zhang, K., Alshehry, A.S., Aljahdaly, N.H., Shah, R., Shah, N.A., Ali, M.R., 2023. Efficient computational approaches for fractional-order Degasperis-Procesi and Camassa–Holm equations. *Results in Physics*, **50**, 106549.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2023.106549>

Classification of Traffic Signs Using Transfer Learning Methods

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 17.01.2024

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Transfer Öğrenme Yöntemleri Kullanılarak Trafik İşaretlerinin Sınıflandırılması

Ömer AYKILIÇ¹, Muhammet Sinan BAŞARSLAN^{1,*}, Fatih BAL²

¹ Istanbul Medeniyet University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Computer Engineering, Istanbul, Türkiye

² Kırklareli University, Engineering Faculty, Department of Software Engineering, Kırklareli, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Transportation refers to a process based on the movement of people or vehicles from one place to another. Sea routes and roads have existed for centuries. They generally play a very important role in people's daily life, trade and industrial activities. Highway, a mode of transportation, is the first preferred mode of transportation worldwide. However, various signs and rules have been set by the authorities to prevent chaos on the highways. Traffic signs are the most important of these rules. In this study, transfer learning models (VGG16, VGG19, Xception and EfficientNet) are used to classify traffic signs using a state-of-art traffic signs dataset (German Traffic Sign Detection Benchmark-GTSDb). Accuracy was used as the classification evaluation criterion. The CNN model designed for the study gave the best result with an accuracy rate of 98% and a model competing with the literature was proposed.

Keywords: Trafik işareti görüntüleri; görüntü işleme; sınıflandırma; transfer öğrenme

Öz

Ulaşım, insanların veya araçların bir yerden başka bir yere hareketine dayanan bir süreci ifade eder. Deniz yolları ve karayolları yüzyıllardır var olmuştur. Genellikle insanların günlük yaşamında, ticaretinde ve endüstriyel faaliyetlerinde çok önemli bir rol oynarlar. Bir ulaşım şekli olan karayolu, dünya genelinde ilk tercih edilen ulaşım şeklidir. Ancak karayollarında yaşanan kaosu önlemek için yetkililer tarafından çeşitli işaretler ve kurallar belirlenmiştir. Trafik işaretleri bu kuralların en önemlisidir. Bu çalışmada, transfer öğrenme modelleri (VGG16, VGG19, Xception ve EfficientNet) son teknoloji bir trafik işaretleri veri kümesi (German Traffic Sign Detection Benchmark-GTSDb) kullanılarak trafik işaretlerini sınıflandırmak için kullanılmıştır. Sınıflandırma değerlendirme kriteri olarak doğruluk kullanılmıştır. Çalışma için tasarlanan CNN modeli %98 doğruluk oranı ile en iyi sonucu vermiş ve literatürle yarışan bir model önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Traffic sign images; image processing; classification; transfer learning

1. Introduction

Transportation is a fundamental necessity that enables people to move from one place to another and is an instinctual phenomenon for humanity. Basic transportation routes like sea and road have been in existence for centuries. Factors such as wars between countries, the development of trade, and air transportation have led to the evolution of various platforms in the field of transportation. Especially, road transportation is a preferred mode of transportation for many countries, including Turkey. Various signs and rules have been developed to ensure order in road traffic, and these traffic signs are a significant part of this order. Computer technologies have made groundbreaking advancements in data storage and processing fields. These developments have contributed significantly to the progress of artificial intelligence technologies,

particularly. Significant innovations have been made in various artificial intelligence fields such as image processing. Deep learning methods have accelerated image processing processes and enabled the development of products that add value in various fields such as transportation (Mete et al., 2022), healthcare (Orhan & Yavşan, 2023), and more (Barstuğan & Osmanpaşaoğlu, 2023; Yavşan & Ucar, 2015).

In this study, VGG16, VGG19, Xception, and EfficientNet transfer learning methods were employed for the classification of traffic signs related to road transportation in Turkey. Performance metrics such as accuracy, precision, recall, and F1 score of the methods used were examined. According to the evaluated performance criteria, the model with the best results achieved an accuracy rate of 98% with the Xception model. The flowchart of the study is presented in Figure 1.

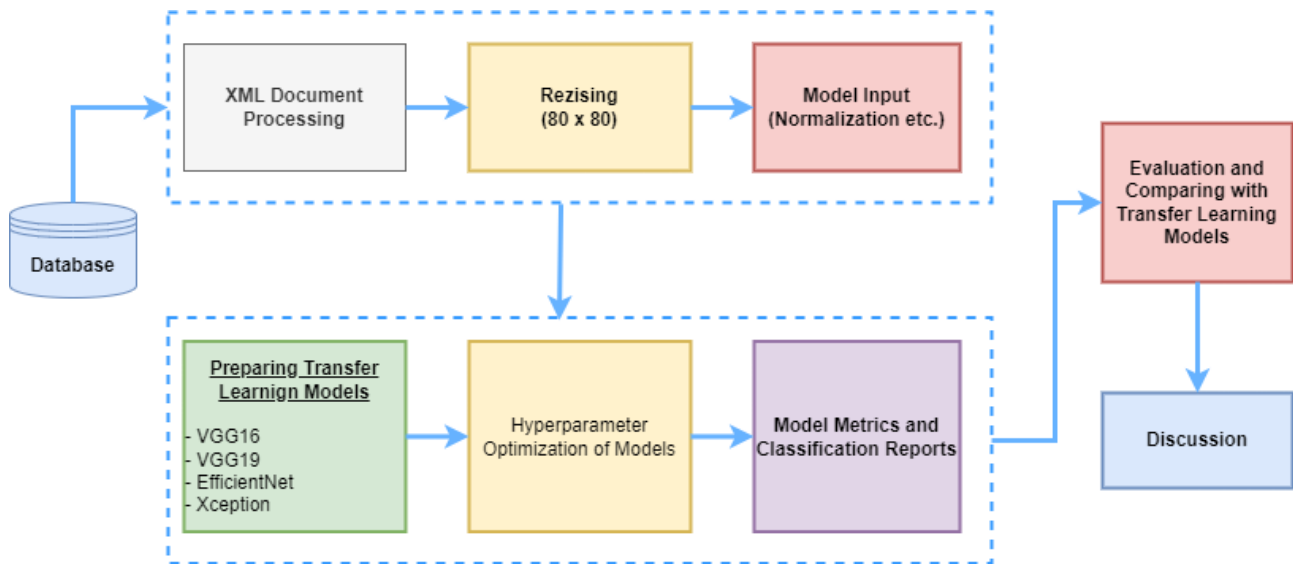


Figure 1. Architecture of the study.

The second section in the remainder of the study covers the literature review; the third section encompasses the data sources and models used in the study; the fourth section includes performance evaluation metrics and the performance results of the models. The evaluation of the results and comparisons with examples from the literature are presented in the fifth.

2. Literature Review

Traffic signs are of great importance in road transportation. With these signs, road transportation continues within the framework of the rules without interruption. In order to prevent human error with the developing artificial intelligence techniques, many researchers have developed systems to recognize these traffic signs with image processing techniques and specially to warn tired drivers. Many published works by researchers show that this topic is frequently studied. For the study, the author has reviewed some important papers in this area to properly select the proposed model and performance metrics and to understand the practical significance of the related work.

In their study, Yıldız and Dizdaroğlu proposed a new method based on image processing for traffic sign detection (Yildiz & Dizdaroglu, 2019). In the feature extraction phase, they improved the performance of their proposed method by considering both color information and geometric shapes of traffic signs. They used RGB color space in their study. Maldonado *et al.* classified traffic signs according to their color and shape using a Linear Support Vector Machine (SVM) (Maldonado-Bascon *et al.*, 2007). They then used SVMs with Gaussian kernels to recognize the content of the signs. Ruta *et al.* developed an image representation method called Color Distance

Transform. All these methods work on the principle of difference maximization. They also emphasized that the Color Distance Transform method is better than the Principal Component Analysis (PCA) and the AdaBoost method and used the K-Nearest Neighbor model as the classification model (Ruta *et al.*, 2010). Before the classification process, Chen *et al.* divided the traffic signs into 6 different categories according to their colors and shapes. They used Simple Vector Filter for color segmentation and Hough transform and curve fitting for shape analysis. The classification of the signs was performed by classifying the features obtained with Pseudo-Zernike moments with SVM (Chen *et al.*, 2011). In their method, Fleyeh *et al.* tried to find the most effective parts of the traffic sign images in the classification process using the PCA model and expressed the importance of these parts by calculating weights from the most effective eigenvectors of the signs. They performed the classification process using Euclidean distance (Fleyeh & Davami, 2011). Cireşan *et al.* achieved 99.46% success in their proposed model using the German Traffic Sign Detection Benchmark (GTSDB) dataset (Cireşan *et al.*, 2012). Sermanet *et al.* used Folded Neural Networks, a biology-inspired multilevel structure that automatically learns the hierarchy of invariant features on the GTSDB dataset. They achieved 99.17% success by applying this method on gray level images (Sermanet & LeCun, 2011). Çetinkaya and Acarman obtained 91% precision, 94.76% recall, 92.74% recall and 92.74% F-score results in classification results after segmentation with deep learning (Çetinkaya & Acarman, 2020). Yuan *et al.* obtained 89.65% precision, 87.84% recall, 88.84% recall and 88.73% F score results in their study on GTSDB dataset (Yuan *et al.*, 2015). Ellahyani *et al.* obtained 90.13% precision, 91.07% recall and 90.60% F-score

results in their study on GTSDB dataset (Ellahyani et al., 2016). Torres, et al. obtained 94% precision, 91% recall and 93% F-score results in their study on GTSDB dataset with Fast R-CNN (Torres *et al.*, 2019). T. Palandız et al. studied a CNN (Convolutional Neural Networks) model trained with three different deep learning methods, namely ResNet50, MobileNetV2 and NASNetMobile. With the ResNet50 method, they obtained an accuracy of 78.75% on the test data. They obtained 48.12% accuracy for MobileNetV2 and 41.56% accuracy for NASNetMobile (Palandız *et al.*, 2021).

Küçük et al. performed 15 different classifications using 14,780 images from the videos obtained to create the Traffic dataset with R-CNN. They used 1000 images for each classification. To create the training dataset, they used a road camera placed on the windshield of a personal vehicle and video camera data from traffic lights and traffic signs on the roads of Selçuklu and Meram districts of Konya province. They trained an artificial neural network model using the data set obtained from the personal vehicle and achieved 90% accuracy in this experimental study. After the traffic sign and lamp recognition system, they developed a lane recognition and curve detection system for an autonomous vehicle platform. With this system, the steering angle of the vehicle was calculated, and the steering of the vehicle was controlled autonomously with a PID controller (Küçük et al., 2021).

Ortataş and Çetin created an individual data set at Gazi University. They resized the dimensions of the positive images that make up the dataset to vary approximately between 95x95 and 110x110. They conducted experiments with machine learning models with different numbers of data sets belonging to a signboard. They obtained accuracy values between 69.23%-90% in the classification study on a total of 10 different classes such as Traffic Lamp, Stop Sign, Parking Sign, No Left Turn Sign, Stop Sign, No Entry Sign, Forward and Right Obligatory Direction Sign, No Parking Sign, Road Closed to Traffic Sign, Forward and Left Obligatory Direction Sign (Ortataş & Çetin, 2023). Haşcelik performed a classification study on a dataset with 12.629 images. Of the images in the dataset, 11.366 images were used for training and 1263 images were used for testing. Recognition rate of 17 signs was realized between 56%-85% (Haşcelik, 2021). In their study on the GTSRB dataset, designed a CNN model using the deep learning library TensorFlow for real-time recognition of 6 different traffic signals. The classification success of the model they designed is 99.94% (Shustanov & Yakimov, 2017). Thanh achieved 96% success on more

than 500 test data in the model he designed with MLP after PCA (Thanh, 2014). Bueno et al. classified 9 different traffic signs in a Spanish traffic sign dataset. In combination with a two-layer perceptron network, they achieved 98.72% accuracy on a dataset of 78 images for testing (Vicen-Bueno *et al.*, 2007). Hannan et al. obtained a success rate of 84.4% on a test data set of 300 images with two layers (Hannan, *et.al.*, 2014).

3. Material and Methods

This section of the study includes the dataset, the designed CNN model and the transfer learning models.

3.1. Data Source

The dataset used in the study was introduced at the IEEE International Joint Conference on Neural Networks in 2013 (Houben et al., 2013) . The dataset consists of 900 images (600 for training and 300 for testing). Researchers have categorized signs of similar visuals into three categories:

- Prohibitory signs (red, circular)
- danger signs (red, triangular)
- Mandatory signs (blue, circular)

3.2. Data Prepration

The publicly shared dataset is prepared and annotated according to Object Detection algorithms. The images are annotated with an XML file containing folder, file name, path, source, size, partitioned, object tags. In addition, object tags containing the desired attributes such as name (class), bndbox (xmin, ymin, xmax, ymax) are also included.

3.3. EfficientNet

Convolutional Neural Networks (CNN) are a special kind of neural network for processing data and use a grid-like structure (Tan & Le, 2019). Convolutional is a special kind of linear operation. In simpler terms, CNNs are neural networks that use convolution instead of general matrix multiplication in at least one layer (Kabakus & Erdogmus, 2022). The CNN model designed for the study consists of 3 convolution layers and 1 fully connected layer. The first convolution layer consists of 8 different 3x3, 16 different 3x3 filters, Dropout and MaxPooling layers. The second convolution layer consists of 32 different 3x3 filters, Dropout and MaxPooling layers. The third convolution layer consists of two 64 different 3x3 convolution layers and a MaxPooling layer. The fully connected layer consists of Flatten, Dense and Dropout layers. Dropout value is set to 0.2.

3.4. VGG16 and VGG19 Models

VGG16 is one of the most widely used architectures in computer vision and can extract the necessary features from images for classification. The input image size of this model is 224x224xChannel Number as proposed. VGG16 consists of 16 layers, hence the "16" in the name (Khaliki & Başarslan, 2024) These layers consist of successive dense convolutional and pooling layers. It performs image processing using small 3x3 filters. The dense layers are located at the end of the model. VGG19 has a similar deep learning architecture to VGG16. The difference between the two models is that VGG19 has more layers than VGG16. The higher number of deep layers allows to extract more complex features in large datasets and achieve higher accuracy.

3.5. Xception Model

The Xception model, which stands for "Extreme Inception", is based on the Inception model and was designed by François Chollet (Chollet, 2016) . Composed of 71 layers, the Xception model uses separable convolutions that make the convolution process more efficient and computationally more efficient. These transformations perform the convolution process in two stages, first the intra-channel (depthwise) transformation and then the inter-channel (pointwise) transformation. Xception can be used especially effectively in visual tasks such as image classification, object detection and image segmentation. Figure 3 shows the revisions made to the proposed models for the study. The hyperparameters used to train the models are presented in Table 1.

4. Experimental Results

In this section, the performance evaluation metrics of the models used in this study and the performance results of the models are presented.

4.1. Performance Metrics

The confusion matrix in Figure 2 shows the predicted values and the actual values because of the classification

performance of the models. The mathematical calculation formulas for the Accuracy (A), Precision (P), Recall (R) and F-score (F) metrics obtained using CM are given in Eq. (1), Eq. (2), Eq. (3), and Eq. (4) respectively.

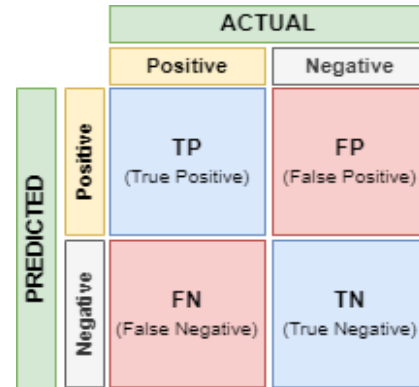


Figure 2. Confusion matrix.

$$A = \frac{TP * TN}{TP + TN + FP + FN} \tag{1}$$

$$P = \frac{TP}{TP + FP} \tag{2}$$

$$R = \frac{TP}{TP + FN} \tag{3}$$

$$F = 2 * \frac{P * R}{P + R} \tag{4}$$

5. Experimental Results

In this section, the experimental results obtained from the data set used in the study are given.

As seen in Table 2, the classification performance results of the transfer learning models used in the study are presented. The Xception model achieved the best result.

The training-test accuracy and loss graphs of VGG16, VGG19, EfficientNet, and Xception are given in Figure 3 through Figure 6. Accuracy and Loss graphs of VGG16, VGG19, Xception and EfficientNet models whose performance results are analyzed in this study are given in Figure 4, Figure 5, Figure 6 and Figure 7 respectively.

Table 1. Hyperparameters used to train the models.

Hyperparameters for Training						
Models	Epoch	Batch Size	Optimizer	Learning Rate	Dropout	Loss Function
VGG16	10	16	Adam	0.001	0.2	Categorical Cross Entropy
VGG19	10	16	Adam	0.001	0.2	Categorical Cross Entropy
Xceptipn	10	16	Adam	0.001	0.2	Categorical Cross Entropy
EfficientNet	10	16	Adam	0.001	0.2	Categorical Cross Entropy

The results of the models created with VGG16, VGG19, Xception and EfficientNet are given in Table 2. The training and test accuracy loss graph matrix of VGG16, VGG19, Xception and EfficientNet models are given in Figure 4 to Figure 7. As seen in Figure 4, the model is robust. The VGG19 model shown in Figure 5 is an outlier at Epoch 7 in the validation set compared to VGG16 shown in Figure 4.

Figure 6 shows that the Xception method had a more robust training process than the other two transfer learning methods. Figure 7 shows that the EfficientNet model has a good training process compared to VGG16 and VGG19, but one step behind the Xception transfer learning method. The confusion matrix of the Xception model, which gives the best result in the study, is given in Figure 8. The explanations of the label numbers in the confusion matrix shown in Figure 8 are given in Table 3.

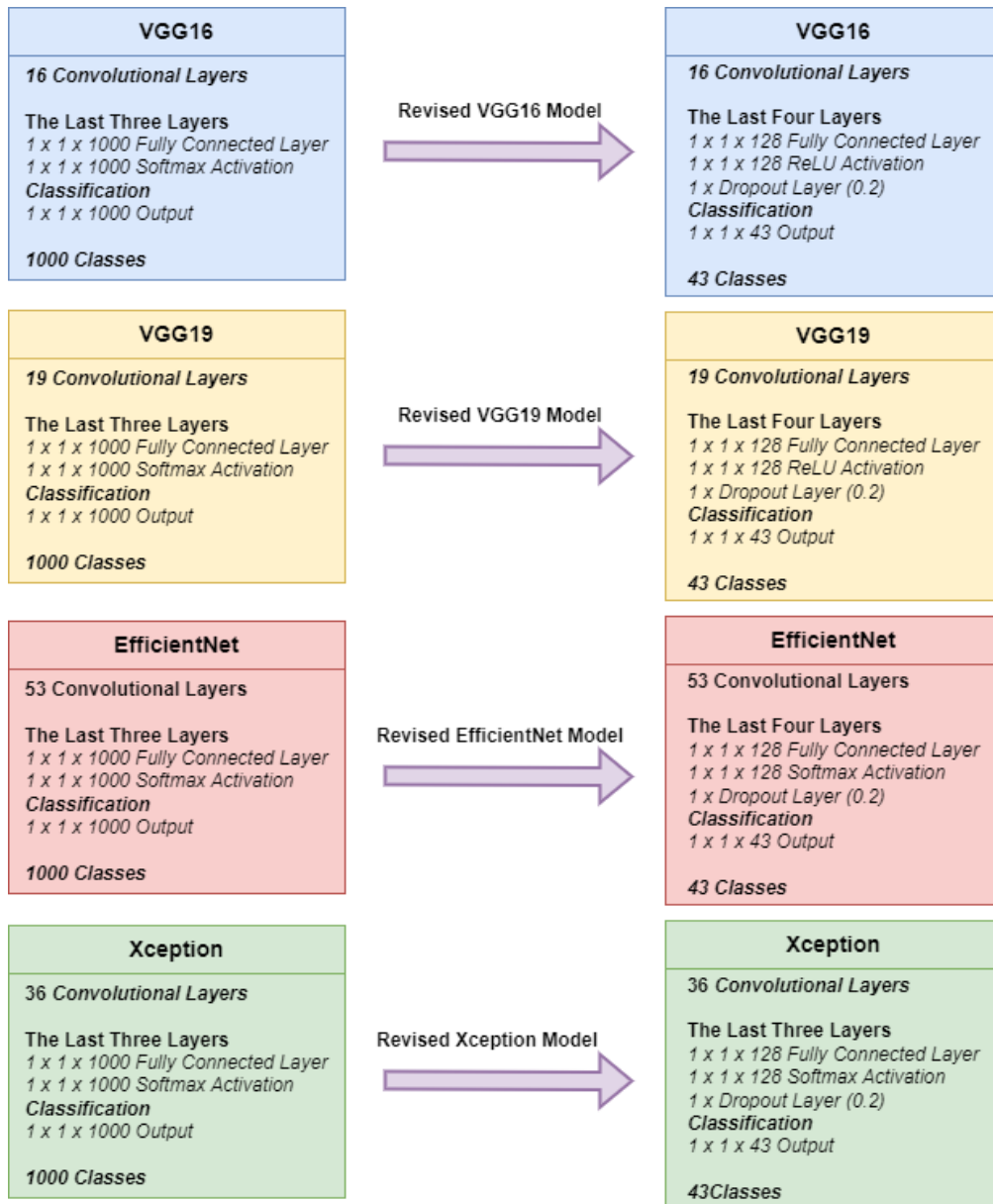


Figure 3. Revised Transfer Learning Models.

Table 2. Results of the models used in the study.

Methods	Metrics			
	Accuracy	Precision	Recall	F-Score
VGG16	91	88	88	88
VGG19	92	89	89	89
Xception	98	98	98	98
EfficientNet	96	95	95	94

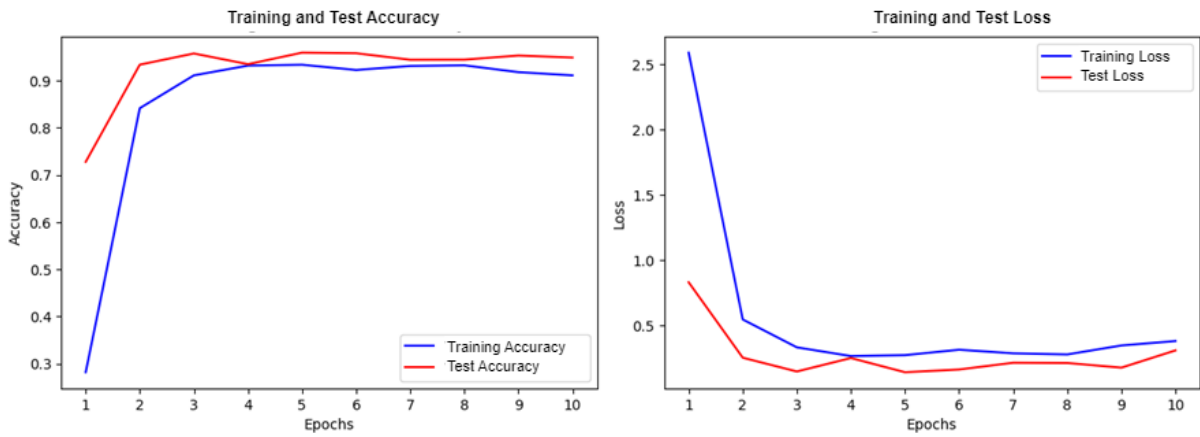


Figure 4. VGG16 training and validation accuracy, loss graphics matrix.

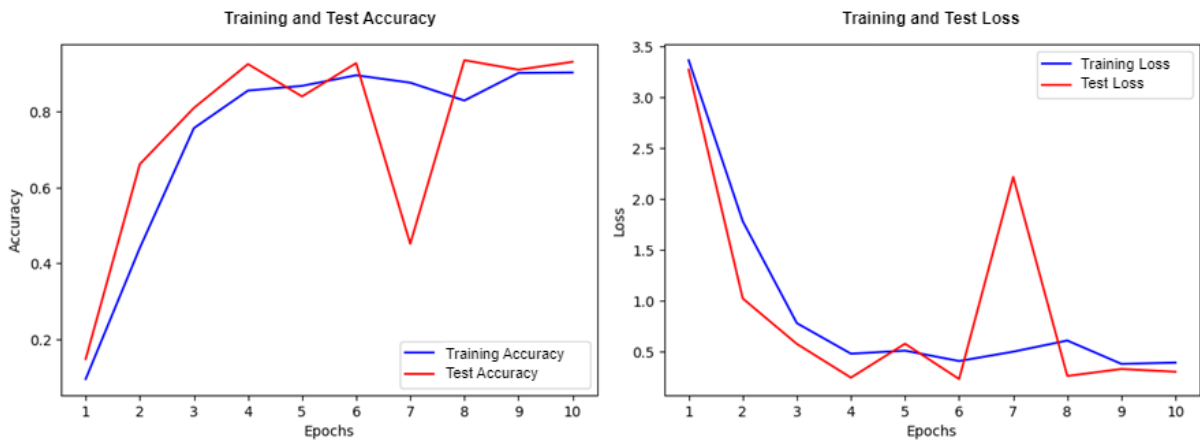


Figure 5. VGG19 Model training and validation accuracy, loss graphics matrix.

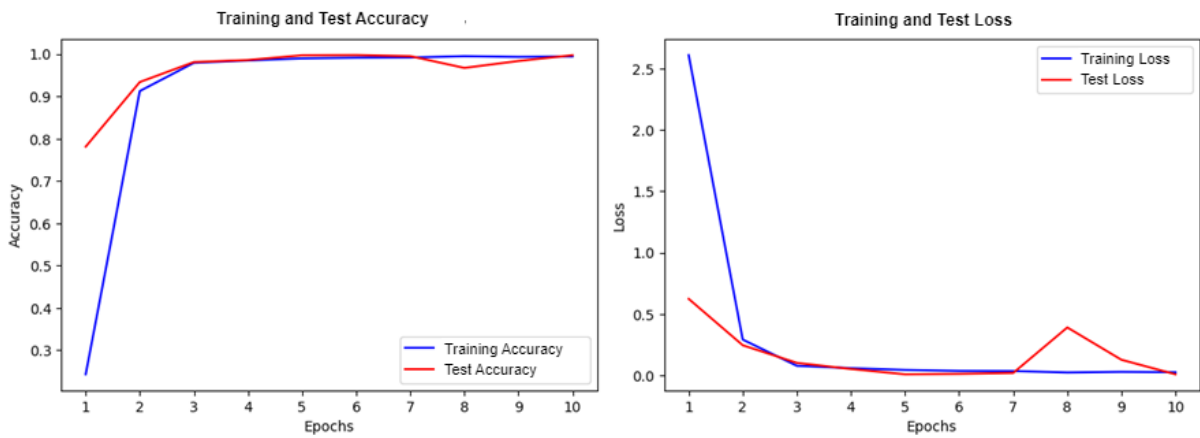


Figure 6. Xception Model training and validation accuracy, loss graphics matrix.

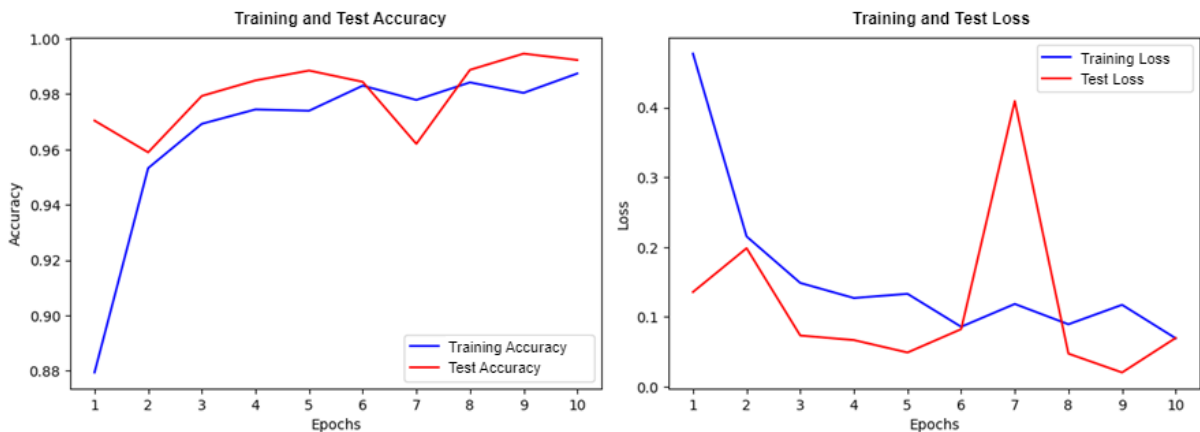


Figure 7. EfficientNet Model training and validation accuracy, loss graphics matrix.

Table 3. Descriptions of the label numbers in the confusion matrix of the Xception model.

Label	Definition	Label	Definition
1	Speed Limit 20	22	Forced Right Turn
2	Speed Limit 30	23	Winding Road
3	Speed Limit 40	24	Kasis
4	Speed Limit 50	25	Slippery Road
5	Speed Limit 60	26	Contraction on the Right
6	Speed Limit 70	27	Work on the Road
7	Speed Limit 80	28	Traffic Sign Warning
8	80 End of Speed Limit	29	Spring Crossing
9	Speed Limit 90	30	School Crossing
10	Speed Limit 100	31	Bicycle Path
11	Speed Limit 120	32	Icy Floor
12	No Overtaking	33	Level Crossing
13	Truck Cannot Overtake	34	Wild Animal
14	Secondary Road Junction	35	End of All Bans
15	Highway	36	Forced Right Turn
16	Give way	37	Forced Left Turn
17	Stop	38	Straight Ahead
18	Truck	39	Go to the Right
19	Dead End	40	Crossroads
20	Danger	41	Go Left
21	The Tame Animal Can Come Out	42	The End of the Overtaking Ban

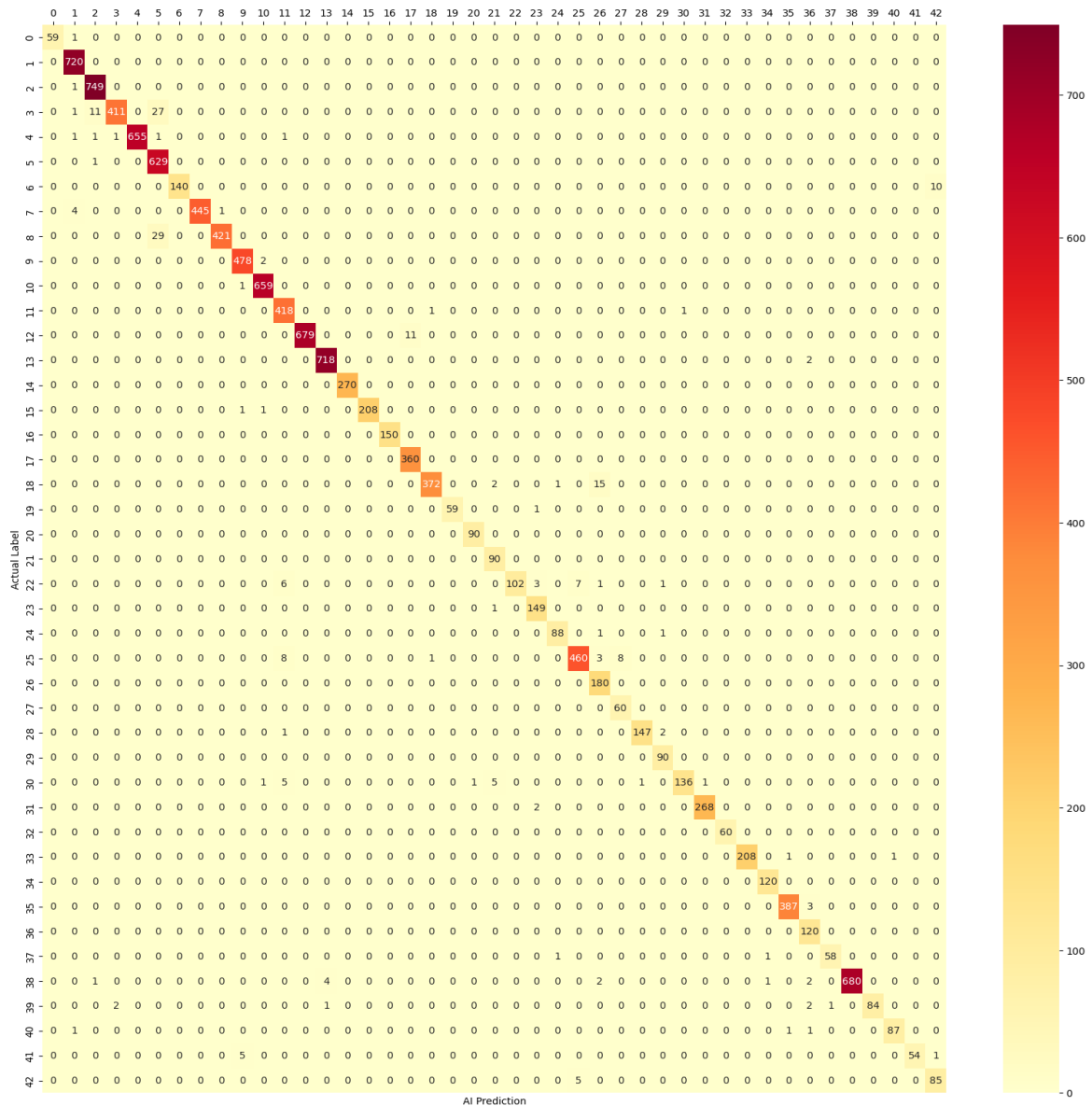


Figure 8. Confusion matrix of Xception model.

Table 4. Previously study traffic sign similar Datasets.

References	Models	A (%)
Cireşan et al., (2012)	DCNN	99
Sermanet & LeCun, (2011)	CNN	99
Çetinkaya & Acarman., (2020)	Segmentation with deep learning	92
Yuan et al., (2015)	Graph based	88
Ellahyani et al., (2016)	HSI based segmentation	90
Torres et al., (2019)	Faster R-CNN	91
Palandız et al., (2021)	ResNet50	78
Küçük et al., (2021)	R-CNN	90
Ortataş & Çetin, (2023)	CNN	90
Hasçelik, (2021)	R-CNN, Fast-R-CNN Faster-R-CNN	85
Shustanov & Yakimov., (2017)	CNN	99
Yakimov, (2017)		
Thanh, (2014)	MLP	96
Vicen-Bueno, (2007)	MLP	98
Hannan, et.al., (2014)	2 MLP	84
	VGG16	91
	VGG19	92
The Present	Xception	98
	EfficientNet	96

6. Results and Discussion

Competitive results have been achieved compared to similar studies in the literature. The results are presented in Table-3 by comparing them with related work in the literature. Working with image processing techniques for traffic signs holds paramount significance in the realm of transportation and, primarily, for human safety. In line with this objective, this study aims to enhance road transportation safety by employing artificial intelligence techniques to detect traffic signs. The results obtained from the transfer learning models used in this study have demonstrated competitive performance when compared to the outcomes of existing studies in the literature, as shown in Table II. As a conclusive outcome of this study, it is strongly recommended that CNN-based transfer learning models be prioritized for detection tasks pertaining to all types of transportation signs, with a particular emphasis on road traffic signs. Specifically, the Xception model, employed in this study, has exhibited a higher accuracy rate compared to the VGG16, VGG19, and EfficientNet models. The application of image processing techniques to traffic signs holds critical importance for transportation safety and, ultimately, human life. This study has contributed to the ongoing research efforts in this domain. In the future, more comprehensive studies encompassing different modes of transportation, such as

air travel, are envisioned. The transfer learning methods used in this study are planned to be used in combination with ensemble methods in the future

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Data analysis, research, writing, interpreting results.

Author -2: Conceptualization, experiments and evaluations, manuscript draft preparation

Author -3: Evaluations of the results, experiments, and evaluations.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published paper.

7. References

- Barstuğan, M., & Osmanpaşaoğlu, Z. 2023. Deep Learning Based Human Robot Interaction With 5g Communication. *Konya Journal of Engineering Sciences*, **11(2)**, 423–438. <https://doi.org/10.36306/konjes.1228275>
- Chen, Z., Yang, J., & Kong, B. 2011. A Robust Traffic Sign Recognition System for Intelligent Vehicles. 2011 Sixth International Conference on Image and Graphics, 975–980 <https://doi.org/10.1109/ICIG.2011.58>
- Cireşan, D., Meier, U., Masci, J., & Schmidhuber, J. 2012. Multi-column deep neural network for traffic sign classification. *Neural Networks*, **32**, 333–338. <https://doi.org/10.1016/j.neunet.2012.02.023>
- Chollet, F., 2016. Xception: Deep Learning with Depthwise Separable Convolutions. 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Honolulu, HI, USA, 1800-1807. <https://doi.org/10.1109/CVPR.2017.195>
- Ellahyani, A., Ansari, M. El, & Jaafari, I. El. 2016. Traffic sign detection and recognition based on random forests. *Applied Soft Computing*, **46**, 805–815. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2015.12.041>
- Fleyeh, H., & Davami, E. 2011. Eigen-based traffic sign recognition. *IET Intelligent Transport Systems*, **5(3)**, 190-196. <https://doi.org/10.1049/iet-its.2010.0159>
- Hannan, M. A., Wali, S. B., Pin, T. J., Hussain, A., & Samad, S. A. 2014. Traffic sign classification based on neural network for advance driver assistance system. *Przegląd Elektrotechniczny*, **90(11)**, 169-172. <https://doi.org/10.12915/pe.2014.11.44>

- Houben, S., Stallkamp, J., Salmen, J., Schlipsing, M., & Igel, C. 2013. Detection of Traffic Signs in Real-World Images: The German Traffic Sign Detection Benchmark. International Joint Conference on Neural Networks, 1288.
- Küçük, Ö., Yavşan, E., & Gökçe, B. 2021. Otonom Tabanlı İşaret ve Şerit Tanımak Amacı ile Bir Öğrenme Sisteminin Geliştirilmesi. Uluslararası *Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, **13(3)**, 19–25. <https://doi.org/10.29137/umagd.1037237>
- Çetinkaya, M., & Acarman, T. 2020. Trafik işaret levhası tespiti için derin öğrenme yöntemi. *Akıllı Ulaşım Sistemleri ve Uygulamaları Dergisi*, **3(2)**, 140-157.
- Kabakus, A. T., & Erdogmus, P., 2022. An experimental comparison of the widely used pre-trained deep neural networks for image classification tasks towards revealing the promise of transfer-learning. *Concurrency and Computation: Practice and Experience*. **34(24)**, e7216 <https://doi.org/10.1002/cpe.7216>
- Khaliki, M. Z., & Başarşlan, M. S., 2024. Brain tumor detection from images and comparison with transfer learning methods and 3-layer CNN. *Scientific Reports*, **14(1)**, 2664. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52823-9>
- Maldonado-Bascon, S., Lafuente-Arroyo, S., Gil-Jimenez, P., Gomez-Moreno, H., & Lopez-Ferreras, F. 2007. Road-Sign Detection and Recognition Based on Support Vector Machines. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, **8(2)**, 264–278. <https://doi.org/10.1109/TITS.2007.895311>
- Mete, S., Çelik, E., & Gül, M., 2022. Predicting the Time of Bus Arrival for Public Transportation by Time Series Models. *Journal of Transportation and Logistics*, **7(2)**, 441–455. <https://doi.org/10.26650/JTL.2022.953913>
- Orhan, H., & Yavşan, E., 2023. Artificial intelligence-assisted detection model for melanoma diagnosis using deep learning techniques. *Mathematical Modelling and Numerical Simulation with Applications*, **3(2)**, 159–169. <https://doi.org/10.53391/mmnsa.1311943>
- Ortataş, F. N., & Çetin, E. 2023. Solution of Real-Time Traffic Signs Detection Problem for Autonomous Vehicles by Using YOLOV4 And Haarcascade Algorithms. *International Journal of Automotive Science and Technology*, **7(2)**, 125–140. <https://doi.org/10.30939/ijastech..1231646>
- Palandız, T., Bayrakçı, H. C., & Özkahraman, M. 2021. Yapay Zekâ Kullanılarak Trafik İşaret Levhalarının Sınıflandırılması: Denizli İl Merkezi İçin Örnek Bir Uygulama. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, **5(3)**, 645–653. <https://doi.org/10.46519/ij3dptdi.1021837>
- Ruta, A., Li, Y., & Liu, X. 2010. Real-time traffic sign recognition from video by class-specific discriminative features. *Pattern Recognition*, **43(1)**, 416–430. <https://doi.org/10.1016/j.patcog.2009.05.018>
- Hasçelik, S. 2021. Konvolüsyonel sinir ağı kullanılarak trafik işaretlerini gerçek zamanlı bulma ve tanıma (Master's thesis, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü), 47
- Shustanov, A., & Yakimov, P., 2017. CNN design for real-time traffic sign recognition. *Procedia engineering*, **201**, 718-725. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.09.594>
- Sermanet, P., & LeCun, Y. 2011. Traffic sign recognition with multi-scale Convolutional Networks. 2011 International Joint Conference on Neural Networks, 2809–2813. <https://doi.org/10.1109/IJCNN.2011.6033589>
- Tan, M., & Le, Q., 2019. Efficientnet: Rethinking model scaling for convolutional neural networks. 2019 International conference on machine learning (ICML), 6105-6114. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1905.11946>
- Torres, L. T., Paixao, T. M., Berriel, R. F., De Souza, A. F., Badue, C., Sebe, N., & Oliveira-Santos, T., 2019. Effortless Deep Training for Traffic Sign Detection Using Templates and Arbitrary Natural Images. 2019 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN), 1–7. <https://doi.org/10.1109/IJCNN.2019.8852086>
- Vicen-Bueno, R., García-González, A., Torijano-Gordo, E., Gil-Pita, R., & Rosa-Zurera, M. 2007. Traffic sign classification by image preprocessing and neural networks. In *Computational and Ambient Intelligence: 9th International Work-Conference on Artificial Neural Networks, IWANN 2007, San Sebastián, Spain*, **741-748**. https://doi.org/10.1007/978-3-540-73007-1_89
- Yavşan, E., & Ucar, A., 2015. Teaching human gestures to humanoid robots by using Kinect sensor. 2015 23rd Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), 1208–1211. <https://doi.org/10.1109/SIU.2015.7130053>
- Yildiz, G., & Dizdaroglu, B. 2019. Traffic Sign Detection via Color And Shape-Based Approach. 2019 1st International Informatics and Software Engineering Conference (UBMYK), 1–5. <https://doi.org/10.1109/UBMYK48245.2019.8965590>

Yuan, X., Guo, J., Hao, X., & Chen, H. 2015. Traffic Sign Detection via Graph-Based Ranking and Segmentation Algorithms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems*, **45(12)**, 1509–1521.
<https://doi.org/10.1109/TSMC.2015.2427771>

Determination of Some Minerals and Heavy metals in Raw Cow's Milk

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 15.11.2023

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Çiğ İnek Sütünde Bazı Minerallerin ve Ağır Metallerin Belirlenmesi

Neslihan YILDIZ KÜÇÜK* , Ramazan GÖKÇEK 

Muş Alparslan University, Vocational School of Social Sciences, Department of Hotel, Restaurant and Catering Service, Muş, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Süt, sağlıklı ve besleyici bir gıdadır. Tüm yaş gruplarında tüketilebilmesi ve kolay ulaşılabilir olması sütün beslenmemizdeki önemini artırmaktadır. Teknolojik gelişmelerin artmasıyla birlikte çevre kirliliği de artış göstermektedir. Bu kirlilik sonucunda ağır metaller ve metal karışımlı bileşikler, besin zinciri yoluyla hayvanlara ve insanlara geçmektedir. Bu durum ise canlı sağlığını olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Ayrıca bazı mineral maddelerin aşırı miktarda vücuda alımı da toksik olabilmektedir. Ağır metallerin gıdalara bulaşması çeşitli yollarla ortaya çıkmaktadır. Süt ve peynir gibi asidik nitelikli gıdaların üretiminde kullanılan kapların bileşimindeki metallerin çözünerek ürüne geçme riski diğer gıdalara göre daha kolay meydana gelmektedir. Bu amaçla araştırmamızda, Muş ilinin farklı bölgelerinden toplanan 10 adet çiğ inek sütü örneğinde, kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum, çinko, demir, bakır, mangan minerallerinin ve kurşun, kadmiyum ağır metallerinin miktarı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi cihazı ile belirlenmiştir. Numunelerin kurşun, kadmiyum, demir, bakır ve mangan içerikleri sırasıyla 0.40±0.01-0.19±0.01, 0.38±0.00-0.20±0.00, 1.96±0.01-0.24±0.01, 0.50±0.00-0.11±0.00 ve 0.20±0.00-0.12±0.00 mg/L olarak belirlenmiştir. En yüksek kalsiyum (433.45±0.00 mg/L) ve potasyum (1146.25±0.02 mg/L) seviyeleri S10 numunesinde tespit edilmiştir. En düşük magnezyum (197.81±0.00 mg/L) ve sodyum (661.17±0.01 mg/L) seviyeleri S3 numunesinde bulunmuştur. Örneklerin çinko içerikleri 8.25±0.00-14.51±0.00 mg/L arasında değişmektedir. Elde edilen sonuçlar, sütte mineral madde miktarını ve ağır metal bulaşmasını etkileyen faktörler göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çiğ inek sütü; Ağır metal; Mineral içerik; AAS

Abstract

Milk is a healthy and nutritious food. Its ability to be consumed by all age groups and its easy accessibility increase the importance of milk in our diet. As technological developments increase, so does environmental pollution. As a result of this pollution, metals and metal mixtures reach animals and humans through the food chain. This situation negatively affects the health of living organisms. In addition, excessive intake of some mineral substances can also be toxic. The contamination of heavy metals in food occurs through various pathways. The risk of metals in the composition of the containers used in the production of acidic foods such as milk and cheese dissolving and passing into the product is more likely to occur than in other foods. For this purpose, in our research, 10 samples of raw cattle milk collected from different regions of Muş province were analyzed for the amounts of calcium, magnesium, sodium, potassium, zinc, iron, copper, manganese, and heavy metals lead and cadmium using Atomic Absorption Spectrometry device. The samples' lead, cadmium, iron, copper, and manganese contents were determined as 0.40±0.01-0.19±0.01, 0.38±0.00-0.20±0.00, 1.96±0.01-0.24±0.01, 0.50±0.00-0.11±0.00 and 0.20±0.00-0.12±0.00 mg/L, respectively. The highest levels of calcium (433.45±0.00 mg/L) and potassium (1146.25±0.02 mg/L) were detected in sample S10. The lowest levels of magnesium (197.81±0.00 mg/L) and sodium (661.17±0.01 mg/L) were found in sample S3. The zinc contents of the samples varied between 8.25±0.00-14.51±0.00 mg/L. The results obtained were evaluated considering the factors affecting the amount of mineral substances and heavy metal contamination in the milk.

Keywords: Raw's cow milk; Heavy metal; Mineral content; AAS

1. Introduction

Milk is preferred by consumers due to its high biological value, numerous health benefits, easy accessibility, and affordability. It is considered a complete food due to its composition of proteins, essential fatty acids, lactose, and mineral contents (Meshref *et al.* 2014, Licata *et al.* 2004, Enb *et al.* 2009). Milk is a source of macroelements such as Ca (calcium) and P (phosphorus). Additionally, milk may contain microelements and heavy metals. Microelements such as copper (Cu), iron (Fe), selenium (Se), and zinc (Zn),

which are important for growth, are referred to as trace elements. While a certain amount of these elements is necessary for the body, high levels can have adverse effects on human health (Varol and Sünbül 2020, Qin *et al.* 2009, Kazi *et al.* 2009). Metals generally serve as cofactors for many enzymes and play a crucial role in various physiological functions of humans and animals. The deficiency of these essential elements, vital for living organisms, can lead to disruptions in the entire physiological system (Khan *et al.* 2014).

Heavy metals, which are not naturally present in the structure of food, contaminate food from water, soil, and air, as well as from metallic tools and equipment used during production, and packaging materials used during storage and distribution (Türközü *et al.* 2014). However, environmental pollution caused by human activities, industrial pollution, and agricultural practices increases the probability of heavy metals being present in food. Lead (Pb), cadmium (Cd), nickel (Ni), cobalt (Co), and arsenic (As) are among the heavy metals that contaminate food (İstanbulluoğlu *et al.* 2013, Enb *et al.* 2009, Algan *et al.* 2012). Heavy metal toxicity varies according to factors such as age, gender, intake level, exposure route and duration, metal oxidation state, solubility, intake frequency, absorption amount, and excretion mechanisms/efficiency (Khan *et al.* 2014).

The contamination of milk and dairy products with heavy metals can occur due to the tanks, machinery, and equipment used during milking, transportation, production, and storage of dairy products. Additionally, heavy metals from different sources can contaminate the animals that produce milk through the feed they consume, the water they drink, and the air they breathe (Safaei *et al.* 2020, Özturan and Atasever 2018, İstanbulluoğlu *et al.* 2013). Furthermore, metals such as Cu, Zn, Fe, As, Cd, and Sn (tin) can also contaminate milk and dairy products through the processing water used in the production process (Özturan and Atasever 2018). Therefore, determining the concentration of heavy metals in milk and dairy products is not only an indicator of the product's safety but also provides information about the level of pollution in the environment where the animals that provide the milk live and feed (Kılıç and Bozkaya 2017).

Several heavy metal contaminations, including Pb, Cd, Zn, Co, Cu, Fe, Ni, As, Se, aluminum (Al), chromium (Cr), and manganese (Mn), have been identified in milk and dairy products in various research studies (Al Sidawi *et al.* 2021, Sarsembayeva *et al.* 2020, Safonov 2020, Licata *et al.* 2004, Jorhem *et al.* 1991, Coni *et al.* 1996, Chirinos-Peinado and Castro-Bedriñana 2020, Campillo *et al.* 1998). Chary *et al.* (2000) found Zn, Cr, Cu, Ni, Co, and Pb content in soil, plant, and milk samples, demonstrating that contamination in soil and plants also affects milk and other plant products. Chirinos-Peinado and Castro-Bedriñana 2020, Campillo *et al.* 1998). Chary *et al.* (2000) found Zn, Cr, Cu, Ni, Co, and Pb content in soil, plant, and milk samples, demonstrating that contamination in soil and plants also affects milk and other plant products. The studies have generally been conducted in the environments where the researchers are located,

providing information about the contaminations in those regions (Temurci *et al.* 2006, Simsek *et al.* 2000, İnci *et al.* 2017, Bigucu *et al.* 2016, Ayar *et al.* 2007).

Heavy metals, when ingested through food, can lead to various health problems depending on their concentrations and the tissues in which they are stored. These health issues include various types of cancer, cardiovascular diseases, organ failures, and various irregularities in the body (Saei-Dehkordi and Fallah 2011, Özlü *et al.* 2012, Järup 2003, Boudebouz *et al.* 2021). The toxic effects of heavy metals are particularly observed in the brain and kidneys. The accumulation rate of heavy metals in the body is influenced by the individual's age, nutritional status, and the chemical structure of the metal (Hu 2002). High levels of Cd intake can lead to liver and kidney failure; Pb can cause mental and physical developmental delays in children, kidney failure and high blood pressure in adults; Hg can lead to inflammatory rheumatism, irregularities in the kidneys, nerves, and circulatory system; As can cause circulatory disorders and cardiovascular diseases. High levels of Zn in the body can lead to skin irritations, vomiting, and stomach cramps; and high concentrations of Ni can cause kidney and lung cancer (Türközü and Şanlıer 2012, Azimi *et al.* 2017).

In terms of food safety, it is crucial to regularly analyze milk and dairy products for heavy metals. Therefore, our study was conducted to provide information on the mineral content and the presence of heavy metals in raw milk from the specified region, which is important for human health. Additionally, the mineral and heavy metal content of raw milk was evaluated taking into consideration the animal's diet, the materials used in milking, the equipment used in milk storage, and the industrial and traffic density of the location.

2. Materials and Methods

2.1 Study area and sampling

In this study, 10 samples of raw cow's milk obtained from different regions of Muş province in Türkiye were used (Figure 1). The location of the raw milk samples and their sample codes are given in Table 1. The milk collected from different regions was placed in 100 mL sample containers and stored at -20°C until the day of analysis.

2.2 Preparation of samples and AAS analysis

The samples were prepared by modifying the method used by Kılıç and Bozkaya (2017). 27 mL of raw milk sample was mixed with 23 mL of 20% TCA (trichloroacetic acid) solution and left at room temperature for 10 minutes. The mixture was then transferred to 50 mL centrifuge tubes and centrifuged at 4°C-4100 rpm. After

centrifugation, the serum part (40 mL) was transferred to a round-bottom flask and 4 mL of concentrated nitric acid (HNO₃) was added. The mixture was heated at 200°C until the volume was reduced by half. The approximately 20 mL sample was then cooled to room temperature on a heating plate. Subsequently, 2 mL of concentrated HNO₃ was added and the sample was evaporated at 200°C for 15 minutes.

Table 1. Sample code and regions

Sample code	Regions
S1	Muş/ Center/ Güzeltepe Neighborhood
S2	Muş/ Center/ Güzeltepe Neighborhood
S3	Muş/ Center/ Güzeltepe Neighborhood
S4	Muş/ Center/ Güzeltepe Neighborhood
S5	Muş/ Center/ Özdilek Village
S6	Muş/ Center/ Özdilek Village
S7	Muş/ Center/ Özdilek Village
S8	Muş/ Center/ Özdilek Village
S9	Muş/ Center/ Ağaçlık Village
S10	Muş/ Center/ Sungu Town

After cooling to room temperature, 4 mL of 30% Hydrogen Peroxide (H₂O₂) and 2 mL of concentrated sulfuric acid (H₂SO₄) were added. The solution was evaporated at 200°C for 15 minutes until it turned brown. The samples were then cooled to room temperature, and 2 mL of concentrated perchloric acid (HClO₄) was added. After the sample became clear and the volume was reduced to 10 mL, it was cooled to room temperature. Distilled water was added to dilute the samples to 20 mL, and they were centrifuged at 4100 rpm for 15 minutes. The serum parts were then transferred to centrifuge tubes and prepared for analysis. The analyses conducted on the Atomic Absorption Spectrometer (AAS) device (Agilent 240FS AA) involved the calibration curves of Pb, Cd, Fe, Cu, Mn, Ca, Mg, Na, K, and Zn elements using 1000 mg/L ICP multi-element standard solution IV stock solution. The wavelengths of the elements are 217.0, 228.8, 248.3, 324.8, 279.5, 422.7, 285.2, 589.0, 766.5, and 213.9 nm, respectively. After the calibration curves were drawn, the amount of each element (mg/L) in the samples was determined.

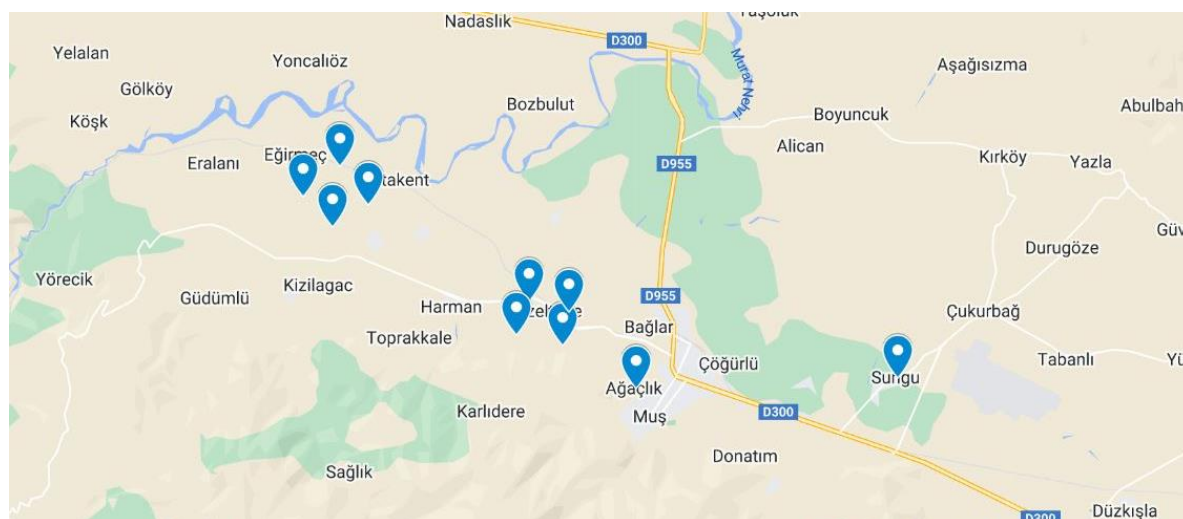


Figure 1. Map of the study area

Table 2. Amounts of heavy metals and minerals in raw cow milk (Mean±S.D.) (mg/L)

Samples	Elements									
	Pb	Cd	Fe	Cu	Mn	Ca	Mg	Na	K	Zn
S1	0.38±0.01	0.20±0.00	0.97±0.02	0.11±0.00	0.12±0.00	118.10±0.00	230.36±0.00	1119.54±0.07	228.80±0.01	9.85±0.01
S2	0.37±0.01	0.30±0.00	1.96±0.01	0.19±0.00	0.18±0.00	217.07±0.02	294.19±0.00	1312.16±0.05	466.43±0.01	10.69±0.00
S3	0.21±0.01	0.26±0.00	0.34±0.02	0.23±0.00	0.14±0.00	215.47±0.00	197.81±0.00	661.17±0.01	463.09±0.01	10.03±0.00
S4	0.27±0.01	0.30±0.00	0.24±0.01	0.50±0.00	0.17±0.00	328.80±0.01	262.02±0.01	770.40±0.01	604.17±0.02	8.25±0.00
S5	0.40±0.01	0.31±0.00	0.52±0.00	0.14±0.00	0.19±0.00	234.29±0.00	211.09±0.01	1494.51±0.02	347.57±0.01	14.51±0.00
S6	0.40±0.01	0.28±0.00	0.72±0.07	0.11±0.00	0.17±0.00	231.47±0.00	252.40±0.01	2498.99±0.01	446.88±0.02	9.84±0.00
S7	0.29±0.01	0.28±0.00	0.56±0.01	0.15±0.00	0.16±0.00	199.59±0.00	256.24±0.00	1247.56±0.02	379.51±0.04	13.55±0.00
S8	0.19±0.01	0.28±0.00	0.92±0.00	0.13±0.00	0.15±0.00	219.73±0.00	254.88±0.00	1241.71±0.02	635.57±0.05	10.08±0.00
S9	0.21±0.00	0.31±0.00	0.95±0.01	0.14±0.00	0.17±0.00	367.73±0.00	249.17±0.00	709.23±0.04	637.44±0.05	12.05±0.00
S10	0.44±0.01	0.38±0.00	0.60±0.01	0.14±0.00	0.20±0.00	433.45±0.00	254.91±0.00	1526.55±0.04	1146.25±0.02	14.18±0.00

3. Results and Discussion

The amounts of Pb, Cd, Fe, Cu, Mn, Ca, Mg, Na, K, and Zn detected in cow's milk obtained from different regions of Muş are shown in Table 2. The contamination of the environment with metals such as lead is a well-known problem worldwide.

The increase in lead concentration in the air, soil, plants, and water generally occurs as a result of the lead in gasoline being emitted into the atmosphere by motor vehicle exhaust gases. Industrial facilities, waste incineration, and coal combustion are other sources that contribute to the increase of lead in the atmosphere. Therefore, it is likely that the levels of lead are high in regions with intense industrialization.

Lead is a highly toxic element for the nervous, blood, stomach, urine, and genital systems (Enb *et al.* 2009). It has been found that the amount of lead in the samples (Table 2) exceeds the limit specified for raw milk in the Turkish Food Codex Contaminants Regulation (0.02 mg/kg) (URL-1). Since there is no residue limit specified for other elements in the regulation, a comparison could not be made. The presence of lead levels exceeding the limit in the milk obtained from different settlements is thought to be due to the animals being fed in areas close to traffic. Animals in areas close to traffic may be exposed to lead through both respiration and food. Indeed, in a similar study conducted by Simsek *et al.* (2000), 75 raw milk samples were examined for heavy metals. The researchers reported that the lead levels detected in the industrial and traffic areas exceeded the value specified in the Turkish Food Codex Raw Milk Regulation, while they were lower in rural areas. In a similar study conducted by Çakır and Yarsan (2021), the average Pb levels in milk samples collected from different regions of Turkey were found to be 0.008 ± 0.009 mg/L. It was reported that the concentrations of Pb in 10 samples exceeded the value specified in the Turkish Food Codex Contaminants Regulation.

Cadmium is one of the most toxic metals. Additionally, cadmium is a substance that can easily evaporate at the operating temperatures of common industrial processes. A large part of the cadmium in the atmosphere is released as a result of burning iron scrap and metallurgical processes. Therefore, the spread of industrial waste into the environment poses a great risk. Cd leads to health problems such as high blood pressure, prostate cancer, mutations, and fetal (embryonic) death (Enb *et al.* 2009). In addition, Cd can cross the placental barrier and can cause neurotoxic problems (Boudebbouz *et al.* 2021). The concentration of Cd in milk samples varied between

0.20 ± 0.00 - 0.38 ± 0.00 mg/L (Table 2). The detected amounts of Cd were found to be higher than those determined in studies by Qin *et al.* (2009) and Enb *et al.* (2009) (1.13-4.19 µg/kg, 0.070-0.112 mg/kg, respectively), while they were similar to the values detected by Bigucu *et al.* (2016) in the months of November and December. The tolerable Cd intake has been determined by the Expert Committee on Food Additives (JECFA) as 0.007 mg/kg/week (Serencam *vd.* 2018). It was determined that the obtained results exceeded the tolerable Cd limit.

Iron is an important mineral found in the structure of hemoglobin, which carries oxygen to the tissues, and myoglobin, which stores oxygen in the muscles. Milk is quite poor in Fe content (0.2 mg/kg) (Tarakçı and Küçüköner 2005). Excess iron taken into the body can cause tissue damage and organ failure and increase the risk of cancer (Eid *et al.* 2017). When the Fe contents of the samples were examined, it was determined that the Fe amount of sample S2 (1.96 ± 0.01 mg/L) was higher than the other samples (Table 2). It has been reported that the amount of Fe in milk varies depending on the species of the animal and the lactation period, and that there is no change due to nutrition sources (Gaucheron

2000). In a similar study conducted by Sucak *et al.* (2020), the average Fe content of raw milk obtained from the Muş region was determined to be 0.83 ± 0.09 mg/L. The intake of Fe mineral above the recommended amount can cause a toxic condition (Boudebbouz *et al.* 2021). Indeed, it was determined that the Fe content in the samples was not higher than the daily Fe intake recommended (10-18 mg/day) (Ilgaz *et al.* 2020). However, the reason for the higher amount of Fe mineral in the samples than naturally found in milk could be the transfer of Fe from the containers used for storage of milk after milking. Cu is essential for normal human growth. However, its excessive intake can lead to negative effects on human health, in particular Wilson's disease, which manifests as ceruloplasmin deficiency. Mn taken in high doses seriously affects human health. It leads to deterioration of neuromuscular and neurological control as well as emotional and mental problems (Sidawi *et al.* 2021). When the concentrations of Cu and Mn in the samples were examined, higher levels of Cu were found in samples S2, S3, and S4 compared to the other samples, while the highest level of Mn was detected in sample S10 (Table 2). In a study conducted by Çakır and Yarsan (2021), the levels of certain elements in milk samples collected from different regions of Turkey were examined. It was found that the amount of Fe was lower in our study's data, while the amount of Cu showed similarity. It was suggested that

cadmium was generally not detected in the samples. In another study by İnci *et al.* (2017), the levels of some heavy metals in cow's milk produced in the Aydın province were examined. It was observed that the Fe content in the milk was higher than the values determined in our study, while the Mn content was found to be at lower levels. The daily tolerable intake of Cu determined by JECFA is 0.5 mg/kg (Serencam *et al.* 2018). The trace elements known as Cu and Mn in milk are found to be 190-300 µg/L and 5-87 µg/L, respectively (Metin 2010). Indeed, it was determined that the amount of Cu in sample S4 was higher than the naturally occurring copper in milk, while normal levels of Cu were found in the other samples. The Mn content was found to be higher than the naturally occurring manganese in milk in all samples.

The contamination of milk with iron, copper, and manganese can occur due to factors such as the equipment and containers used for milk transportation and storage, water sources, feed, environmental pollutants, and milk processing stages. The levels of heavy metals vary depending on the geographical region, animal species, feed type, and processing methods. The high content of heavy metals in animal feed increases the likelihood of their presence in milk (Özturan and Atasever 2018). Considering the levels of heavy metals detected in milk in our study, it is thought that the contamination of raw milk with heavy metals increases due to the equipment and containers used for milk transportation and storage, feed, and environmental factors.

The chemical and sensory properties of raw cow's milk vary according to regional conditions, and therefore the mineral content also varies. The mineral content varies according to the breed and type of milk-producing animal, lactation period, animal nutrition, health status, and season (Metin 2010). The trace elements found in milk generally originate from plant sources in the region where the dairy animals are raised. Milk contains 0.75% mineral matter (Özturan and Atasever 2018).

The technological features in the formation of milk and its importance in terms of nutrition are closely associated with calcium, a crucial mineral. Calcium plays a significant role, particularly in the developmental process of children. Approximately 75% of the daily calcium requirement is obtained from milk and dairy products (Metin, 2010). Within the scope of our study, the calcium content of the analyzed milks varied between 118.10±0.00-433.45±0.00 mg/L, as indicated in Table 2. The lower calcium levels are presumed to be attributed to the spring season when the milks were sourced. A similar

study identified fluctuations in the calcium content of cow's milk from different regions of Çanakkale, with a decrease observed during the spring months (Bigucu *et al.* 2016). In another study, the mineral content of 106 samples of cow's milk from the Thrace region was determined, with an average 43Ca value of 168 mg/L and a 44Ca value of 278 mg/L (Öztürk 2022). Various research on mineral content in cow's milk has indicated calcium levels ranging from 900 to 1200 mg/L (Sucak *et al.* 2020, Özturan and Atasever 2018, Efe 2008).

Magnesium is a mineral that supports bone and heart health and regulates nervous system and muscle functions (Fiorentini *et al.* 2021). Magnesium was detected in the milk samples in the range of 197.81±0.00-294.19±0.00 mg/L (Table 2). Generally, the magnesium content of the samples shows similarity to each other. Sodium is an essential mineral used in nutrition. It is important for maintaining appropriate blood volume and blood pressure. Excessive sodium intake is associated with chronic kidney disease, cardiovascular diseases, hypertension, and stroke (Patel and Joseph 2020). The sodium content of the samples ranged from a minimum of 661.17±0.01 mg/L to a maximum of 2498.99±0.01 mg/L. It was observed that the S6 sample had a higher sodium content compared to the other samples (Table 2). A diet rich in potassium has been found to have many health benefits. These benefits include a lower risk of cardiovascular disease, stroke, and blood pressure (Clegg *et al.* 2020). The lowest potassium amount in the samples was found in the S1 sample (228.80±0.01 mg/L), and the highest potassium amount (1146.25±0.02 mg/L) was detected in the S10 sample (Table 2).

Zinc is one of the most important minerals involved in numerous biological functions. Due to its ability to bind enzymes and transcription factors, it is considered a versatile trace element. It is used in protein and collagen synthesis (Chasapis *et al.* 2020). When examining the zinc content of the milk samples, a variation in the range of 8.25±0.00-14.51±0.00 mg/L was determined. Bigucu *et al.* (2016) reported potassium, sodium, and magnesium levels in cow's milk in the ranges of 19.86±0.387-884.6±8.011 mg/L, 92.95±1.856-532.5±4.970 mg/L, and 12.44±0.371-248.7±1.998 mg/L, respectively. In another study, the average magnesium, potassium, and sodium levels in 100 examined milk samples were observed to be 82.2 mg/L, 1210 mg/L, and 249 mg/L, respectively (Öztürk 2022). The magnesium content in milk analyzed in Diyarbakır was determined to be an average of 135.9±48.9 mg/kg, indicating that the milk in Diyarbakır province and its districts is rich in magnesium (Efe 2008). In a study by Meshref *et al.* (2014), the zinc content of

analyzed milks ranged from 2.73 to 18.316 mg/L. The similarity in the mineral content of the examined milks can be explained by the similarity in the plant presence in the feeding areas of the animals. Additionally, the quantity of minerals in the samples highlights the influence of seasonal variations. The high sodium content in the samples can be attributed to the generally sodium-enriched nature of animal feeds and the increase in sodium in the bodies of animals fed with these feeds, leading to its transfer into milk.

4. Conclusion

The findings obtained indicate contamination with heavy metals in milk samples, with the lead content exceeding the limit specified for raw milk in the Turkish Food Codex Contaminants Regulation. Since the regulation does not specify limits for other heavy metals, comparisons could not be made. Evaluation of trace elements in milk was conducted based on their natural occurrence rates in milk. In light of the literature, it is believed that heavy metals and trace elements may contaminate milk through various pathways. The mineral content of the samples generally showed similarities. This is attributed to the similarity in the soil and plant conditions where the dairy animals are fed and the simultaneous collection of milk within the same time frame. It was determined that nutrition and seasonal factors are crucial in the variation of mineral content. The presence of heavy metals in milk poses a serious threat to health. High consumption of these substances can lead to kidney diseases, cancer, neurological disorders, and other health problems. Therefore, regulations or standards regarding the presence of heavy metals in milk need to be more comprehensive.

In conclusion, considering the detected levels of heavy metals in raw milk in our study and those reported in the literature, it is evident that necessary precautions should be taken in this regard. Moreover, implementing measures to reduce heavy metal pollution in agricultural practices and industrial processes can enhance the safety and quality of milk and dairy products. Additionally, by paying attention to the nutrition of animals, the mineral content of raw milk can be enriched, making it more beneficial from a nutritional standpoint.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Investigation, methodology, software, validation, formal analysis, writing/review and editing.

Author-2: Investigation, Software, formal analysis.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

Datasets are available on request. The raw data supporting the conclusions of this article will be made available by the authors, without undue reservation.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of The Scientific and Technological Research Council of Türkiye under (TÜBİTAK) 2209-A Research Project Support Programme for Undergraduate Students.

5. References

- Algan, G., Tekinşen, O.C. and Gök, V., 2012. Investigation of some heavy metal presence in the milk of cattle. *Eurasian Journal of Veterinary Sciences*, **28**, 159-163.
- Al Sidawi, R., Ghambashidze, G., Urushadze, T. and Ploeger, A., 2021. Heavy metal levels in milk and cheese produced in the Kvemo Kartli region, Georgia. *Foods*, **10**, 2234. <https://doi.org/10.3390/foods10092234>
- Ayar, A., Sert, D. and Akın, N., 2007. Konya'da tüketime sunulan süt ve ürünlerinin ağır metal içeriklerinin belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **21**, 58-64.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M. and Ansarpour, M., 2017. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Reviews*, **4**, 37-59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>
- Bıgucu, E., Kaptan, B., Palabıyık, İ. and Oksuz, O., 2016. The effect of environmental factors on heavy metal and mineral compositions of raw milk and water samples. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, **13**, 61-70.
- Boudebouz, A., Boudalia, S., Bousbia, A., Habila, S., Boussadia, M.I. and Gueroui, Y., 2021. Heavy metals levels in raw cow milk and health risk assessment across the globe: a systematic review. *Science of The Total Environment*, **751**, 141830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141830>
- Campillo, N., Vinas, P., Lopez-Garcia, I. and Hernandez-Cordoba, M., 1998. Direct determination of copper and zinc in cow milk, human milk and infant formula samples using electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **46**, 615-622. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00306-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00306-8)
- Chary, N.S., Kamala, C.T. and Raj, D.S.S., 2008. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **69**, 513-524.

- <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.04.013>
- Chasapis, C. T., Ntoupa, P. S. A., Spiliopoulou, C. A. and Stefanidou, M. E., 2020. Recent aspects of the effects of zinc on human health. *Archives of toxicology*, **94**, 1443-1460.
<https://doi.org/10.1007/s00204-020-02702-9>
- Chirinos-Peinado, D. M. and Castro-Bedriñana, J. I., 2020. Lead and cadmium blood levels and transfer to milk in cattle reared in a mining area. *Heliyon*, **6**, e03579.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03579>
- Clegg, D. J., Headley, S. A. and Germain, M. J., 2020. Impact of dietary potassium restrictions in CKD on clinical outcomes: benefits of a plant-based diet. *Kidney Medicine*, **2**, 476-487.
<https://doi.org/10.1016/j.xkme.2020.04.007>
- Coni, E., Bocca, A., Coppoelli, P., Caroli, S., Cavallucci, C. and Trabalza Marinucci, M., 1996. Minor and trace element content in sheep and goat milk and dairy products. *Food Chemistry*, **57**, 253-260.
[https://doi.org/10.1016/0308-8146\(95\)00216-2](https://doi.org/10.1016/0308-8146(95)00216-2)
- Çakir, E.O. and Yarsan, E., 2021. Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanan süt örneklerinde bazı metal düzeyleri. *Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi*, **32**, 50-62.
<https://doi.org/10.35864/evmd.879842>
- Efe, A., 2008. Diyarbakır il ve ilçelerinden temin edilen sütlerde ağır metal ve mineral madde içeriklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 73.
- Eid, R., Arab, N. T. and Greenwood, M. T., 2017. Iron mediated toxicity and programmed cell death: A review and a re-examination of existing paradigms. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research*, **1864**, 399-430.
<https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2016.12.002>
- Enb, A., Abou Donia, M.A., Abd-Rabou, N.S., Abou-Arab, A.A.K. and El-Senaity, M.H., 2009. Chemical composition of raw milk and heavy metals behavior during processing of milk products. *Global veterinaria*, **3**, 268-275.
- Fiorentini, D., Cappadone, C., Farruggia, G. and Prata, C., 2021. Magnesium: biochemistry, nutrition, detection, and social impact of diseases linked to its deficiency. *Nutrients*, **13**, 1136.
<https://doi.org/10.3390/nu13041136>
- Gaucheron, F., 2000. Iron fortification in dairy industry. *Trends in Food Science & Technology*, **11**, 403-409.
[https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00032-2](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00032-2)
- Hu, H., 2002. Human Health and Toxic Metals. McCally, M., MIT Press, 65-81.
- Ilgaz, Ş., Yardım, N., Çimen, M.Y.B., Kanbur, N., Özmert, E.N., Satman, İ., Tavil, B., Tayfur, M. and Ulman, C., 2020. Türkiye'de besinlerin D vitamini, folik asit ve demir ile zenginleştirilmesi: sağlık Bakanlığı önerileri. *Turkish Journal of Public Health*, **18**, 226-248.
- İnci, A., Aypak, S.Ü. and Güven, G., 2017. Aydın ilinde üretilen inek sütlerinde bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. *Gıda*, **42**, 229-234.
<https://doi.org/10.15237/gida.GD16079>
- İstanbuluoğlu, H., Oğur, R., Tekbaş, Ö.F. and Bakır, B., 2013. Süt ve süt ürünlerinde ağır metal kirliliği. *Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi*, **33**, 410-419.
<https://doi.org/10.5336/medsci.2012-29718>
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, **68**, 167-182.
<https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- Jorhem, L., Slorach, S., Sundström, B. and Ohlin, B., 1991. Lead, cadmium, arsenic and mercury in meat, liver and kidney of Swedish pigs and cattle in 1984-88. *Food Additives & Contaminants*, **8**, 201-211.
<https://doi.org/10.1080/02652039109373970>
- Kazi, T.G., Jalbani, N., Baig, J.A., Kandhro, G.A., Afridi, H.I., Arain, M.B., Jamali, M.K. and Shah, A.Q., 2009. Assessment of toxic metals in raw and processed milk samples using electrothermal atomic absorption spectrophotometer. *Food and Chemical Toxicology*, **47**, 2163-2169.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.05.035>
- Khan, N., Jeong, I.S., Hwang, I.M., Kim, J.S., Choi, S.H., Nho, E.Y., Choi, J.Y., Park, K.S. and Kim, K.S., 2014. Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chemistry*, **147**, 220-224.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.147>
- Kılıç, M. and Bozkaya, O., 2017. Çiğ süt örneklerinde ağır metal ve metal kontaminasyonlarının belirlenmesi ve sağlık üzerine etkisi. *Ankara Sağlık Hizmetleri Dergisi*, **16**, 1-10.
https://doi.org/10.1501/Ashd_0000000120
- Licata, P., Trombetta, D., Cristani, M., Giofre, F., Martino, D., Calo, M. and Naccari, F., 2004. Levels of "toxic" and "essential" metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy. *Environment International*, **30**, 1-6.
[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00139-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00139-9)
- Meshref, A.M., Moselhy, W.A. and Hassan, N.E.H.Y., 2014. Heavy metals and trace elements levels in milk and milk products. *Journal of food measurement and characterization*, **8**, 381-388.
- Metin, M., 2010. Süt Teknolojisi Sütün bileşimi ve işlenmesi (9. Baskı), Ege Üniversitesi Basımevi, 793.
- Özlü, H., Atasever, M.A., Urçar, S. and Atasever, M., 2012. Erzurum'da tüketime sunulan kaşar peynirlerinin mineral madde içeriği ve ağır metal kontaminasyonu.

- Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, **18**, 205-208.
<https://doi.org/10.9775/kvfd.2011.5258>
- Özturan, K. and Atasever, M., 2018. Süt ve ürünlerinde mineral maddeler ve ağır metaller. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, **13**, 229-241.
<https://doi.org/10.17094/ataunivbd.317822>
- Öztürk, S., 2022. Süt örneklerinde bazı eser elementlerin indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 72.
- Patel, Y. and Joseph, J., 2020. Sodium intake and heart failure. *International journal of molecular sciences*, **21**, 9474.
<https://doi.org/10.3390/ijms21249474>
- Qin, L.Q., Wang, X.P., Li, W., Tong, X. and Tong, W.J., 2009. The minerals and heavy metals in cow's milk from China and Japan. *Journal of health science*, **55**, 300-305.
<https://doi.org/10.1248/jhs.55.300>
- Saei-Dehkordi, S.S. and Fallah, A.A., 2011. Determination of copper, lead, cadmium and zinc content in commercially valuable fish species from the persian gulf using derivative potentiometric stripping analysis. *Microchemical Journal*, **98**, 156-162.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.01.001>
- Safaei, P., Seilani, F., Eslami, F., Sajedi, S. R. and Mohajer, A., 2021. Determination of essential nutrients and heavy metal content of raw cow's milk from East Azerbaijan province, Iran. *International Journal of environmental analytical chemistry*, **101**, 2368-2378.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1702171>
- Safonov, V., 2020. Assessment of heavy metals in milk produced by black-and-white Holstein cows from Moscow. *Current research in nutrition and food science journal*, **8**, 410-415.
<https://dx.doi.org/10.12944/CRNFSJ.8.2.06>
- Sarsembayeva, N. B., Abdigaliyeva, T. B., Utepova, Z. A., Biltebay, A. N. and Zhumagulova, S. Z., 2020. Heavy metal levels in milk and fermented milk products produced in the Almaty region, Kazakhstan. *Veterinary world*, **13**, 609.
<https://doi.org/10.14202/vetworld.2020.609-613>
- Simsek, O., Gültekin, R., Öksüz, O. and Kurultay, S., 2000. The effect environmental pollution on the heavy metal content of raw milk. *Food/Nahrung*, **5**, 360-363.
[https://doi.org/10.1002/1521-3803\(20001001\)44:5<360::AID-FOOD360>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3803(20001001)44:5<360::AID-FOOD360>3.0.CO;2-G)
- Sucak, M.G., Özkaya, A., Ağyar, O. and Yilmaz, E., 2020. Çiğ ve UHT Sütlerinde Kimyasal Parametre Değişimlerinin Tespiti. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **9**, 1-6.
- Tarakçı, Z. and Küçüköner, E., 2005. Süt ve süt ürünlerinin demir içeriği yönünden zenginleştirilmesi. *Gıda*, **30**, 363-368.
- Temurci (Usta), H. and Güner, A., 2006. Ankara'da tüketime sunulan süt ve beyaz peynirlerde ağır metal kontaminasyonu. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, **1**, 20-28.
- Türközü, D. and Şanlıer, N., 2012. Gıdalardaki ağır metal kontaminasyonları: güncel bakış. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, **26**, 73-80.
- Türközü, D. and Şanlıer, N., 2014. Gıdalardaki ağır metal kontaminasyonları bulaşma kaynakları sağlık riskleri ve ulusal/uluslararası standartlar. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **9**, 29-46.
- Varol, M. and Sünbül, M. R., 2020. Macroelements and toxic trace elements in muscle and liver of fish species from the largest three reservoirs in Turkey and human risk assessment based on the worst-case scenarios. *Environmental research*, **184**, 109298.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109298>

Internet References

- URL-1- TGK, Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, 2011. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229M3-8.htm> . (13-Nov-2023).



Assessment Spatial Perception Skills of Primary School Pupils: A Case Study at North Macedonia

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 14.01.2024

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

İlkokul Öğrencilerin Mekansal Algılama Becerilerinin Değerlendirilmesi: Kuzey Makedonya Örneği

Edmond JONUZI * , Hüseyin Zahit SELVİ 

Necmettin Erbakan University, Engineering Faculty, Department of Geomatics Engineering, 42090, Konya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada, 3 ila 5. sınıf arasındaki ilkokul öğrencilerinin mekânsal algılama becerisi Kuzey Makedonya Cumhuriyeti örnek uygulamasıyla kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Değerlendirme, öğrenci yaş grubu dikkate alınarak hazırlanan ön test ve son testler kullanılarak yapılmıştır. Sorular Harita ve Atlas kavramları (A Kategorisi), Yönler, coğrafi bölgeler ve komşu alanlar (B Kategorisi) ve Kuzey Makedonya'da Turizm ve Ekonomi (C Kategorisi) olmak üzere 3 kategoriye ayrılmıştır. Cinsiyet ve sınıf düzeyine dayalı potansiyel farklılıklar göz önünde bulundurularak öğrencilerin coğrafya ve harita okuma, alanındaki durumlarını tespit etmek ve bu alanlardaki becerilerini geliştirmek için neler yapılabileceğini ortaya koymak amaçlanmıştır. Bu amaçla 339 katılımcıyla testler yapılmış ve ilginç sonuçlar ortaya konmuştur. Çalışmada, kategoriler ve sorular arasında değişen başarı oranlarını gösteren hem güçlü hem de zayıf yönler vurgulanmıştır. Ek olarak, coğrafi bilgide cinsiyete özgü ve sınıf düzeyine bağlı farklılıklar ortaya çıkarılmıştır. Bu bulgular, mevcut coğrafya ve mekânsal eğitim yaklaşımlarının genç öğrenciler için etkililiği hakkında değerli çıkarımlar sunmakta olup, özellikle ilkokulun alt sınıflarında haritaların ve atlasların entegrasyonu ve kullanımı yoluyla mekânsal farkındalığı ve coğrafi okuryazarlığı artırmak için çalışma yapılmasının gerekliliğini vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: İlkokul Eğitimi; Mekânsal Farkındalık; Coğrafi Okuryazarlık; Haritalar; Atlaslar; Coğrafi Algıda Cinsiyet Farklılıkları.

Abstract

This research conducted a thorough evaluation of the geographical knowledge of primary school pupils in grades 3 to 5, focusing on the Republic of North Macedonia. The assessment involved a carefully crafted pre-atlas and post-atlas test, categorizing questions into Map and Atlas concepts (Category A), Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B), and Tourism and Economy in North Macedonia (Category C). The objective was to gauge pupils' proficiency in various aspects of geography and map reading, while considering potential variations based on gender and grade level. The results, based on the accurate responses of 339 participants, revealed interesting patterns in knowledge distribution. The study highlighted both strengths and weaknesses, indicating varying success rates across categories and questions. Additionally, it unveiled gender-specific and grade-dependent differences in geographical knowledge. These findings offer valuable insights into the efficacy of current geography and spatial education approaches for young learners, emphasizing the necessity for targeted interventions to enhance spatial awareness and geographical literacy in primary education, especially primarily through the incorporation and utilization of maps and atlases within the lower grades of primary schools.

Keywords: Primary Education; Spatial Awareness; Geographical Literacy; Maps; Atlases; Gender Differences in Geographical Perception.

1. Introduction

Maps, as primary embodiments of cartographic representation, are ubiquitously available, enjoying widespread popularity and appeal across diverse fields and disciplines, and are utilized within the educational system to support various pedagogical endeavors (Bugdayci and Selvi 2017, Bugdayci and Selvi 2021, Robertson and Gerber 2000, Bandrova and Deleva 1998). The widespread use of maps as a method for visualizing spatial information is attributed to their ability to effectively represent the spatial distribution of selected information, providing a novel perspective (van Dijk et al. 1994). The growing prevalence of maps and the evolution of cartography as a scientific discipline underscore the

heightened necessity to cultivate pupils' and students' map skills, encompassing proficiency in both the utilization and creation of maps (Havelkova and Hanus 2019). Proficiency in map usage not only enhances the interpretation of spatial information about the globe and one's local environment but also contributes significantly to geographical competence, meeting diverse needs in business, government, non-profit sectors, and the geospatial technology industry (Harte and Dunbar 1994, Catling 2005, Gökçe 2015, Hanus and Havelková 2019, DiBiase et al. 2010, Schulze et al. 2011, Solem et al. 2008, Solem 2016). The interdisciplinary fascination with cognitive mapping, involving geography, cartography, psychology, planning, and architecture, underscores its

fundamental importance as it pertains to spatial knowledge acquisition and organization, shaping individuals' experiences, attitudes, and behaviors in their environment (MacEachren 1992). Theoretical analysis indicates that consistent use of maps in geography lessons enhances pupils' success in understanding cartographic concepts (Gökçe 2015). Geographic knowledge, derived from thinking and reasoning about the world's natural and human phenomena, serves a dual purpose: establishing spatial locations and aiding decision-making and problem-solving through spatial memory (Golledge 2002). Spatial thinking involves utilizing spatial concepts, maps, and graphs, alongside reasoning processes, to organize and solve problems, demonstrating a combination of knowledge, skills, and habits of mind. The deliberate and systematic development of map-reading methods is essential for acquiring cartographic competence and fostering cognitive activity in pupils (Nazarenko et al. 2021). Cartography serves as a potent and influential medium for effective communication (Bandrova and Deleva 1999). Cartographic visualization, integral to user orientation, is intricately linked to the state of source databases, decision-supporting models, and user behavior and needs within the information transfer process (Koencny 2011). Teaching about and with maps encompasses imparting skills for map reading, interpretation, and production, as well as utilizing maps to facilitate learning key social studies concepts, encouraging spatial thinking, and applying this knowledge in reasoning and problem-solving contexts both in the classroom and the real world (Gattis 2003). The primary responsibility of a teacher initiating an environmental exploration program for young children is to personally engage in exploring the environment (Mitchell 1991). Despite skepticism among parents and teachers regarding young children's map comprehension, research indicates that even elementary school pupils are proficient in effectively using maps and remotely sensed images to navigate and trace routes to familiar destinations (National Research Council 2006).

The primary objective of this study is to comprehensively evaluate the general knowledge of primary school pupils, specifically those in the 3rd to 5th-grades, concerning the Republic of North Macedonia. The study sought to fill a critical gap in the existing literature by employing a pre-atlas and post-atlas test as a robust assessment tool. By categorizing the questions into Map and Atlas concepts, directions, geographical regions, neighboring areas, and Tourism and Economy in North Macedonia, as well as based on related social sciences, the research aims to discern the nuanced aspects of the pupils' geographical

knowledge and spatial knowledge and general knowledge related to North Macedonia as well. Furthermore, the study aims to investigate potential variations in knowledge levels based on gender and grade level. This investigation was prompted by the importance of early geography education in shaping a foundational understanding of one's surroundings and fostering spatial awareness. The findings of this study contribute to the broader discourse on the efficacy of geography education strategies and social sciences strategies for young learners and provide valuable insights for teachers and curriculum developers seeking to enhance geographical literacy in primary education, including the integration of maps and atlases in the most prominent form. This study constitutes a distinct component of the primary author's diploma project. Within the diploma study, the examined pupils, who interacted with the prepared maps and the atlas titled "Atlas of the Republic of North Macedonia for Primary School Pupils," were categorized into two groups. The first group comprises pupils who underwent testing without being exposed to the maps and atlas presentation, meaning they did not encounter the mentioned product, commonly referred to as the control group. Conversely, the second group includes pupils who underwent testing after participating in the maps and atlas presentation, involving exposure to the atlas and engaging in various exercises and practices, commonly referred to as the experimental group. The post-atlas test represented within this article was administered to the control group, comprising pupils who did not partake in the atlas presentation and associated practices.

2. Materials and Methods

2.1. Participants

The study included a sample of 339 primary school pupils, aged 7 to 10 years, from the 3rd to the 5th-grade. The participants were stratified into three cohorts based on their grade level, as follows: 71 pupils from the 3rd-grade, 131 pupils from the 4th-grade, and 137 pupils from the 5th-grade. The sample consisted of 160 female and 179 male pupils.

2.2. Study Design

This study employed a cross-sectional design to assess the general knowledge of primary school pupils from the 3rd to the 5th-grade regarding the Republic of North Macedonia, utilizing a pre-atlas and a post-atlas test. The tests comprised 15 questions, categorized into Map and Atlas concepts (Category A), Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B), and Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

2.3. Data Collection and Statistical Analysis

Closed-ended questions with multiple-choice responses were used in the tests. Accuracy percentages were calculated, and results were organized into tables and charts. Descriptive statistics, including mean accuracy percentages and standard deviations, were computed, and stratified by grade level and also gender of the pupils. The T-test was systematically employed as an integral component of the present investigation.

3. Results and Discussions

3.1. Pre-atlas test questions

A comprehensive pre-atlas test on general knowledge related to the Atlas was conducted with the primary school pupils, involving the participation of 71 primary school pupils from the 3rd-grade, specifically comprising pupils aged 7 and 8 years, were categorized and stratified into two cohorts: the female group, consisting of 35 participants, and the male group, comprising 36 participants.

Table 1. Pre-atlas test questions for the 3rd-grade pupils of primary school, and the success percentages.

Questions	Success percentages
1. Which of these states does the Republic of North Macedonia not share a border with?	40.85 %
2. What is the number of regions in the Republic of North Macedonia?	40.85 %
3. In which region of North Macedonia does the city of Bitola belong?	12.68 %
4. What is the number of cities in the Republic of North Macedonia?	21.13 %
5. What is the capital city of the Republic of North Macedonia?	52.11 %
6. What is the number of municipalities in the Republic of North Macedonia?	16.90 %
7. How many natural lakes does North Macedonia have?	26.76 %
8. What is the largest natural lake in North Macedonia?	74.65 %
9. What is the largest river in North Macedonia?	38.03 %
10. What is the highest mountain in North Macedonia?	11.27 %
11. What is the symbol of the city of Skopje?	54.93 %
12. Which state does North Macedonia share a border with in the east?	21.13 %
13. What is the largest plain in the Republic of North Macedonia?	14.09 %
14. The relief of the Republic of North Macedonia is predominantly characterized by?	22.54 %
15. What is the resident population count in the Republic of North Macedonia?	21.13 %

It is of utmost importance to highlight that the percentages presented in the subsequent table are derived from the accurate positive responses provided by the pupils. With the completion of the pre-atlas test for primary school pupils, the ensuing Table 1 illustrates the outcomes obtained from this assessment

According to Table 1, it can be deduced that question number 8 exhibits the highest average of correct answers, amounting to 74.65%. Conversely, question number 10 demonstrates the lowest average of correct answers, also standing at 11.27%, which can also be seen in Figure 1.

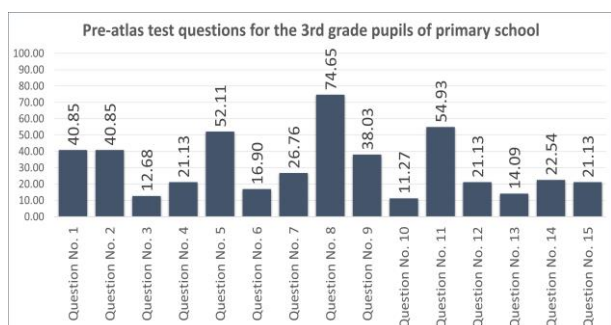


Figure 1. Pre-atlas test questions for the 3rd-grade pupils, and the success percentages are represented with a chart.

The pre-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils of the 3rd-grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A. Map and Atlas concepts (Category A)
- B. Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C. Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The pre-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories for the 3rd-grade pupils are detailed in Table 2. Based on the data presented in Table 2, it can be inferred that questions within Category C exhibit the highest mean accuracy, registering at 54.93%. Following this, questions categorized under Category B also demonstrate an accuracy rate of 30.23%. Conversely, Category A questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 21.13%, which can also be seen in Figure 2.

Table 2. Pre-atlas test questions for the 3rd-grade pupils of primary school, and the success percentages according to categories.

Category	Questions	Success percentages
A	What is the resident population count in the Republic of North Macedonia?	21.13 %
B	Which of these states does the Republic of North Macedonia not share a border with? What is the number of regions in the Republic of North Macedonia? In which region of North Macedonia does the city of Bitola belong? What is the number of cities in the Republic of North Macedonia? What is the capital city of the Republic of North Macedonia? What is the number of municipalities in the Republic of North Macedonia? How many natural lakes does North Macedonia have? What is the largest natural lake in North Macedonia? What is the largest river in North Macedonia? What is the highest mountain in North Macedonia? Which state does North Macedonia share a border with in the east? What is the largest plain in the Republic of North Macedonia? The relief of the Republic of North Macedonia is predominantly characterized by?	30.23 %
C	What is the symbol of the city of Skopje?	54.93 %

Table 3. Pre-atlas test questions for the 4-grade pupils of primary school, and the success percentages.

Questions	Success percentages
1. Which of these states does the Republic of North Macedonia not share a border with?	64.86 %
2. What is the number of regions in the Republic of North Macedonia?	45.04 %
3. In which region of North Macedonia does the city of Bitola belong?	21.37 %
4. What is the number of cities in the Republic of North Macedonia?	19.85 %
5. What is the capital city of the Republic of North Macedonia?	77.10 %
6. What is the number of municipalities in the Republic of North Macedonia?	12.21 %
7. How many natural lakes does North Macedonia have?	36.64 %
8. What is the largest natural lake in North Macedonia?	79.39 %
9. What is the largest river in North Macedonia?	43.51 %
10. What is the highest mountain in North Macedonia?	21.37 %
11. What is the symbol of the city of Skopje?	57.25 %
12. Which state does North Macedonia share a border with in the east?	25.19 %
13. What is the largest plain in the Republic of North Macedonia?	16.03 %
14. The relief of the Republic of North Macedonia is predominantly characterized by?	44.27 %
15. What is the resident population count in the Republic of North Macedonia?	17.58 %

Based on the results provided in the initial tables related to the pre-atlas test, the female pupil's group of the 3rd-class achieved an accuracy rate of 31.05%, whereas the male pupil's group of the 3rd achieved an accuracy rate of 31.30%.

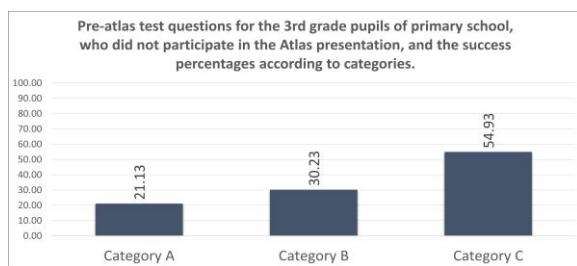


Figure 2. Pre-atlas test questions for the 3rd-grade pupils according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

The pre-atlas test assessing general knowledge pertinent to the Atlas involved the participation of 131 primary school pupils, from the 4th-grade, specifically aged 8 and 9 years, categorized and stratified into two cohorts: the female group, consisting of 61 participants, and the male group, comprising 70 participants. It is essential to

highlight that the percentages presented in the subsequent table are determined by the accurate positive responses provided by the pupils. With the culmination of the pre-atlas test for primary school pupils, the ensuing Table 3 displays the results acquired from this assessment. According to Table 3, it can be deduced that question number 8 exhibits the highest average of correct answers, amounting to 79.39%. Conversely, question number 6 demonstrates the lowest average of correct answers, also standing at 12.21%, which can also be seen in Figure 3.

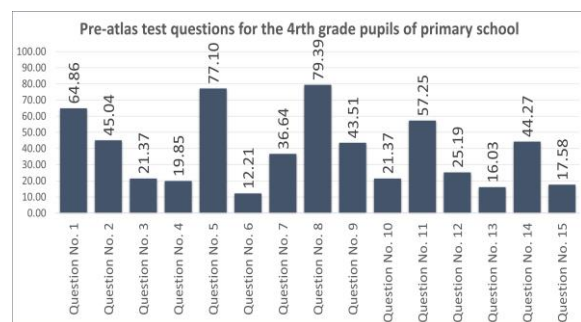


Figure 3. Pre-atlas test questions for the 4th-grade pupils and the success percentages are represented with a chart.

Table 4. Pre-atlas test questions for the 4th-grade pupils of primary school, and the success percentages according to categories.

Category	Questions	Success percentages
A	What is the resident population count in the Republic of North Macedonia?	17.56 %
B	Which of these states does the Republic of North Macedonia not share a border with?	38.99 %
	What is the number of regions in the Republic of North Macedonia?	
	In which region of North Macedonia does the city of Bitola belong?	
	What is the number of cities in the Republic of North Macedonia?	
	What is the capital city of the Republic of North Macedonia?	
	What is the number of municipalities in the Republic of North Macedonia?	
	How many natural lakes does North Macedonia have?	
	What is the largest natural lake in North Macedonia?	
	What is the largest river in North Macedonia?	
	What is the highest mountain in North Macedonia?	
	Which state does North Macedonia share a border with in the east?	
	What is the largest plain in the Republic of North Macedonia?	
	The relief of the Republic of North Macedonia is predominantly characterized by?	
C	What is the symbol of the city of Skopje?	57.25 %

The pre-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils of the 4th-grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A.** Map and Atlas concepts (Category A)
- B.** Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C.** Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The pre-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories for the 4th-grade pupils are detailed in Table 4.

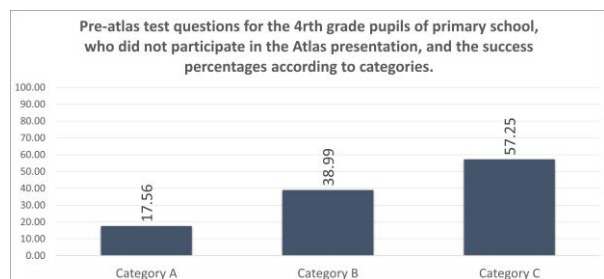


Figure 4. Pre-atlas test questions for the 4th-grade pupils according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

Based on the data presented in Table 4, it can be inferred that questions within Category C exhibit the highest mean accuracy, registering at 57.25%. Following this, questions categorized under Category B also demonstrate an accuracy rate of 38.99%. Conversely, Category A questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 17.56%, which can also be seen in Figure 4. Based on the results provided in the initial tables related to the pre-atlas test, the female pupil's group of the 4th-class achieved an accuracy rate of 40.00%, whereas the male pupil's group of the 4th-class achieved an accuracy rate of 37.71%.

A collective of 137 primary school pupils from the 5th-grade, specifically aged between 9 and 10 years, were categorized and stratified into two cohorts: the female group, consisting of 64 participants, and the male group, comprising 73 participants. It is imperative to underscore that the percentages presented in the subsequent table are contingent upon the accurate positive responses provided by the pupils. With the conclusion of the pre-atlas test for primary school pupils, the ensuing Table 5 presents the results obtained from this evaluation.

Table 5. Pre-atlas test questions for the 5th-grade pupils of primary school, and the success percentages.

Questions	Success percentages
1. Which of these states does the Republic of North Macedonia not share a border with?	71.53 %
2. What is the number of regions in the Republic of North Macedonia?	21.17 %
3. In which region of North Macedonia does the city of Bitola belong?	20.44 %
4. What is the number of cities in the Republic of North Macedonia?	40.15 %
5. What is the capital city of the Republic of North Macedonia?	73.72 %
6. What is the number of municipalities in the Republic of North Macedonia?	18.25 %
7. How many natural lakes does North Macedonia have?	35.04 %
8. What is the largest natural lake in North Macedonia?	66.42 %
9. What is the largest river in North Macedonia?	66.42 %
10. What is the highest mountain in North Macedonia?	52.56 %
11. What is the symbol of the city of Skopje?	65.69 %
12. Which state does North Macedonia share a border with in the east?	24.82 %
13. What is the largest plain in the Republic of North Macedonia?	20.44 %
14. The relief of the Republic of North Macedonia is predominantly characterized by?	40.88 %
15. What is the resident population count in the Republic of North Macedonia?	17.52 %

According to the provided Table 5, it can be deduced that question number 5 exhibits the highest average of correct answers, amounting to 73.72%. Conversely, question number 6 demonstrates the lowest average of correct answers, also standing at 17.52%, which can also be seen in Figure 5.

The pre-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils of the 5th-grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A. Map and Atlas concepts (Category A)
- B. Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C. Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The pre-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories for the 5th-grade pupils are detailed in Table 6

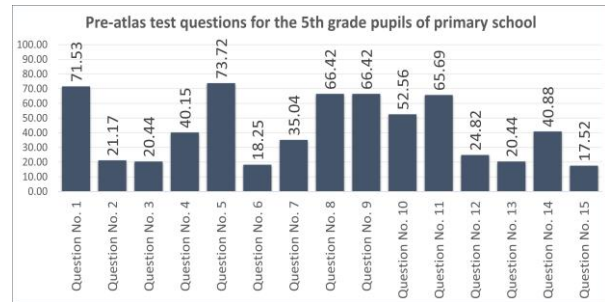


Figure 5. Pre-atlas test questions for the 5th-grade pupils, and the success percentages are represented with a chart.

Table 6. Pre-atlas test questions for the 5th-grade pupils of primary school, and the success percentages.

Category	Questions	Success percentages
A	What is the resident population count in the Republic of North Macedonia?	17.52 %
B	Which of these states does the Republic of North Macedonia not share a border with?	42.45 %
	What is the number of regions in the Republic of North Macedonia?	
	In which region of North Macedonia does the city of Bitola belong?	
	What is the number of cities in the Republic of North Macedonia?	
	What is the capital city of the Republic of North Macedonia?	
	What is the number of municipalities in the Republic of North Macedonia?	
	How many natural lakes does North Macedonia have?	
	What is the largest natural lake in North Macedonia?	
	What is the largest river in North Macedonia?	
	What is the highest mountain in North Macedonia?	
	Which state does North Macedonia share a border with in the east?	
	What is the largest plain in the Republic of North Macedonia?	
	The relief of the Republic of North Macedonia is predominantly characterized by?	
C	What is the symbol of the city of Skopje?	65.69 %

Based on the data presented in Table 6, it can be inferred that questions within Category C exhibit the highest mean accuracy, registering at 65.69%. Following this, questions categorized under Category B also demonstrate an accuracy rate of 42.45%. Conversely, Category A questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 17.52%, which can also be seen in Figure 6.

Based on pupils' results provided in the initial tables related to the pre-atlas test, the female pupil's group of the 5th-class achieved an accuracy rate of 44.58%, whereas the male pupil's group of the 5th- class achieved an accuracy rate of 40.37%.

In this study, a comprehensive sample of 339 primary school pupils, spanning from the 3rd to the 5th-grade, encompassing ages ranging from 7 to 10 years, actively took part in a pre-atlas test designed to evaluate their general knowledge about the Atlas. It is important to highlight that the percentages presented in the subsequent table are derived from the accurate positive responses provided by the pupils. With the conclusion of

the pre-atlas test for primary school pupils, the ensuing Table 7 illustrates the outcomes obtained from this evaluation.

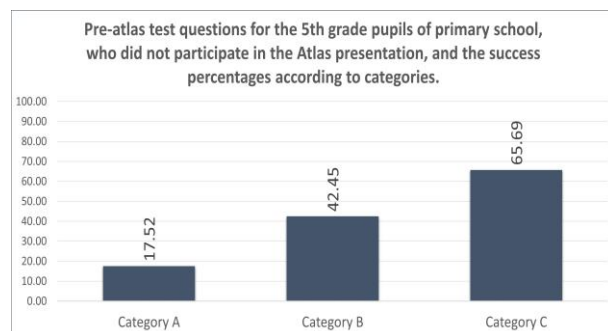


Figure 6. Pre-atlas test questions for the 5th-grade pupils according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

According to Table 7, it can be deduced that question number 8 exhibits the highest average of correct answers, amounting to 73.49%. Conversely, question number 6 demonstrates the lowest average of correct answers, also standing at 15.79%, which can also be seen in Figure 7.

Table 7. Pre-atlas test questions for all pupils of the primary school pupils (from 3rd-grade to 5th-grade), and the success percentages.

Questions	Success percentages
1. Which of these states does the Republic of North Macedonia not share a border with?	59.09 %
2. What is the number of regions in the Republic of North Macedonia?	35.68 %
3. In which region of North Macedonia does the city of Bitola belong?	18.16 %
4. What is the number of cities in the Republic of North Macedonia?	27.04 %
5. What is the capital city of the Republic of North Macedonia?	67.65 %
6. What is the number of municipalities in the Republic of North Macedonia?	15.79 %
7. How many natural lakes does North Macedonia have?	32.81 %
8. What is the largest natural lake in North Macedonia?	73.49 %
9. What is the largest river in North Macedonia?	49.32 %
10. What is the highest mountain in North Macedonia?	28.40 %
11. What is the symbol of the city of Skopje?	59.29 %
12. Which state does North Macedonia share a border with in the east?	23.71 %
13. What is the largest plain in the Republic of North Macedonia?	16.85 %
14. The relief of the Republic of North Macedonia is predominantly characterized by?	35.90 %
15. What is the resident population count in the Republic of North Macedonia?	18.73 %

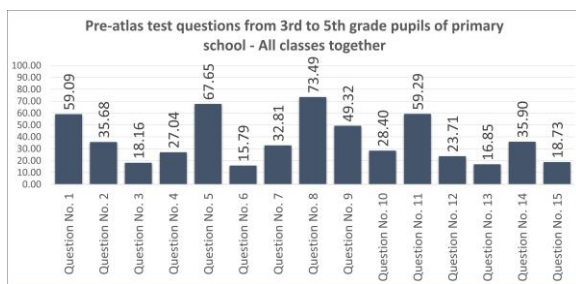


Figure 7. Pre-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils), and the success percentages are represented with a chart.

A pre-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils from the 3rd-

grade to the 5th-grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A. Map and Atlas concepts (Category A)
- B. Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C. Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The pre-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories from the 3rd-grade to the 5th-grade pupils are detailed in Table 8.

Table 8. Pre-atlas test questions for all pupils of the primary school pupils (from 3rd-grade to 5th-grade), and the success percentages.

Category	Questions	Success percentages
A	What is the resident population count in the Republic of North Macedonia?	18.74 %
B	Which of these states does the Republic of North Macedonia not share a border with? What is the number of regions in the Republic of North Macedonia? In which region of North Macedonia does the city of Bitola belong? What is the number of cities in the Republic of North Macedonia? What is the capital city of the Republic of North Macedonia? What is the number of municipalities in the Republic of North Macedonia? How many natural lakes does North Macedonia have? What is the largest natural lake in North Macedonia? What is the largest river in North Macedonia? What is the highest mountain in North Macedonia? Which state does North Macedonia share a border with in the east? What is the largest plain in the Republic of North Macedonia? The relief of the Republic of North Macedonia is predominantly characterized by?	37.22 %
C	What is the symbol of the city of Skopje?	49.39 %

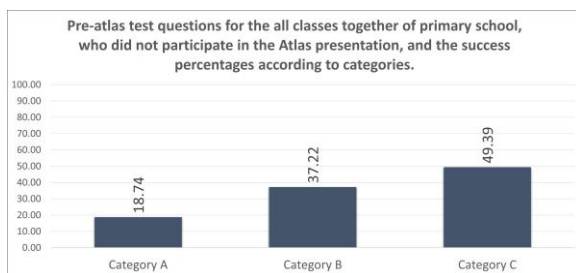


Figure 8. Pre-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils), according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

Based on the data presented in Table 8, it can be inferred that questions within Category C exhibit the highest mean accuracy, registering at 49.39%. Following this, questions categorized under Category B also demonstrate an accuracy rate of 37.22% Conversely, Category A questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 18.74%, which can also be seen in Figure 8.

Based on the results provided in the initial tables related to the pre-atlas test, the female pupil's group represented

from the 3rd-class to the 5th-class achieved an accuracy rate of 38.54%, whereas the male pupil's group of the 5th-class achieved an accuracy rate of 38.28%.

This study involved the participation of 339 pupils enrolled in primary schools across various grade levels, including the 3rd to the 5th-grade, with an age range of 7 to 10 years. Specifically, the sample comprised 71 pupils in the third grade, 131 pupils in the fourth grade, and 137 pupils in the fifth grade, of which 160 of them are female and 179 of them are male. Following the completion of the pre-atlas test tailored for primary school pupils, and the subsequent Table 9 and Figure 9 displays the results obtained from this assessment.

Table 9. Pre-atlas test questions for all pupils, part of the primary school (from 3rd-grade to 5th-grade), and the success percentages.

Questions	Success percentages
The results of the third classes	31.27 %
The results of the fourth classes	38.78 %
The results of the fifth classes	42.34 %
<hr/>	
The results of all classes together / Average	37.46 %

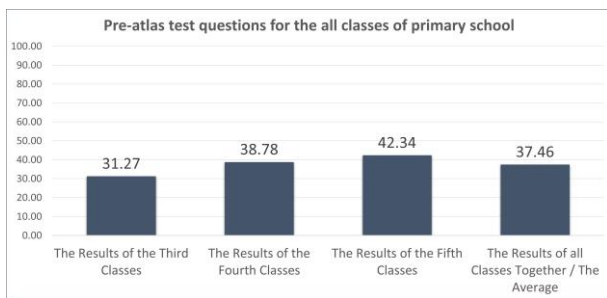


Figure 9. Pre-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils), and the success percentages are represented with a chart – the average.

The pre-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils from the 3rd-grade to the 5th-grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A. Map and Atlas concepts (Category A)
- B. Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C. Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The pre-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories from the 3rd- grade to the 5th-grade pupils are detailed in Table 10:

Based on the data presented in Table 10, it can be inferred that questions within Category C exhibit the highest mean accuracy according to all classes together, registering at 49.39%. Following this, questions categorized under

Category B also demonstrate an accuracy rate of 37.22%. Conversely, Category A questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 18.74%, which can also be seen in Figure 10.

Table 10. Pre-atlas test questions for all pupils, part of the primary school (from 3rd-grade to 5th-grade), and the success percentages according to categories.

Questions	Category	Success percentages
The results of the third classes	A	21.13 %
	B	30.23 %
	C	54.93 %
The results of the fourth classes	A	17.56 %
	B	38.99 %
	C	57.25 %
The results of the fifth classes	A	17.52 %
	B	42.45 %
	C	65.69 %
The results of all classes together / Average	A	18.74 %
	B	37.22 %
	C	49.39 %

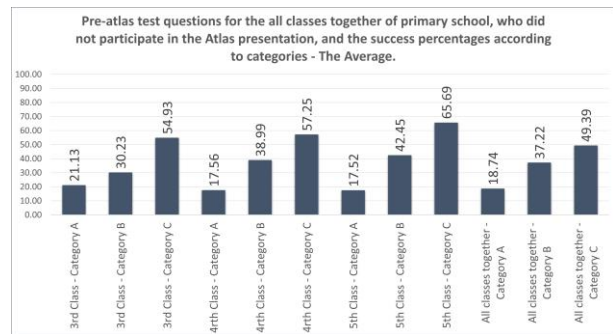


Figure 10. Pre-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils), according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

Derived from the outcomes of both the female group and male group, the overall results related to pre-atlas test are visually presented in the form of a figure or chart, as follows in Figure 11 and Figure 12.

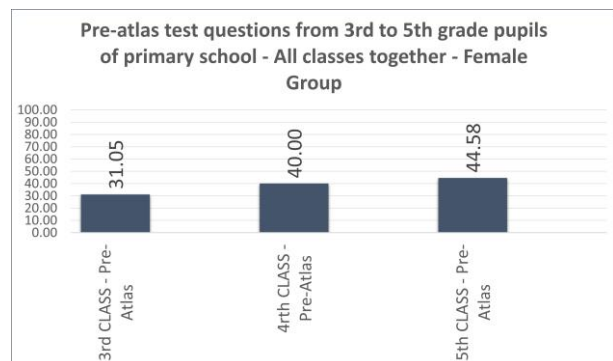


Figure 11. Pre-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils) – female group, and the success percentages are represented with a chart.

3.1. Post-atlas test questions

A total of 71 primary school pupils in the 3rd-grade, who did not participate in the Atlas presentation, as part of the control group of pupils, specifically aged 7 and 8 years, were categorized and stratified into two cohorts: the female group, consisting of 35 participants, and the male group, comprising 36 participants, actively participated in the post-atlas test, which aimed to evaluate their general knowledge about the Atlas. It is crucial to highlight that the percentages presented in the subsequent table are derived from the pupils' accurate positive answers. Following the completion of the post-atlas test for primary school pupils, the results obtained from this identical test are now presented in Table 11 below:

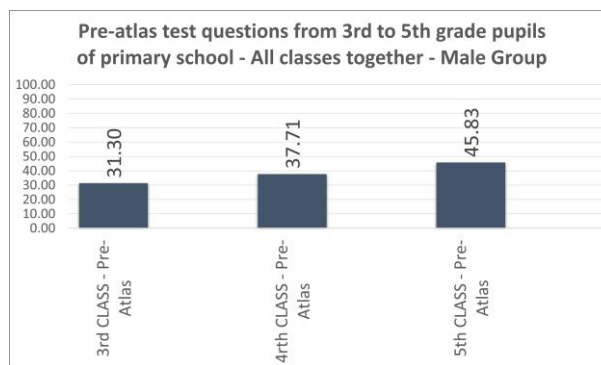


Figure 12. Pre-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils) – male group, and the success percentages are represented with a chart.

Table 11. Post-atlas test questions, for the 3rd-grade pupils of primary school, who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages.

Questions	Success percentages
1. In which region does the skiing center "Mavrova" belong?	28.17 %
2. How many countries borders the Republic of North Macedonia?	23.94 %
3. In which region of North Macedonia does the city of Debar belong?	4.23 %
4. The Museum of the Alphabet of the Albanian Language is located in the city of?	22.54 %
5. In which region is the highest mountain of the Republic of North Macedonia, Mount Korabi?	23.94 %
6. What is the largest ethnic group in the Republic of North Macedonia?	36.62 %
7. Which is the most populated region in the Republic of North Macedonia?	50.70 %
8. Based on the maps and the atlas, the state border of the Republic of North Macedonia is represented by?	42.25 %
9. Trofta fish is characteristic of the city of?	39.44 %
10. In which city of North Macedonia is the Monument of Ilinden - Makedonium?	8.45 %
11. Sharr's dog is characteristic for the region of?	16.90 %
12. The old/ancient city of Stobi is located in the region of?	28.17 %
13. Which of these elements is considered a historical element in the city of Tetova?	46.48 %
14. In which city of the Republic of North Macedonia is rice grown?	14.09 %
15. Matka Canyon and Mustafa Pasha Mosque are part of the city of?	15.49 %

According to Table 11, it can be deduced that question number 7 exhibits the highest average of correct answers, amounting to 50.70%. Conversely, question number 3 demonstrates the lowest average of correct answers, also standing at 4.23%, which can also be seen in Figure 13.

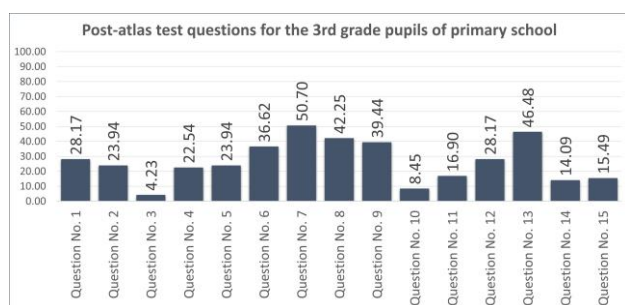


Figure 13. Post-atlas test questions for the 3rd-grade pupils, and the success percentages are represented with a chart.

The post-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils of the 3rd-

grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A. Map and Atlas concepts (Category A)
- B. Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C. Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The post-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories of the 3rd-grade pupils are detailed in Table 12:

Based on the data presented in Table 12, it can be inferred that questions within Category A exhibit the highest mean accuracy, registering at 43.19%. Following this, questions categorized under Category C also demonstrate an accuracy rate of 24.15%. Conversely, Category B questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 20.56%, which can also be seen in Figure 14.

Table 12. Post-atlas test questions, for the 3rd-grade pupils of primary school, who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages.

Category	Questions	Success percentages
A	What is the largest ethnic group in the Republic of North Macedonia? Which is the most populated region in the Republic of North Macedonia? Based on the maps and the atlas, the state border of the Republic of North Macedonia is represented by?	43.19 %
B	In which region does the skiing center "Mavrova" belong? How many countries borders the Republic of North Macedonia? In which region of North Macedonia does the city of Debar belong? The Museum of the Alphabet of the Albanian Language is located in the city of? In which region is the highest mountain of the Republic of North Macedonia, Mount Korabi?	20.56 %
C	Trofta fish is characteristic of the city of? In which city of North Macedonia is the Monument of Ilinden - Makedonium? Sharr's dog is characteristic for the region of? The old/ancient city of Stobi is located in the region of? Which of these elements is considered a historical element in the city of Tetova? In which city of the Republic of North Macedonia is rice grown? Matka Canyon and Mustafa Pasha Mosque are part of the city of?	24.15 %

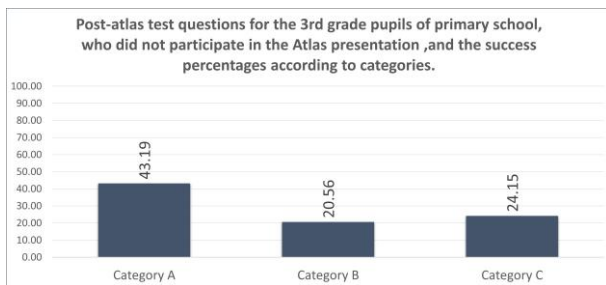


Figure 14. Post-atlas test questions for the 3rd-grade pupils according to categories as part of the control group of pupils, and the success percentages are represented with a chart.

Based on the results provided in the initial tables related to the post-atlas test, the female pupil's group of the 3rd-class achieved an accuracy rate of 25.52%, whereas the male pupil's group of the 3rd achieved an accuracy rate of 27.78%. A total of 131 primary school pupils in the 4th-grade, who did not participate in the Atlas presentation, as part of the control group of pupils, specifically aged 8

and 9 years, categorized and stratified into two cohorts: the female group, consisting of 61 participants, and the male group, comprising 70 participants, actively participated in the post-atlas test, which aimed to assess their general knowledge about the Atlas. It is essential to emphasize that the percentages presented in the subsequent table are derived from the pupils' accurate positive answers. Subsequent to the completion of the post-atlas test for primary school pupils, the results obtained from this identical test are now presented in Table 13.

According to Table 13, it can be deduced that question number 7 exhibits the highest average of correct answers, amounting to 61.07%. Conversely, question number 3 demonstrates the lowest average of correct answers, also standing at 8.40%, which can also be seen in Figure 15.

Table 13. Post-atlas test questions, for the 4th-grade pupils of primary school, who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages.

Questions	Success percentages
1. In which region does the skiing center "Mavrova" belong?	32.82 %
2. How many countries borders the Republic of North Macedonia?	35.88 %
3. In which region of North Macedonia does the city of Debar belong?	8.40 %
4. The Museum of the Alphabet of the Albanian Language is located in the city of?	49.62 %
5. In which region is the highest mountain of the Republic of North Macedonia, Mount Korabi?	19.85 %
6. What is the largest ethnic group in the Republic of North Macedonia?	44.28 %
7. Which is the most populated region in the Republic of North Macedonia?	61.07 %
8. Based on the maps and the atlas, the state border of the Republic of North Macedonia is represented by?	38.08 %
9. Trofta fish is characteristic of the city of?	43.51 %
10. In which city of North Macedonia is the Monument of Ilinden - Makedonium?	21.37 %
11. Sharr's dog is characteristic for the region of?	16.03 %
12. The old/ancient city of Stobi is located in the region of?	28.24 %
13. Which of these elements is considered a historical element in the city of Tetova?	59.54 %
14. In which city of the Republic of North Macedonia is rice grown?	25.19 %
15. Matka Canyon and Mustafa Pasha Mosque are part of the city of?	23.66 %

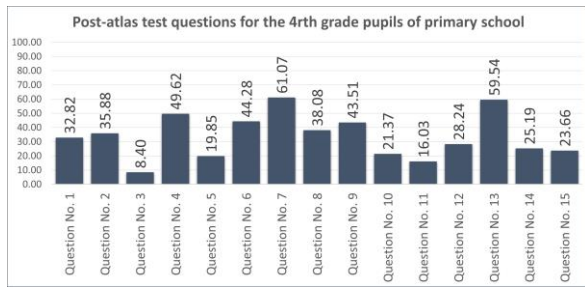


Figure 15. Post-atlas test questions for the 4th-grade pupils, and the success percentages are represented with a chart.

The post-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils of the 4th-

grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A. Map and Atlas concepts (Category A)
- B. Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C. Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The post-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories of the 4th-grade pupils are detailed in Table 14.

Table 14. Post-atlas test questions, for the 4th-grade pupils of primary school, who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages.

Category	Questions	Success percentages
A	What is the largest ethnic group in the Republic of North Macedonia?	47.84 %
	Which is the most populated region in the Republic of North Macedonia?	
	Based on the maps and the atlas, the state border of the Republic of North Macedonia is represented by?	
B	In which region does the skiing center "Mavrova" belong?	29.31 %
	How many countries borders the Republic of North Macedonia?	
	In which region of North Macedonia does the city of Debar belong?	
	The Museum of the Alphabet of the Albanian Language is located in the city of?	
C	In which region is the highest mountain of the Republic of North Macedonia, Mount Korabi?	31.08 %
	Trofta fish is characteristic of the city of?	
	In which city of North Macedonia is the Monument of Ilinden - Makedonium?	
	Sharr's dog is characteristic for the region of?	
	The old/ancient city of Stobi is located in the region of?	
	Which of these elements is considered a historical element in the city of Tetova?	
	In which city of the Republic of North Macedonia is rice grown?	
Matka Canyon and Mustafa Pasha Mosque are part of the city of?		

Based on the data presented in Table 14, it can be inferred that questions within Category A exhibit the highest mean accuracy, registering at 47.84%. Following this, questions categorized under Category C also demonstrate an accuracy rate of 31.08%. Conversely, Category B questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 29.31%, which can also be seen in Figure 16.

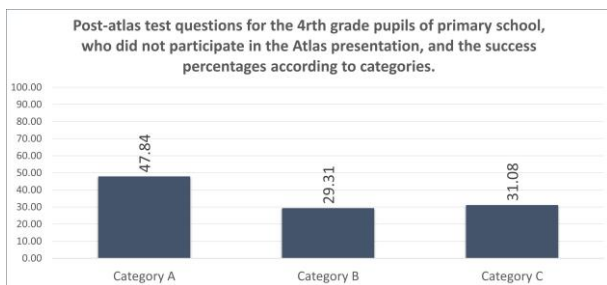


Figure 16. Post-atlas test questions for the 4th-grade pupils according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

Based on the results provided in the initial tables related to the post-atlas test, the female pupil's group of the 4th-class achieved an accuracy rate of 32.79%, whereas the male pupil's group of the 4th achieved an accuracy rate of 34.76%.

A comprehensive total of 137 primary school pupils, who did not participate in the Atlas presentation, as part of the control group of pupils, specifically belonging to the 5th-grade and aged between 9 and 10 years, were categorized and stratified into two cohorts: the female group, consisting of 64 participants, and the male group, comprising 73 participants, actively engaged in the post-atlas test, which aimed to evaluate their general knowledge concerning the Atlas. It is imperative to highlight that the percentages displayed in the subsequent table are derived solely from the pupils' correct positive responses. Following the successful completion of the post-atlas test for primary school pupils, the obtained results from this identical assessment are now meticulously presented in Table 15.

According to Table 15, it can be deduced that question number 13 exhibits the highest average of correct answers, amounting to 76.64%. Conversely, question number 3 and 12 demonstrates the lowest average of correct answers, also standing at 19.71%, which can also be seen in Figure 17.

Table 15. Post-atlas test questions for the 5th-grade pupils of primary school, who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages.

Questions	Success percentages
1. In which region does the skiing center "Mavrova" belong?	31.39 %
2. How many countries borders the Republic of North Macedonia?	59.85 %
3. In which region of North Macedonia does the city of Debar belong?	19.71 %
4. The Museum of the Alphabet of the Albanian Language is located in the city of?	67.88 %
5. In which region is the highest mountain of the Republic of North Macedonia, Mount Korabi?	21.17 %
6. What is the largest ethnic group in the Republic of North Macedonia?	59.12 %
7. Which is the most populated region in the Republic of North Macedonia?	69.34 %
8. Based on the maps and the atlas, the state border of the Republic of North Macedonia is represented by?	51.10 %
9. Trofta fish is characteristic of the city of?	53.28 %
10. In which city of North Macedonia is the Monument of Ilinden - Makedonium?	29.93 %
11. Sharr's dog is characteristic for the region of?	32.12 %
12. The old/ancient city of Stobi is located in the region of?	19.71 %
13. Which of these elements is considered a historical element in the city of Tetova?	76.64 %
14. In which city of the Republic of North Macedonia is rice grown?	51.10 %
15. Matka Canyon and Mustafa Pasha Mosque are part of the city of?	30.66 %

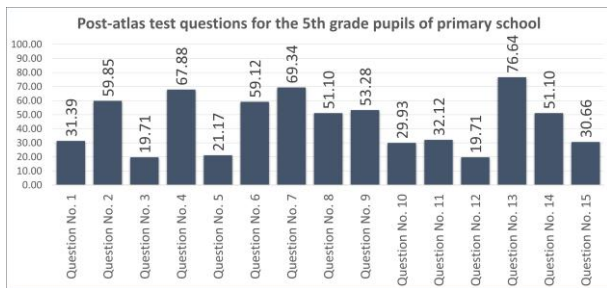


Figure 17. Post-atlas test questions for the 5th-grade pupils, and the success percentages are represented with a chart.

The post-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils of the 5th-grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

A. Map and Atlas concepts (Category A)

- B.** Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C.** Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The post-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories of the 5th-grade pupils are detailed in Table 16. Based on the data presented in Table 16, it can be inferred that questions within Category A exhibit the highest mean accuracy, registering at 59.85%. Following this, questions categorized under Category C also demonstrate an accuracy rate of 41.92%. Conversely, Category B questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 40.00%, which can also be seen in Figure 18.

Table 16. Post-atlas test questions for the 5th-grade pupils of primary school, who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages according to categories.

Category	Questions	Success percentages
A	What is the largest ethnic group in the Republic of North Macedonia? Which is the most populated region in the Republic of North Macedonia? Based on the maps and the atlas, the state border of the Republic of North Macedonia is represented by?	59.85 %
B	In which region does the skiing center "Mavrova" belong? How many countries borders the Republic of North Macedonia? In which region of North Macedonia does the city of Debar belong? The Museum of the Alphabet of the Albanian Language is located in the city of? In which region is the highest mountain of the Republic of North Macedonia, Mount Korabi?	40.00 %
C	Trofta fish is characteristic of the city of? In which city of North Macedonia is the Monument of Ilinden - Makedonium? Sharr's dog is characteristic for the region of? The old/ancient city of Stobi is located in the region of? Which of these elements is considered a historical element in the city of Tetova? In which city of the Republic of North Macedonia is rice grown? Matka Canyon and Mustafa Pasha Mosque are part of the city of?	41.92 %

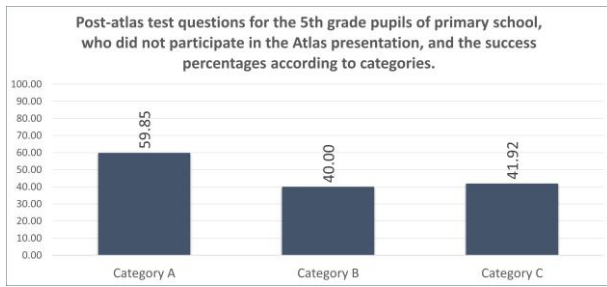


Figure 18. Post-atlas test questions for the 5th-grade pupils according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

Based on the results provided in the initial tables related to the post-atlas test, the female pupil's group of the 5th-class achieved an accuracy rate of 40.37%, whereas the male pupil's group of the 5th achieved an accuracy rate of 44.02%.

Table 17. Post-atlas test questions for all pupils of primary school (from 3rd-grade to 5th-grade), who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages.

Questions	Success percentages
1. In which region does the skiing center "Mavrova" belong?	30.79 %
2. How many countries borders the Republic of North Macedonia?	39.89 %
3. In which region of North Macedonia does the city of Debar belong?	10.78 %
4. The Museum of the Alphabet of the Albanian Language is located in the city of?	46.68 %
5. In which region is the highest mountain of the Republic of North Macedonia, Mount Korabi?	21.65 %
6. What is the largest ethnic group in the Republic of North Macedonia?	46.67 %
7. Which is the most populated region in the Republic of North Macedonia?	60.37 %
8. Based on the maps and the atlas, the state border of the Republic of North Macedonia is represented by?	43.84 %
9. Trofta fish is characteristic of the city of?	45.41 %
10. In which city of North Macedonia is the Monument of Ilinden - Makedonium?	19.92 %
11. Sharr's dog is characteristic for the region of?	21.68 %
12. The old/ancient city of Stobi is located in the region of?	25.37 %
13. Which of these elements is considered a historical element in the city of Tetova?	60.89 %
14. In which city of the Republic of North Macedonia is rice grown?	30.12 %
15. Matka Canyon and Mustafa Pasha Mosque are part of the city of?	23.27 %

According to Table 17, it can be deduced that question number 13 exhibits the highest average of correct answers, amounting to 60.89%. Conversely, question number 3 demonstrates the lowest average of correct answers, also standing at 10.78%, which can also be seen in Figure 19.

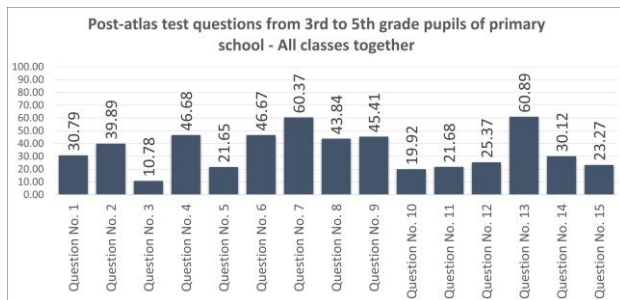


Figure 19. Post-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils), and the success percentages are represented with a chart.

The post-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils from the

A comprehensive cohort of 339 primary school pupils, who did not participate in the Atlas presentation, as part of the control group of pupils, spanning across grades 3 to 5, categorized and stratified into two cohorts: the female group, consisting of 160 participants, and the male group, comprising 179 participants. encompassing pupils aged between 6 and 10 years, actively partook in the post-atlas test, which was designed to assess their general knowledge about the Atlas. It is crucial to emphasize that the percentages provided in the subsequent table are contingent upon the pupils' accurate positive responses. As the post-atlas test for primary school pupils has been successfully concluded, the ensuing Table 17 showcases the outcomes obtained from the identical assessment.

3rd-grade to the 5th-grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A. Map and Atlas concepts (Category A)
- B. Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C. Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The post-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories from the 3rd- grade to the 5th-grade pupils are detailed in Table 18:

Based on the data presented in Table 18, it can be inferred that questions within Category A exhibit the highest mean accuracy, registering at 50.29%. Following this, questions categorized under Category C also demonstrate an accuracy rate of 32.38%. Conversely, Category B questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 29.96%, which can also be seen in Figure 20.

Table 18. Post-atlas test questions for all pupils of primary school (from 3rd-grade to 5th-grade), who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages according to categories.

Category	Questions	Success percentages
A	What is the largest ethnic group in the Republic of North Macedonia? Which is the most populated region in the Republic of North Macedonia? Based on the maps and the atlas, the state border of the Republic of North Macedonia is represented by?	50.29 %
B	In which region does the skiing center "Mavrova" belong? How many countries borders the Republic of North Macedonia? In which region of North Macedonia does the city of Debar belong? The Museum of the Alphabet of the Albanian Language is located in the city of? In which region is the highest mountain of the Republic of North Macedonia, Mount Korabi?	29.96 %
C	Trofta fish is characteristic of the city of? In which city of North Macedonia is the Monument of Ilinden - Makedonium? Sharr's dog is characteristic for the region of? The old/ancient city of Stobi is located in the region of? Which of these elements is considered a historical element in the city of Tetova? In which city of the Republic of North Macedonia is rice grown? Matka Canyon and Mustafa Pasha Mosque are part of the city of?	32.38 %

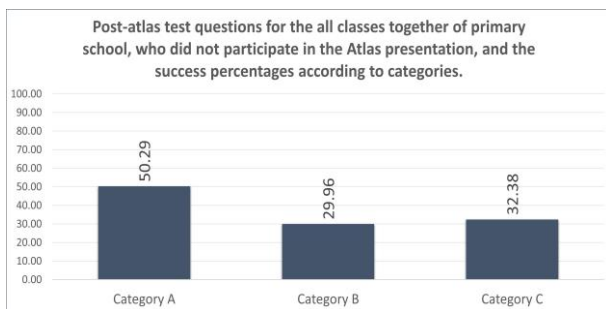


Figure 20. Post-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils), according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

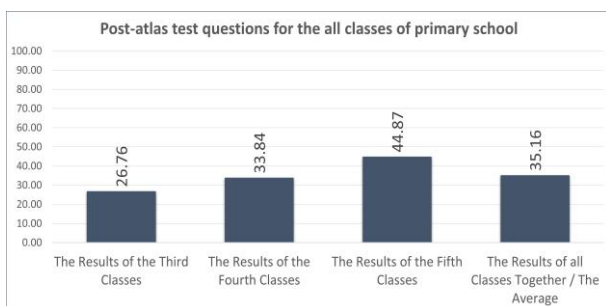


Figure 21. Post-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils), and the success percentages are represented with a chart – the average.

Based on the results provided in the initial tables related to the post-atlas test, the female pupils group represented from the 3rd-class to the 5th- class achieved an accuracy rate of 32.89%, whereas the male pupils group of the 5th-class achieved an accuracy rate of 35.52%. A comprehensive cohort of 339 pupils from primary schools, who did not participate in the Atlas presentation, as part of the control group of pupils, ranging from the 3rd to the 5th-grade and aged between 6 and 10 years, categorized and stratified into two

cohorts: the female group, consisting of 160 participants, and the male group, comprising 179 participants, actively participated in the post-atlas test. Among them, 71 pupils in the third grade, 131 pupils in the fourth grade, and 137 pupils in the fifth grade. With the completion of the post-atlas test tailored for primary school pupils, the subsequent Table 19 exhibits the results obtained from the aforementioned assessment, as follows:

Table 19. Post-atlas test questions for all pupils of primary school (from 3rd-grade to 5th-grade), who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages.

Questions	Success percentages
The results of the third classes	26.76 %
The results of the fourth classes	33.84 %
The results of the fifth classes	44.87 %

The results of all classes together / Average	35.16 %

The post-test comprising 15 questions was administered to assess the existing proficiency of the pupils from the 3rd-grade to the 5th-grade. The test questions were formulated and categorized as follows:

- A. Map and Atlas concepts (Category A)
- B. Directions, geographical regions, and neighboring areas (Category B)
- C. Tourism and Economy in North Macedonia (Category C).

The post-atlas test also consisted of 15 questions, aligned with categories A, B, and C. The outcomes corresponding to these categories from the 3rd- grade to the 5th-grade pupils are detailed in Table 20:

Table 20. Post-atlas test questions for all pupils of primary school (from 3rd-grade to 5th-grade), who did not participate in the Atlas presentation as part of the control group of pupils, and the success percentages according to categories.

Questions	Category	Success percentages
The results of the third classes	A	43.19 %
	B	20.56 %
	C	24.15 %
The results of the fourth classes	A	47.84 %
	B	29.31 %
	C	31.08 %
The results of the fifth classes	A	59.85 %
	B	40.00 %
	C	41.92 %
The results of all classes together / Average	A	50.29 %
	B	29.96 %
	C	32.38 %

Based on the data presented in Table 20, it can be inferred that questions within Category A exhibit the highest mean accuracy for all classes together, registering at 50.29%. Following this, questions categorized under Category C also demonstrate an accuracy rate of 32.38%. Conversely, Category B questions yield the lowest mean accuracy, maintaining a rate of 29.96%, which can also be seen in Figure 22.

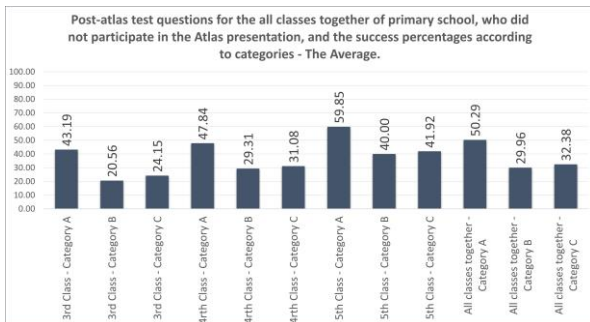


Figure 22. Post-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils), according to categories, and the success percentages are represented with a chart.

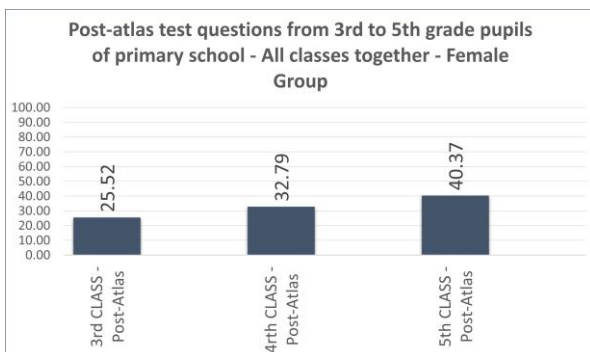


Figure 23. Post-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils) – female group, and the success percentages are represented with a chart.

Derived from the outcomes of both the female group and male group, the overall results related to post-atlas test are visually presented in the form of a figure or chart, as follows in Figure 23 and Figure 24.

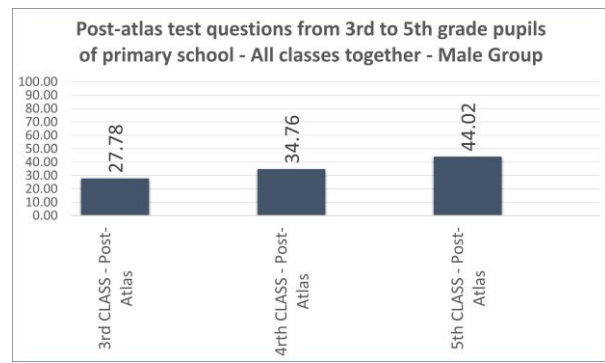


Figure 24. Post-atlas test questions for all classes together (3rd to 5th-grade pupils) – male group, and the success percentages are represented with a chart.

In this study, we employed t-tests, calculated using Microsoft Excel, to rigorously examine the significance of observed differences between distinct groups within our sample, the experimental group of pupils and the control group of pupils. The application of t-tests was pivotal in evaluating the effectiveness of the experimental intervention. This statistical approach, facilitated by Excel, enhances the reliability and validity of our findings, providing a robust basis for the conclusions drawn in this academic investigation. The tables and descriptive texts related to the tables are presented as follows:

Table 21. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions for the 3rd-grade pupils of primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	71	31.28	18.44	2.15	0.40
Post Atlas	71	26.76	13.95		

In accordance with the tabular data of Table 21, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.40, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 22. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions for the 4th-grade pupils of primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	131	38.78	22.46	2.15	0.53
Post Atlas	131	33.84	15.59		

In accordance with the tabular data of Table 22, discernible dissimilarity was not observed between the

experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.53, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 23. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions for the 5th-grade pupils of primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	137	42.34	21.74	2.15	0.77
Post Atlas	137	44.87	19.48		

In accordance with the tabular data of Table 23, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.77, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 24. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions of categories, for the 3rd-grade pupils of primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	71	33.43	17.49	4.30	0.73
Post Atlas	71	29.30	12.16		

In accordance with the tabular data of Table 24, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.73, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 25. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions of categories, for the 4th-grade pupils of primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	131	37.93	19.87	4.30	0.92
Post Atlas	131	36.08	10.22		

In accordance with the tabular data of Table 25, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.92,

which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 26. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions of categories, for the 5th-grade pupils of primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	137	41.89	24.09	4.30	0.81
Post Atlas	137	47.26	10.95		

In accordance with the tabular data of Table 26, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.81, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 27. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions, for all classes together of the primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	339	37.46	19.49	2.15	0.74
Post Atlas	339	35.16	15.21		

In accordance with the tabular data of Table 27, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.74, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 28. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions of categories, for all classes together of the primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	339	35.12	15.43	4.30	0.89
Post Atlas	339	37.54	11.11		

In accordance with the tabular data of Table 28, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.89, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 29. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions for averages of all classes together of the primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	339	37.46	5.65	4.30	0.44
Post Atlas	339	35.16	9.12		

In accordance with the tabular data of Table 29, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.44, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

Table 30. Findings regarding Pre-Atlas and Post-Atlas test results questions for averages of categories of all classes together of the primary school.

Groups	Number of Pupils (N)	Arithmetic Average(X) (out of 100)	Standard Deviation (SD)	t value	P value
Pre Atlas	339	35.12	15.43	4.30	0.89
Post Atlas	339	37.54	11.11		

In accordance with the tabular data of Table 30, discernible dissimilarity was not observed between the experimental and control cohorts concerning mean pre-test and post-test scores, as indicated by a p-value of 0.89, which exceeds the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$).

4. Conclusions

In this comprehensive study, both pre-atlas and post-atlas tests were conducted to assess the general knowledge of primary school pupils in the 3rd to 5th-grades regarding the Republic of North Macedonia. The participants, categorized by grade and gender, underwent evaluations encompassing map and atlas concepts, directions, geographical regions, neighboring areas, tourism, and economy in North Macedonia.

The results of the pre-atlas unveiled varying proficiency levels across different grades and categories. Notably, the largest natural lake question (Question 8) exhibited the highest average correct answers, while the question regarding the number of municipalities (Question 6) showed the lowest average.

The results of the post-atlas unveiled varying proficiency levels across different grades and categories too. Notably, the historical elements of the city of Tetovo question (Question 13) exhibited the highest average correct answers, while the question regarding the region where the city of Debar (Dibra) belongs (Question 3) showed the lowest average.

When analyzed by grade, in the pre-atlas test 5th-grade pupils achieved the highest mean accuracy, excelling in Category C questions. In contrast, 3rd-grade pupils had the lowest mean accuracy, especially in Category A. Conversely, in the post-atlas test 5th-grade pupils achieved the highest mean accuracy, excelling in Category A questions. In contrast, 3rd-grade pupils had the lowest mean accuracy, especially in Category B.

Regarding gender differences, female pupils generally outperformed males across all grades, albeit with marginal disparities, indicating a relatively uniform knowledge level among both genders.

In the comprehensive analysis of Pre-Atlas and Post-Atlas test results across various grade levels within the primary school setting, the application of t-tests using Microsoft Excel revealed no discernible dissimilarities between the experimental and control groups. Employing a rigorous statistical approach, the calculated p-values consistently exceeded the conventional threshold of statistical significance ($p > 0.05$). For instance, in examining the 3rd, 4th, and 5th-grade pupils, as well as the collective data for all classes, the p-values ranged from 0.40 to 0.92, indicating a lack of statistically significant differences in mean pre-test and post-test scores. These results underscore the robustness and reliability of the findings, affirming the effectiveness of the experimental intervention. The absence of statistically significant variations enhances the validity of our conclusions, reinforcing the notion that the Atlas presentation did not yield notable impacts on the academic performance of the participating pupils. Considering the calculated p-value surpasses the significance threshold of 0.05, as determined by the t-test analysis, it can be inferred that the observed outcomes regarding the knowledge levels in both the pre-atlas test and post-atlas test, demonstrate equivalence in the context of the conducted testing. Consequently, according to the results, no statistically significant distinctions are evident between the two groups of tests.

While the study highlighted notable proficiency within normal sequences in map and atlas concepts, there is

room for improvement and development, particularly in geographical regions, directions, and neighboring areas. In summary, this study provides valuable insights into the geographic knowledge and map reading of primary school pupils in North Macedonia. The results emphasize the need for targeted educational interventions, especially in map and atlas comprehension, to enhance a comprehensive understanding of the country's geographical features. The utilization of maps, whether integrated into textbooks or presented in standalone formats, should be given increased emphasis in the early stages of primary education. Moreover, the incorporation of atlases is particularly essential within this educational phase, contributing significantly to the advancement and enhancement of pupils' capabilities and proficiency, particularly in the cultivation of their geographical skills. The findings contribute to the discourse on geography education, stressing the importance of tailored approaches to address proficiency variations among different grade levels and genders. Future research should explore effective teaching strategies and interventions to further enhance geographic literacy among primary school pupils, aiming to contribute to a well-informed and geographically literate younger generation.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, investigation, methodology, data collecting, data curation, analysis, visualization, and writing – original draft preparation.

Author-2: Conceptualization, data curation, supervision, writing – original draft preparation and writing – review and editing.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Acknowledgement

The Atlas project and this work has been supported by Necmettin Erbakan University Scientific Research Projects Coordination Unit under project number 23YL19002. As authors, we extend our sincere gratitude to the Necmettin Erbakan University and Necmettin Erbakan University Scientific Research Projects Coordination Unit for its unwavering support throughout this study.

5. References

Bandrova, T., and Deleva, A., 1998. Contemporary cartography for children in Bulgaria. In *The Joint*

Seminar "Maps for Special Users", Wroclaw, Poland, 59-78.

Bandrova, T., and Deleva, A., 1999. A Cartographic Atlas Created for and with the Help of Children. In *Proceedings of the Joint Seminar on Discovering basic Concepts, Canada, 45-49.*

Blades, M. and Spencer, C., 1987. The use of maps by 4–6-year-old children in a large-scale maze. *British Journal of Developmental Psychology*, **5(1)**, 19-24. <https://doi.org/10.1111/j.2044-835X.1987.tb01037.x>

Bugdayci, I., and Selvi, H. Z., 2017. Teaching map concepts in Social Science Education; an evaluation with undergraduate students. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **95(3)**, 032002. IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/95/3/032002>

Bugdayci, I., and Selvi, H. Z., 2021. Do Maps Contribute to Pupils' Learning Skills in Primary Schools?. *The Cartographic Journal*, **58(2)**, 135-149. <https://doi.org/10.1080/00087041.2020.1760625>

Catling, S., 2005. Developing children's understanding and use of maps. *Primary social studies: Exploring pedagogy and content*, 220-250.

DiBiase, D., Corbin, T., Fox, T., Francica, J., Green, K., Jackson, J., ... and Van Sickle, J., 2010. The new geospatial technology competency model: Bringing workforce needs into focus. *Urisa Journal*, **22(2)**, 55.

Golledge, R. G., 2002. The nature of geographic knowledge. *Annals of the Association of American Geographers*, **92(1)**, 1-14. <https://doi.org/10.1111/1467-8306.00276>

Gattis, M., 2003. *Spatial schemas and abstract thought*. MIT press.

Gökçe, N., 2015. Social studies in improving students' map skills: Teachers' opinions. <https://doi.org/10.12738/estp.2015.5.0071>

Hanus, M., and Havelková, L., 2019. Teachers' concepts of map-skill development. *Journal of geography*, **118(3)**, 101-116. <https://doi.org/10.1080/00221341.2018.1528294>

Havelkova, L., & Hanus, M., 2019. Map skills in education: A systematic review of terminology, methodology and influencing factors. *Review of International Geographical Education Online*, **9(2)**, 361-401. <https://doi.org/10.33403/rigeo.591094>

Harte, J. P., & Dunbar, C., 1994. *Skills in geography*. Cambridge: Cambridge University Press.

Konecny, M., 2011. Cartography: challenges and potential in the virtual geographic environments era. *Annals of GIS*, **17(3)**, 135-146. <https://doi.org/10.1080/19475683.2011.602027>

- MacEachren, A. M., 1992. Application of environmental learning theory to spatial knowledge acquisition from maps. *Annals of the Association of American Geographers*, **82(2)**, 245-274.
<https://doi.org/10.1111/j.1467-8306.1992.tb01907.x>
- Mitchell, L. S., 1991. Young geographers: How they explore the world and how they map the world.
- National Research Council, 2006. Committee on the Support for Thinking Spatially: The Incorporation of Geographic Information Science Across the K-12 Curriculum, Committee on Geography. *Learning to Think Spatially* Washington, DC: The National Academies Press.
<https://doi.org/10.17226/11019>.
- Nazarenko, T., Topuzov, O., Chasnikova, O., & Dubrovina, I., 2021. Role of geography teacher in forming the pupils' cartographic competence. *Prace i Studia Geograficzne*, **66(2)**, 43-53.
<https://doi.org/10.48128/pisg/2021-66.2-03>
- Robertson, M., and Gerber, R., 2000. *The child's world: Triggers for learning*. Aust Council for Ed Research.
- Solem, M., Cheung, I., and Schlemper, M. B., 2008. Skills in professional geography: An assessment of workforce needs and expectations. *The Professional Geographer*, **60(3)**, 356-373.
<https://doi.org/10.1080/00330120802013620>
- Solem, M., 2016. Geography Education, Workforce Trends, Twenty-First-Century Skills, and Geographical Capabilities. *International Encyclopedia of Geography: People, the Earth, Environment and Technology: People, the Earth, Environment and Technology*, 1-9.
<https://doi.org/10.1002/9781118786352.wbieg0413>
- Schulze, U., Kanwischer, D., and Reudenbach, C., 2011. Competence dimensions in a Bologna-oriented GIS education. *Learning with GI*, 108-117.
- van Dijk, H., van der Schee, J., Trimp, H., and van der Zijpp, T., 1994. Map skills and geographical knowledge. *International Research in Geographical & Environmental Education*, **3(1)**, 68-80.
<https://doi.org/10.1080/10382046.1994.9964928>

Türkiye Kıyı Bölgelerinde Yenilenebilir Enerji Santrali Uygulamaları İçin: Hibrit Yüzer Modüler Tasarım Önerileri

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 14.12.2023
Kabul/Accepted: 11.06.2024
Yayımlandı/Published: 20.08.2024

For Renewable Energy Plant Applications in the Coastal Regions of Turkey: Hybrid Floating Modular Design Suggestions

Büşra CESUR DURMAZ^{1*}, İbrahim ÜÇGÜL²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Çalışmada, temiz enerji üretiminde sürdürülebilirliğe katkı sağlamak için günümüz rüzgar ve güneş enerji teknolojisinin kullanıldığı, hibrit yüzer yenilenebilir enerji santrali tasarımı yapılmıştır. Türkiye'nin kıyı bölgelerini temsil eden 3 koordinat noktasına ait Global Wind Atlas ve Global Solar Atlas yazılımından elde edilen değerlere göre toplam enerji potansiyeli hesaplanmıştır. Küçük 6 tip (10x10 m²), orta 2 tip (20x20 m²) ve (30x30 m²), büyük 1 tip (60x60 m²) alana sahip toplam 9 tip modül geliştirilmiştir. Ancak küçük modül tipleri arasında açık deniz koşullarında altıgen platform yapının en uygun davranış sergileyecek olması ve üzerinde yakın toplam kurulu güç değerleri hesaplanmasından dolayı, küçük modül tip 5 için enerji hesapları yapılmıştır. Sonuçta, küçük modül tip 5, orta modül tip 1, orta modül tip 2 ve büyük modül tip 1'in 10'ar adet kullanımıyla bölgelere ait santral toplam enerji potansiyeli ve karşıladığı konut sayısı hesaplanmıştır. En yüksek santral toplam enerji potansiyeline Ege bölgesinin sahip olduğu sonucuna ulaşılarak, küçük modül tip 5 ile (1830 MWh/yıl) ~500 konutun, orta modül tip 1 ile (4370 MWh/yıl) ~1195 konutun, orta modül tip 2 ile (41930 MWh/yıl) ~11485 konutun, büyük modül tip 1 ile (183960 MWh/yıl) ~50400 konutun ihtiyacının karşılanabileceği ortaya konulmuştur. Aynı zamanda enerji santralinin açık deniz ortamından olumsuz etkilenmemesi için modül büyüklüklerine uygun öneri niteliğinde dalgakıran yapıları tasarlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir enerji; Yüzer hibrit yenilenebilir enerji; Günümüz yenilenebilir enerji teknolojileri; Yüzer hibrit yenilenebilir enerji santrali; Bölgelere ait toplam enerji potansiyeli.

Abstract

In this study, a hybrid floating renewable energy power plant was designed using today's wind and solar energy technology to contribute to sustainability in clean energy production. The total energy potential was calculated according to the values obtained from Global Wind Atlas and Global Solar Atlas software for 3 coordinate points representing the coastal regions of Turkey. A total of 9 types of modules were developed: 6 small (10x10 m²), 2 medium (20x20 m²) and (30x30 m²), 1 large (60x60 m²). However, since the hexagonal platform structure will exhibit the most appropriate behaviour in offshore conditions among the small module types and the total installed power values close to it are calculated, energy calculations have been made for small module type 5. As a result, the total energy potential of the power plant and the number of houses covered by the regions were calculated by using 10 units each of small module type 5, medium module type 1, medium module type 2 and large module type 1. It is concluded that the Aegean region has the highest total power plant energy potential, and it is revealed that the needs of 500 houses (1830 MWh/year) can be met with small module type 5, 1195 houses (4370 MWh/year) with medium module type 1, 11485 houses (41930 MWh/year) with medium module type 2, and 50400 houses (183960 MWh/year) with large module type 1. At the same time, in order to prevent the power plant from being adversely affected by the open sea environment, breakwater structures were designed in accordance with the module sizes.

Keywords: Renewable energy; Floating hybrid renewable energy; Today's renewable energy technologies; Floating hybrid renewable energy plant; Total energy potential of the region.

1. Giriş

Enerji, insanların günlük hayattaki ihtiyaçlarını karşılayabilme noktasında önemli bir yere sahiptir. Sürekli artan nüfus ile birlikte insanların barınma talebinin karşılanması, tarımsal faktörler ve sanayi kullanımları gibi yaşamımızın her noktasında giderek büyüyen bir ihtiyaç haline gelmektedir (Daş vd. 2019, Solomin vd. 2021).

Günümüzde daha yoğun olarak kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil kökenli enerji kaynakları kullanılmaktadır. Kömür ve petrol gibi yenilenemeyen kaynakların tükenme tehdidi ise yenilenebilir enerji kaynaklarına olan geçişi hızlandırmaktadır (Solomin vd. 2021). Aynı zamanda fosil enerji kaynaklarının tüketimi çevresel tahribatın ciddi şekilde artmasına, küresel ölçekte oluşan krizler

sonucunda enerji fiyatlarının yükselmesine de neden olmaktadır (Penna 2020). Bundan dolayı, dünya ülkelerinin çoğu fosil kaynak tüketimindeki etkileri azaltmak için yeni politikalar geliştirmektedir (Uyan 2017).

Özellikle fosil kaynak kullanımına bağlı olarak küresel ısınmanın önüne geçmek için devletler 1997 yılında Kyoto protokolünü ve 2015 yılında küresel sıcaklık artışını 2°C'nin altında tutmayı taahhüt eden Paris İklim Antlaşması'nı imzalamışlardır (Karakaya 2016, Tortumluoğlu ve Doğan 2021). Fosil enerji kaynak kullanımının azalmasına yönelik imzalanan antlaşmalar gereğince son 20 yıl içerisinde yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep artmaktadır (Lee vd. 2012, Penna 2020). Nitekim, Dünya Enerji Konseyi'nin (WEC) 2050 yılına ilişkin senaryolarına bakıldığında nüfus artışıyla birlikte yenilenebilir enerji talebine olan artışın da en yüksek büyüme oranına sahip olacağı görülmektedir (Rajpar et al. 2021, İnt.Kay.26). Dünyadaki yenilenebilir enerji kaynakları kurulu gücünün bu doğrultuda 2011-2020 yılları arasında iki kattan fazla arttığı bilinmektedir (IRENA 2021).

Türkiye açısından bakıldığında ise fosil kökenli enerji kaynaklarının yetersizliği dışa bağımlılığı arttırmaktadır. Ancak, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli bakımından ülkemiz oldukça iyi bir yere sahiptir (Üçgül ve Elibüyük 2016a). Türkiye'nin bu noktada hidroelektrik, rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle, dalga ve akıntı gibi kara kurulumu (onshore) ve açık deniz kurulumu (offshore) bakımından yenilenebilir enerji kaynaklarını ekonomiye kazandırması gerekmektedir. Özellikle açık deniz yenilenebilir enerji kaynaklarını değerlendirerek, bu kaynakların hibrit kombinasyonu ile tepe değerlerinin sürekli mümkün olmadığı koşullarda dahi verimlilik artışı sağlanabilecektir (Qu vd. 2021). Böylece sürdürülebilir enerji temini için yenilenebilir enerji kaynakları potansiyelini daha etkin kullanmak, kendi kendine yeterli hale gelmek ve dışa bağımlılığı azaltmak mümkün hale gelecektir (Daş vd. 2019).

Yüzer yenilenebilir enerji çalışmaları ve hibrit enerji sistemleri dünyada ve Türkiye'de hızla gelişme göstermeye devam etmektedir (Çizelge 1).

Bu doğrultuda firmaların ürünlerine ve akademik çalışmalara bakıldığında; HydroSun firması, güneş hareketine göre dönen aynı zamanda çift yönlü PV sistemi ile yaz ve kış aylarında da enerji üretebilen Water Lily yüzer fotovoltaik sistemi kurmuştur (İnt.Kay.14). Temiz Yaratıcı Teknolojiler firması HydroSolar yüzer güneş enerjisi sistemini üretmiştir (İnt.Kay.21).

Çizelge 1. Yüzer yenilenebilir enerji sistemi örnekleri

Enerji Tipi	Uygulamalar
Güneş	HydroSun, Temiz Yaratıcı Teknolojiler
Rüzgar	EnerOcean
Dalga	Ocean Power Technologies; Blue Deal; Wave Star
Dip Akıntısı	Simec Atlantis Energy; Verdant Power;
Güneş + Rüzgar	OceanH2
Dalga + Rüzgar	Floating Power Plant; InSPIRE; Spar-Torus; W2Power
Güneş + Dalga	FDN
Güneş + Rüzgar + Dalga	Sinn Power; Energy Island Design

EnerOcean, W2Power projesinde yüzer rüzgar enerjisi üretiminin yanı sıra dalga enerjisi ve su ürünleri yetiştiriciliğinin de yapılabildiği bir sistem geliştirmiştir (Hanssen vd. 2015, İnt.Kay.4). Ocean Power Technologies firması, Power Buoy dalga enerjisi dönüştürücüsü ile 8.4 kW enerji üretebilmektedir (İnt.Kay.15). Blue Deal, açık deniz dalga enerji şamandıra sistemini dalga çiftlikleri uygulaması için tasarlamıştır (İnt.Kay.1). WaveStar firması, çok noktalı emici sistem olan dalga enerjisi dönüştürücüsü inşa etmiştir (İnt.Kay.25). Simec Atlantis Energy firması, SeaGen 'S' gelgit ve dip akıntısı türbini sayesinde 2 MW'a kadar kurulu kapasite sağlamaktadır (Jackson ve Persoons 2012). Verdant Power, 5 m rotor çapına sahip üç kanatlı yatay eksenli bir türbin ile gelgit ve dip akıntısı enerjisi üretmektedir (İnt.Kay.23). İspanyol yenilenebilir enerji üreticisi Acciona Hexicon tarafından yüzer rüzgar ve güneş enerjisi birlikte tasarlanarak "OceanH2" dünyanın ilk yeşil hidrojen santrali oluşturulmuştur (İnt.Kay.18). Floating Power Plant tarafından geliştirilen Poseidon P37, hibrit rüzgar ve dalga enerjisi üretim teknolojisi dünyanın ilk yüzer temel yapısıdır (İnt.Kay.6, İnt.Kay.24). TechnipFMC ve Bombora ortaklığı ile geliştirilen InSPIRE projesi dalga + rüzgar enerjisi üretebilen yüzer platform sistemidir (İnt.Kay.9). Ding vd. (2015)'in çalışmasında Spar-Torus rüzgar ve dalga enerjisi kombinasyonu ile nokta soğurucu, salınımlı ve dikey plakalar olmak üzere dalga dönüştürücüsüne üç şekilde öneri geliştirilmiştir. Pelagic Power tarafından W2Power rüzgar türbini ve dalga enerjisi dönüştürme sistemi hafif ve tek bir yüzer platform üzerinde üretilmiştir (İnt.Kay.16). FDN firması tarafından deniz dalgalarında periyodik olarak aşağı ve yukarı hareket eden dalga enerjisi dönüştürücüsü tasarlanmıştır. Ayrıca bu sistem ile güneş enerjisini birlikte üretecek proje planlanmaktadır (İnt.Kay.5). Sinn Power tarafından hibrit dalga, güneş ve rüzgar enerjisi yüzer bir platform üzerinde modüler sistemler olarak tasarlanmıştır (İnt.Kay.17). Dominic Michaelis ve Alex Michaelis (2008) tarafından, Energy

Island Design projesi ile güneş, rüzgar, dip akıntısı ve okyanus termal enerjisi birlikte kullanılarak her biri 250 MW üretebilen toplam 8 altıgen modül ile 2000 MW güç üretimi hedeflenmiştir (İnt.Kay.12).

Dünyada gelişme gösteren bu yüzer yenilenebilir enerji sistemlerine bakıldığında hibrit kombinasyonların artışı ortadadır. Türkiye’de ise hibrit teknolojilerden ziyade yüzer GES (Bulut vd. 2018, Dal 2021, Gökmener vd. 2023) çalışmalarının özellikle hidrolik santraller üzerinde kurulu örneklerine rastlanırken, yüzer RES çalışmalarının Ar-Ge aşamasında olduğu görülmektedir (İnt.Kay.20). Bu nedenle enerji tepe değerlerinin mümkün olmadığı iklim koşullarında dahi enerjinin sürdürülebilirliği açısından hibrit yenilenebilir enerji sistemlerinin Türkiye’de de ilerleme göstermesi önemli bir husustur.

Bu çalışmada ise hibrit yüzer yenilenebilir enerji sistemlerinin gelişmesine katkıda bulunmak için günümüz rüzgar ve güneş enerji teknolojisinin kullanıldığı, küçük (10x10 m²), orta (20x20 m²; 30x30 m²) ve büyük (60x60 m²) ölçülerde enerji modülleri tasarlanmıştır. Bu enerji modüllerinin boyutlarına, enerji verimliliği değişken kıyı ve açık denizlerde farklı ortam koşulları ile uyumlu olabilecek aynı zamanda sonraki çalışmalarda da ihtiyaç duyulabilecek yüzer temel yapıları göz önünde bulundurularak karar verilmiştir. İlaveten, Türkiye kıyı bölgelerini temsil eden 3 koordinat noktası için bu enerji modüllerinin rüzgar ve güneş enerji hesapları yapılmıştır. Koordinat noktaları belirlenirken de rüzgar hızı haritasında yüksek potansiyele sahip yerler dikkate alınmıştır. Çalışma bu noktada aşağıda belirtilen önerilerden dolayı diğer çalışmalardan ayrılmaktadır.

- Küçük, orta ve büyük olarak farklı boyutlarda enerji modüllerinin geliştirilmesi,
- Bu modüllerin boyutlarına uygun, rüzgar ve güneş yenilenebilir enerji teknolojisi firma ürünlerinin kıyaslanarak tercih edilmesi,
- Türkiye kıyı alanlarını temsil eden 3 koordinat noktasında, enerji modüllerinin 10’ar adet kullanılmasıyla bu bölgelere ait ayrı ayrı toplam enerji potansiyellerinin hesaplanması,
- Elde edilen güç potansiyellerine göre enerji ihtiyacının karşılandığı ortalama konut sayısının bulunması,
- Bu potansiyeller değerlendirildiğinde Türkiye için Ege bölgesinin hibrit rüzgar ve güneş enerji üretiminde daha yüksek potansiyele sahip olduğu sonucuna ulaşılması,
- Ayrıca, hibrit yüzer yenilenebilir enerji santralinin dalgalı deniz ortamından etkilenmemesi için her modül büyüklüğüne uygun öneri niteliğinde

dalgakıran yapılarının tasarlanması bakımından, diğer çalışmalardan ayrılmakta ve literatüre katkı sağlamaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Türkiye rüzgar ve güneş enerji potansiyeline göre çalışma alanlarının belirlenmesi

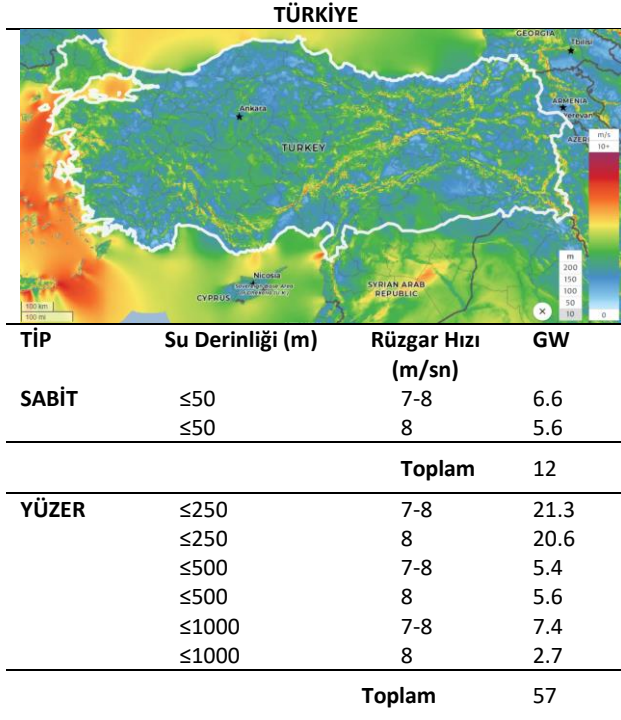
Yenilenebilir enerji kaynaklarını güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, su kökenli (hidro enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, okyanus enerjisi, akıntı enerjisi), jeotermal enerji, biyokütle enerjisi ve hidrojen enerjisi olarak sınıflandırmak mümkündür (Üçgül ve Elibüyük 2016b). Türkiye’nin 2019 yılında sahip olduğu 91.3 GW’lık toplam kurulu güç ağına bakıldığında, yenilenebilir enerji kaynaklarından rüzgar enerji santrallerinin % 8.3, güneş enerji santrallerinin ise % 6.6 oranına sahip olduğu görülmektedir (İnt.Kay.10). Günümüzde Türkiye’nin yenilenebilir enerji kaynaklı üretim gücü artış gösterse de bu oranlar fosil kaynak tüketiminin yanında yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle yarımada olan Türkiye’de karada (Onshore) kurulu enerji güç ağına açık denizlerinde (Offshore) dahil edilmesi gerekmektedir. Çünkü açık deniz yenilenebilir enerji kaynakları karbon nötr durumundan dolayı yakın gelecek için büyük bir potansiyel oluşturmaktadır (Qu vd. 2021).

Rüzgar enerjisi çoğunlukla yıl boyunca rüzgar hızının bol gözlemlendiği, yüksek rüzgar yoğunluğunun bulunduğu karasal alanlarda ve açık denizlerde, yatay eksenli rüzgar türbinleri ile elde edilmektedir (Rajpar vd. 2021). Açık deniz rüzgar çiftlikleri, küresel rüzgar enerjisi üretiminin ana kaynağıdır ve kapasite faktörünün % 50’sine kadar katkıda bulunmaktadır. Açık deniz rüzgar enerjisi toplam küresel elektrik üretimine (mevcut küresel kapasite 23 GW) % 0.3’lük bir kamülatif katkısı sabit yada yüzer rüzgar türbinler ile sağlamaktadır (Cottura vd. 2021).

Türkiye’de açık deniz rüzgar enerji potansiyeli bakımından kıyının 200 km açığında sabit 12 GW ve yüzer 57 GW potansiyele sahiptir. Değişen su derinliklerine göre rüzgar teknik potansiyelini gösteren ek hesaplamalar (ESMAP 2019) ve 10 m yükseklikte Türkiye ortalama rüzgar hızı haritası (İnt.Kay.8) Çizelge 2’de verilmektedir.

Bu haritaya göre Ege Denizi’nin kuzeybatısı açık deniz rüzgar potansiyeli bakımından en yüksektir. Bölgede rüzgar hızı 9 m/s’ye kadar çıkmakta ve 6 GW sabit ve 19 GW yüzer, açık deniz rüzgar potansiyeline rastlanmaktadır. Marmara denizi ve Karadeniz’de ise 7-8 m/s’lik rüzgar hızı potansiyeline ulaşılmaktadır (ESMAP 2019).

Çizelge 2. Türkiye kıyıları ortalama rüzgar potansiyeli (ESMAP 2019) ve ortalama rüzgar hızı haritası (İnt.Kay.8)



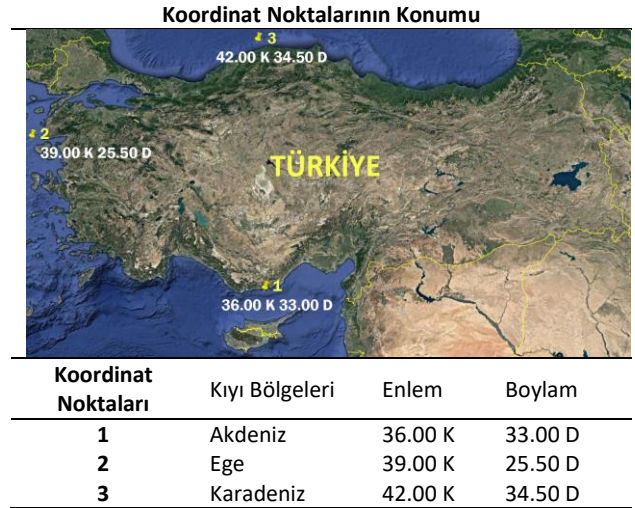
Türkiye’de güneş radyasyonu ışınım değerleri ve güneşlenme süresi uzun olduğu için güneş enerjisi potansiyeli de yüksektir. Türkiye kıyı bölgelerinin toplam güneş enerjisi sırasıyla; Akdeniz 1.390, Ege 1.304, Marmara 1.168 ve Karadeniz 1.120 kWh/m²-yıl’dır (Özgür 2018). Günlük güneşlenme süresi ise; Akdeniz Bölgesi ortalama 7.5 ile 8.5 saat, Ege Bölgesi ortalama 6.5 ile 8.5 saat, Marmara Bölgesi ortalama 6 ile 7 saat, Karadeniz Bölgesi ortalama 4.5 ile 6 saat arasındadır (İnt.Kay.13).

Türkiye kıyı bölgelerinde rüzgar ve güneş enerji potansiyeli hesaplanırken Global Wind Atlas ve Global Solar Atlas yazılımı kullanılmış ve Akdeniz, Ege ve Karadeniz kıyı alanlarını temsil eden 3 koordinat noktası belirlenmiştir. Bu koordinat noktaları Çizelge 2’de verilen Türkiye kıyıları ortalama rüzgar hızı haritası dikkate alınarak en yüksek potansiyel değerlerini gösteren konuma göre tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Global Wind Atlas enerji verileri dikkate alınarak 3 koordinat noktasına ait güç yoğunluğu Çizelge 4’de gösterilmiştir (İnt.Kay.8).

Güneş enerjisi potansiyelini hesaplamak için Global Solar Atlas yazılımı kullanılmış ve yüzer büyük ölçekli PV sistemi tipi seçilerek varsayılan 10°’lik eğim açısı dikkate alınmıştır. 1000 kWp kurulu güç potansiyeline göre 3 koordinat noktasına ait yıllık ortalama üretilen fotovoltaik güç çıkışı değerleri Çizelge 5’te verilmiştir (İnt.Kay.7).

Çizelge 3. Türkiye kıyı bölgelerini temsilen eden koordinat noktaları yer gösterimi



Çizelge 4. Koordinat noktalarına ait rüzgar ortalama güç yoğunluğu (İnt.Kay.8)

Rüzgar Ortalama Güç Yoğunluğu	W/m ²	m/sn
1 Akdeniz	381	5.69
2 Ege	529	7.57
3 Karadeniz	329	5.66

Çizelge 5. Koordinat noktalarına ait fotovoltaik güç çıkışı değerleri (İnt.Kay.7)

Toplam Fotovoltaik Güç Çıkışı	GW/h
PV panellerinin eğimi: 1 Akdeniz	1.515
Varsayılan (10°) 2 Ege	1.394
Kurulu güç: 1000 kWp 3 Karadeniz	1.175

2.2 Yenilenebilir enerji sistemi teknolojileri

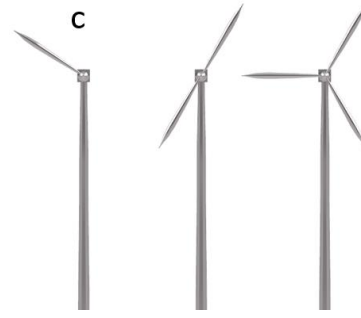
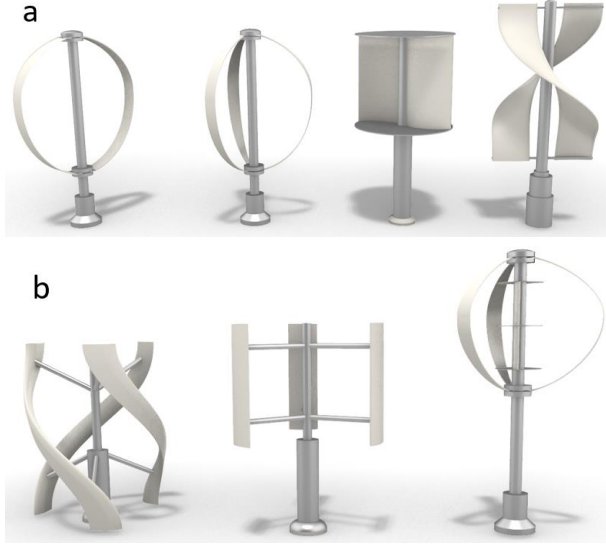
2.2.1. Rüzgar enerjisi

Paul la Cour tarafından 1891 yılında ilk türbinin inşa edilmesiyle, rüzgar enerjisinden elektrik üretilmeye başlanmış ve son 20 yıl içerisinde rüzgar enerjisi üretiminde önemli bir artış görülmüştür. Rüzgar türbinleri dönme eksenlerine göre yatay eksenli, dikey eksenli ve eğik eksenli olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Elibüyük ve Üçgöl 2014).

1) Yatay eksenli rüzgar türbini (YERT): Kanat yönü rüzgar yönüne dik, dönme eksenine paralel, yerden genellikle 20-30 m yüksekte ve tek kanatlı, iki kanatlı, üç kanatlı ve çok kanatlı çeşitleri bulunan türbinlerdir (İnt.Kay.2).

2) Dikey eksenli rüzgar türbini (DERT): Rüzgarı her yönden alabilen, dönüş eksenini rüzgarın yönüne dik olmasından dolayı yatay eksenli türbine kıyasla daha iyi ancak verim olarak daha düşük özellikte türbinlerdir (Keleş Çetin vd. 2019). Darrieus ve Savonius olarak iki tipi bulunmaktadır. Ayrıca H Tipi Darrieus, Helix Tip Darrieus ve Hibrit Darrieus-Savonius rüzgar türbinleri de geliştirilmiştir.

3) Eğik eksenli rüzgar türbinleri: Dönme eksenleri düşeyde rüzgar yönünde bir açı yapan ve kanatları ile dönme eksenleri arasında belirli bir açı bulunan türbinlerdir (Elibüyük ve Üçgöl 2014). Dönme eksenlerine göre rüzgar türbin çeşitleri Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Darrieus ve Savonius rüzgar türbinini (a); Darrieus Helix, Darrieus H Tipi ve Hibrit Darrieus Savonius rüzgar türbinini (b); Tek kanat, iki kanat ve üç kanatlı rüzgar türbinini (c) (Yazara ait çizim*)

Çalışmada, rüzgar enerjisinin yenilenebilir enerji üretiminde önemli bir girdi olması nedeniyle karada kurulu olan yatay eksenli ve düşey eksenli rüzgar türbinini üreten firmaların ürünleri incelenmiştir. Çizelge 6’da bu ürünler Nominal Güç bakımından düşük, orta ve yüksek olarak sınıflandırılmıştır. Firma ürünleri ise marka ismi vermemek için RT kodu ile belirtilmiştir. Bu çizelgelerdeki rüzgar türbin tiplerinden rotor ağırlığı düşük ve nominal güç bakımından yüksek firma modelleri modül boyutlarına uygun olacak şekilde tercih edilmiştir.

Çizelge 6. Nominal güç bakımından düşük, orta ve yüksek dikey eksenli ve nominal güç bakımından yüksek dikey ve yatay eksenli rüzgar türbinini firma ürünleri

Nominal Güç Bakımından Düşük-Dikey Eksenli Rüzgar Türbin Çeşitleri									
Firma ürünü	Darrieus H Tipi				Savonius		Darrieus + Savonius		Darrieus Helix
	RT-1 (Int.Kay:41)	RT-2 (Int.Kay:39)	RT-3 (Int.Kay:30)	RT-4* (Int.Kay:27)	RT-5 (Int.Kay:35)	RT-6 (Int.Kay:35)	RT-7* (Int.Kay:33)	RT-8* (Int.Kay:33)	RT-9* (Int.Kay:37)
Rotor ağırlığı	350 kg	-	250-800 kg	28 kg kanat	155 kg	36 kg	380 kg	680 kg	274 kg
Rotor çapı	1.4 m	2.6 m	2.5 m	2 m	2.2 m	65 cm	2.8 m	4 m	1.8 m
Kanat uzunluğu	9 m	2.0 m	3 m	2.8 m	1.5 m	1.5 m	4 m	4 m	3.2 m
Nominal Güç	1 kW	1 kW	3.6 kW	1 kW	1.5 kW	500 W	1.5 kW	3 kW	1.5 kW
Devreye girme Rüzgar hızı	3.5 m/sn	-	1.5 m/sn	1.5 m/sn	3 m/sn	1.5 m/sn	3 m/sn	3 m/sn	4 m/sn
Nominal Güç Bakımından Orta-Dikey Eksenli Rüzgar Türbin Çeşitleri									
Firma ürünü	Darrieus H Tipi		Savonius Tipi		Darrieus + Savonius		Darrieus Helix		
	RT-10 (Int.Kay:41)	RT-11 (Int.Kay:38)	RT-12* (Int.Kay:36)	RT-13 (Int.Kay:37)					
Rotor ağırlığı	658 kg	800 kg	310 kg	756 kg					
Rotor çapı	9.7	6.20 m	3.5	3.2 m					
Kanat uzunluğu	2.1	5.7 m	3.6 m	5.2 m					
Nominal Güç	5 kW	4.5 kW	5 kW	5 kW					
Devreye girme Rüzgar hızı	4.47 m/sn	1.5 m/sn	1.8 m/sn	3.5 m/s					
Nominal Güç Bakımından Yüksek-Dikey Eksenli Rüzgar Türbin Çeşitleri									
Firma ürünü	Darrieus H Tipi				Darrieus + Savonius				
	RT-14 (Int.Kay:31)	RT-15 (Int.Kay:28)	RT-16 (Int.Kay:36)	RT-17 (Int.Kay:40)	RT-18* (Int.Kay:36)	RT-19* (Int.Kay:36)			
Rotor ağırlığı	2950 kg	90 kg	660 kg	9000 kg	460 kg	660 kg			
Rotor çapı	11.2 m	2.5 m	6 m	3 m	4 m	6 m			
Kanat uzunluğu	9 m	3 m	6.5 m	10 m	4 m	6.5 m			
Nominal Güç	10 kW	10 kW	20 kW	9-20 kW	10 kW	20 kW			
Devreye girme Rüzgar hızı	2.5 m/s	-	2 m/sn	-	2 m/sn	2 m/sn			

Çizelge 6 (devamı). Nominal güç bakımından düşük, orta ve yüksek dikey eksenli ve nominal güç bakımından yüksek dikey ve yatay eksenli rüzgar türbini firma ürünleri

Firma ürünü	Darrieus H Tipi		Darrieus Helix		3 Kanatlı	
	RT-20 (İnt.Kay.29)	RT-21 (İnt.Kay.30)	RT-22 (İnt.Kay.34)	RT-23* (İnt.Kay.32)	RT-24* (İnt.Kay.32)	
Taradığı Alan	-	-	-	176,71 m ²	314,16 m ²	
Kanat Çapı	5 m	10 m	12 m	15 m	20 m	
Kule Yüksekliği	6 m	12 m	14 m	20 m	35 m	
Nominal Güç	50 kW	60 kW	50 kW	50 kW	100 kW	
Devreye girme Rüzgar hızı	4 m/sn	1.5 m/sn	1.3 m/sn	2 m/sn	2 m/sn	

Dipnot: (*) İşaretli firma ürünleri tercih edilmiştir. RT kodu ile verilen rüzgar enerjisi firma ürünlerine ait internet kaynakları (İnt.Kay.27-41)

2.2.2. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi en bol ve sonsuz enerji kaynaklarından biridir aynı zamanda ekonomik kalkınmada toplumun sürekli taleplerini karşılayabilecek temiz yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Husain vd. 2018, Perera 2020). Günümüzde ise karada kurulu güneş enerji santralleri sayesinde yenilenebilir enerji temin edilirken büyük arazilerin işgal edilmesiyle ormansızlaşma, erozyon, yüzey akışı ve iklim değişikliği meydana gelebilmektedir. Bu nedenle kıyılar ve açık denizlerde yüzer güneş enerji santrali uygulamaları avantajlı hale gelmektedir. Güneş enerjisi üretmek için yarı iletken malzemeler olan fotovoltaik hücreler kullanılmakta ve

güneş ışığı elektriğe dönüştürülmektedir (Husain 2018). Yüzer güneş panellerinde ise fotovoltaik hücrelerin belirli bir standardı olmamakla birlikte en yaygın kullanılanları 60 veya 72 hücreli çerçeveli cam, cam mono veya polikristal silikon malzemelerdir (Dünya Bankası Grubu vd. 2019). Bundan dolayı Türkiye’de ve yurtdışında kullanılan 60 ve 72 hücreli güneş panelleri Çizelge 7’de verilmiştir. Firma ürünlerinde marka ismi kullanmamak için PV kodu ile belirtilmiştir. Yüzer yapının su üzerinde taşıma kabiliyeti göz önünde bulundurulduğunda, çizelgelerdeki güneş paneli tiplerinden ağırlığı düşük, nominal güç bakımından yüksek ve monokristal PV-9 firma ürünü çalışmada tercih edilmiştir.

Çizelge 7. 60 ve 72 Hücreli güneş paneli çeşitleri

Firma ürünü	60 ve 72 Hücreli Güneş Panelleri								
	PV-1 (Polikristal) (İnt.Kay.43)	PV-2 (Polikristal) (İnt.Kay.43)	PV-3 (Polikristal) (İnt.Kay.44)	PV-4 (Polikristal) (İnt.Kay.44)	PV-5 (Monokristal) (İnt.Kay.45)	PV-6 (Monokristal) (İnt.Kay.47)	PV-7 (Monokristal) (İnt.Kay.46)	PV-8 (Monokristal) (İnt.Kay.48)	PV-9* (Monokristal) (İnt.Kay.42)
Ağırlık	18 kg	23 kg	18 kg	22 kg	21.1 kg	22 kg	23 kg	-	22.5 kg
Hücreler	60	72	60	72	60	72	72	60	72
Panel Boyut	1640 x 992x	1956 x 992 x	648 x 995 x	1959 x 995 x	1670 x 1000 x	1990 x 1000 x	1960 x 985 x	808 x 1320 x	1985 x 1003 x
	35 mm	40 mm	35 mm	40mm	5mm	35mm	40 mm	35mm	40 mm
Nominal güç	260 Wp	310 Wp	270 Wp	320 Wp	315 Wp	295 Wp	320 Wp	220 Wp	380 Wp

Dipnot: (*) İşaretli firma ürünü tercih edilmiştir. PV kodu ile verilen güneş enerjisi firma ürünlerine ait internet kaynakları (İnt.Kay.42-48)

2.3. Metot

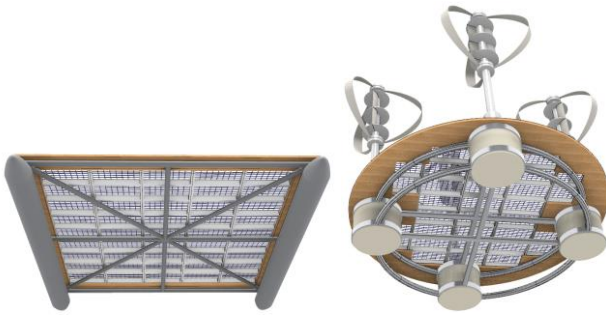
2.3.1. Yüzer enerji modülleri yapısal özellikleri

Tüm yüzer enerji modülleri taşıyıcı sistem ve enerji teknolojilerine ait görseller Rhinoceros7 3D ve Lumion 12.0.2 programında çizilmiştir.

Modüllerin yüzer temel formu geliştirilirken ana şekiller arasından en uygun olanın tespit edilebilmesi için öncelikle 10x10 m² alana sahip kare, yuvarlak ve altıgen formda yüzer temeller elde edilmiştir. Daha sonra yüzer temellerin üzerine kanat çapı mesafe aralıklarına göre rüzgar türbinleri yerleştirilmiş ve arada kalan boşluklara

güneş panelleri eklenerek modüllerin toplam kurulu güç hesapları yapılmıştır. Toplam kurulu güç bakımından kare, yuvarlak ve altıgen yüzer temellerin birbirine yakın olduğu sonucuna ulaşıldığı için (Çizelge 8) 10x10 m², 20x20 m², 30x30 m² ve 60x60 m² alan büyüklüğüne sahip modüllerde altıgen form tercih edilmiştir. Ayrıca, kare formun açık deniz koşullarında köşelerine gelen yükler altında şekilsel bütünlüğünü koruyamayacağı, yuvarlak formun taşıyıcı sistem kurulum zorluğunun göz önünde bulundurulması ve altıgen formun Cesur Durmaz (2023)’ün çalışmasında en uygun yüzer temel yapı olarak sonuç vermesinden dolayı altıgen temel en ideal form olarak belirlenmiştir.

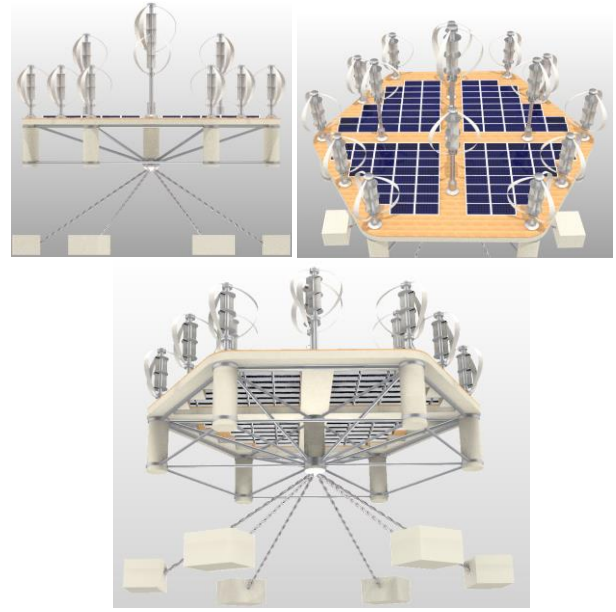
Deniz koşulları için uygun tekniklerle üretilen beton genellikle deniz yapıları ve yüzer yapılarda kullanılan öncelikli malzemelerdendir. Bunun dışında alüminyum, çelik ve Polistiren EPS Köpük dolgulı dubalar ve panton (İnt.Kay.11) yapılar da kullanılmaktadır. Çalışmada, küçük modüllerin yüzer temel yapıları daha küçük alana sahip olduğu ve bu bakımdan az enerji sistemi yerleştirilebileceğinden dolayı düşük kaldırma kabiliyeti gerektirmekte ve panton yapılar taşıyıcı zemin olarak tercih edilmektedir. Panton taşıyıcı yapılar birbirine alüminyum ve çelik profiller kullanılarak bağlanmıştır. Küçük Modül Tip 4'te ise rüzgar türbinini dengelemesi adına aynı zamanda genişletilmiş polistiren sert köpük dolgulı beton taşıyıcı kolonlar kullanılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Küçük modül taşıyıcı sistem detayı

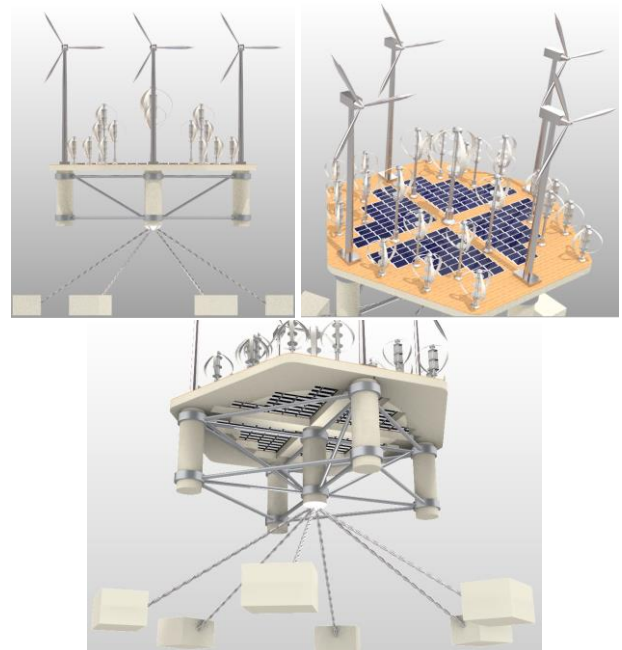
Mazarakos vd. (2020)'un çalışmasında toplam kule yüksekliği 105 m olan rüzgar türbini için yüzer temel ana kolonlar 1/3 oranında küçültülerek 38 m boyunda tasarlanmıştır. Aynı zamanda yüzer platformda ana kolona çevre kolonlar çapraz elemanlarla bağlanmıştır (Mazarakos vd. 2020). Bundan dolayı Orta Modül Tip 1 için bir adet merkezde (80 cm çapında, 4 m boyunda) ve altı adet altıgenin köşegenlerinde (50 cm çapında, 4 m boyunda) genişletilmiş polistiren sert köpük dolgulı beton kolonlar kullanılarak modülün suda üzerinde dengesi sağlanmıştır. Kolon boyu merkez rüzgar türbin yüksekliği dikkate alınarak ve yaklaşık 1/3 oranında küçültülerek belirlenmiştir.

Orta Modül Tip 1 de altı çevre kolon birbiri ile üstten ve alttan altıgen oluşturacak şekilde ve ana kolon ile merkeze doğru bağlanmıştır. Altı çapraz köşebent ile de çevre kolonların üst kısmı ve ana kolonun alt kısmı arasında Mazarakos vd. (2020) çalışmasında olduğu gibi bağlantılar eklenmiştir. Bu bağlantı elemanlarının hepsi 20 cm çapında alüminyum profillerden oluşmaktadır. Akslar boyunca devam eden 50 cm kalınlığında olan beton zemin üzeri, lamine ahşap ile kaplanarak orta kısımda oluşan boşluklara güneş panelleri yerleştirilmiştir (Şekil 3).



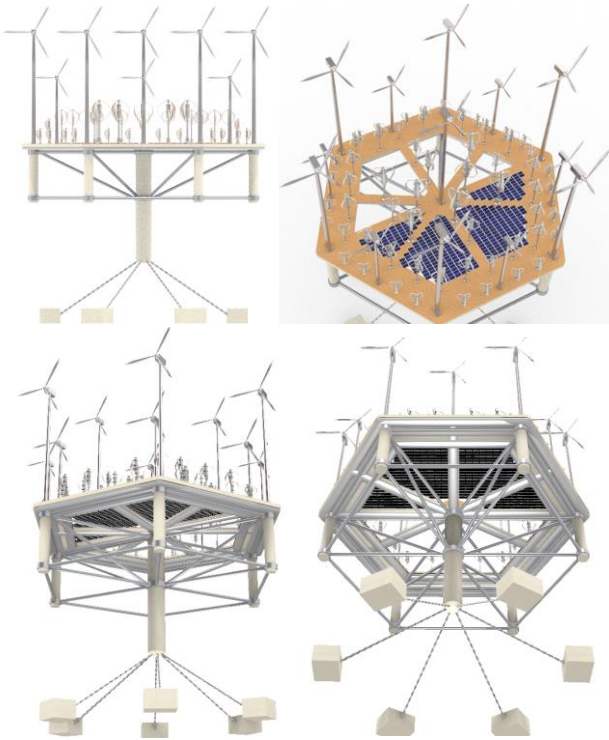
Şekil 3. Orta Modül Tip 1 taşıyıcı sistem ve PV detayı

Orta Modül Tip 2 de altıgen formun dört köşesinde kullanılan rüzgar türbinlerinden dolayı bu türbinleri dengeleyecek dört çevre kolon (3 m çap ve 10 m boya sahip) ve bir merkez kolon (3 m çap ve 10 m boya sahip) tasarlanmıştır. Genişletilmiş polistiren sert köpük dolgulı bu beton kolonlar, 50 cm kalınlığında alüminyum profillerden oluşan bağlantı elemanları ile üstten-alttan kare şeklinde ve ana kolon ile merkeze doğru bağlanmıştır. Dört çapraz köşebentler ile çevre kolonların üst kısmı ve ana kolonun alt kısmı arasında bağlantı elemanları eklenmiştir. Beton zemin kalınlığı ise 1 m olarak tasarlanmıştır, zemin yüzeyi lamine ahşap ile kaplanarak boşluk kısımlara güneş panelleri yerleştirilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Orta Modül Tip 2 taşıyıcı sistem ve PV detayı

Büyük Modül Tip 1 de ise merkez kolon yüksekliği en uzun rüzgar türbini dikkate alınarak 5 m çap ve 36 m boyda, çevre kolonlar 3 m çap ve 18 m boyda tasarlanmıştır. Genişletilmiş polistiren sert köpük dolgululu bu beton kolonlar, 1 m alüminyum profillerden oluşan bağlantı elemanları ile üstten ve alttan altıgen şeklinde, ana kolon ile merkeze doğru bağlanmıştır. Büyük Modül için kolonların oturacağı 100 cm kalınlığındaki zeminin sadece beton olması durumunda yapı stabilitesinin etkilenacağı göz önünde bulundurularak, Hexicon'un Yüzer Rüzgar Platformu tasarımında olduğu gibi (Yoneda 2022), beton zemin altında 3 m çap ve 1 m yüksekliğinde 3 sıra alüminyum çerçeve elemanlar kullanılmıştır. Çerçeve elemanlar arasında merkeze doğru 50 cm ve 1.6 m boşluklar bırakılmıştır. Beton zemin üzeri lamine ahşap ile kaplanmıştır. Zemin, akslar boyunca devam ettirilerek aradaki boşluklara güneş ışınlarının geliş açısına göre güneş panelleri yerleştirilmiş ve arka boşluklarda balık çiftliği gibi alternatif amaçlı mekânsal boşluklar bırakılmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Büyük Modül Tip 1 taşıyıcı sistem detayı

Tüm modüller ve dalgakıran yapıları Superflex Duba Demirleme Sistemleri'nde olduğu gibi (İnt.Kay.19) çelik halatlar ile deniz tabanında bulunan beton bloğa bağlanarak sabitlenmiştir.

2.3.2. Yüzer dalgakıran yapısal özellikleri

Dalgakıranlar genellikle liman ve marinalarda bulunan teknelerin zarar görmemesi için tasarlanmış yapılardır. Günümüzde deniz derinliğinin fazla olduğu alanlarda alttan temelli dalgakıranların inşasında yaşanan zorluklar,

tesisat maliyetinin yüksek olması nedeniyle genellikle yüzer dalgakıranlar kullanılmaktadır (Ćatipović vd. 2019). Yüzer dalgakıranların Kutu tipi, Duba tipi, Raft/Mat tipi, Tethere tip olarak dört ana çeşidi bulunmaktadır. Kutu tipi dalgakıran içi boş betonarme veya içi polyester gibi hafif malzemelerden oluşmakta, bağlantıları esnek, tercihen dalgakıranın ekseninde ön gerilmeli veya sonradan gerilmeli olarak kullanılabilen ve uzunluğu sınırlı kalabilmektedir (Karakullukçu 2015). Bu nedenle çalışmada tüm dalgakıran yapıları kutu tipi formda düşünülmüştür.

Tüm dalgakıranların boyutları küçük, orta ve büyük modül genişliği dikkate alınarak tasarlanmıştır. Küçük Modül Tip 5; 3 m genişlik, 12.5 m uzunluk, 2 m eninde, Orta Modül Tip 1; 5 m genişlik, 26 m uzunluk, 2 m eninde, Orta Modül Tip 2; 10 m genişlik, 45 m uzunluk, 3 m eninde, Büyük Modül Tip 1; 5 m genişlik, 88 m uzunluk, 6 m eninde tasarlanmıştır. Aynı zamanda Küçük Modül Tip 5 sabit ayaklı ve diğer modüller yüzer özelliktedir.

2.3.3. Yüzer enerji modüllerinde kullanılan rüzgar ve güneş enerji teknolojileri

En verimli enerji modüllerinin oluşturulması için küçük boyutlardaki yüzer temel yapılar üzerinde, farklı rüzgar türbinleri kullanılarak tasarımlar geliştirilmiştir. Küçük modüllerde rüzgar türbin tiplerine karar verilirken nominal güç bakımından düşük enerji üretiminde dikey eksenli rüzgar türbinlerinin yatay eksenli türbinlere göre daha verimli olması durumu göz önünde bulundurulmuştur (Çizelge 6). Bu nedenle Küçük Modül Tip 1 için Darrieus Helix tipi / RT-9 firma ürünü kullanılmıştır. Diğer modüllerde ise; Küçük Modül Tip 2 de Darrieus H / RT-4 firma ürünü + Darrieus Helix / RT-9 firma ürünü; Küçük Modül Tip 3 de Darrieus + Savonius / RT-7 firma ürünü; Küçük Modül Tip 4 de Darrieus + Savonius / RT-8 firma ürünü; Küçük Modül Tip 5 de Darrieus + Savonius / RT-7 + Darrieus Helix / RT-9 firma ürünleri kullanılmıştır. Savonius tipi çok düşük watt da enerji sağladığı için tercih edilmemiştir.

Ayrıca firma ürünleri arasından Darrieus H Tipi model seçilirken de rotor ağırlığı hafif olan dikkate alınmıştır.

Orta modüllerde rüzgar enerjisinden optimum verim elde edilebilmesi için farklı güçlerdeki ürünler tercih edilmiştir. Orta Modül Tip 1 de orta ve yüksek dikey eksenli nominal güç birlikte kullanılarak, Darrieus + Savonius / RT-12 ve Darrieus + Savonius / RT-18 ürünleri tercih edilmiştir. Orta Modül Tip 2 de orta ve yüksek dikey eksenli nominal güç bakımından; Darrieus + Savonius / RT-12, Darrieus + Savonius / RT-18 ve Darrieus + Savonius / RT-19 firma

ürünleri ile yüksek yatay eksenli 3 Kanatlı / RT-23 firma ürünü tercih edilmiştir (Çizelge 6).

Büyük Modül Tip 1 de nominal güç bakımından orta ve yüksek dikey eksenli; Darrieus + Savonius / RT-12, Darrieus + Savonius / RT-18 ve Darrieus + Savonius / RT-19 firma ürünleri ile yüksek yatay eksenli olan 3 Kanatlı / RT-23 ve 3 Kanatlı / RT-24 firma ürünleri kullanılmıştır (Çizelge 6).

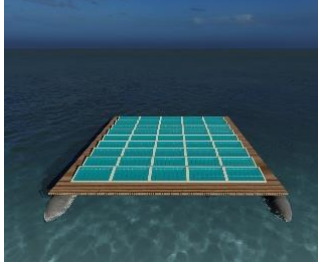
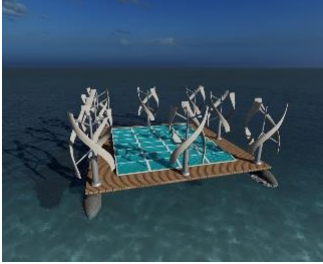

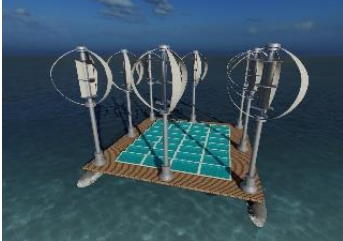
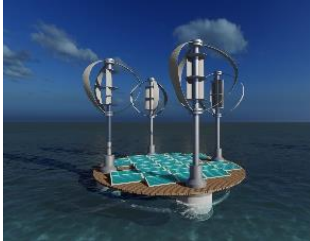
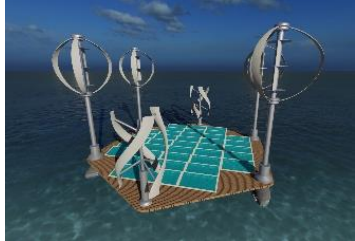
Küçük, orta ve büyük tüm modüller de PV-9 fotovoltaik panel sistemi kullanılmıştır (Çizelge 7). Geniş bir alanı kaplayacak olan PV ünitesi kurulumundan kaynaklı yetersiz güneş ışığının su altı ekosistemlerini etkilenmemesi için tüm modüllerde fotovoltaik sistemler ana taşıyıcı platforma bağlanmıştır.

3. Bulgular

3.1. Yüzer hibrit yenilenebilir enerji modülleri konsept tasarımları

Nominal güç bakımından düşük-dikey eksenli rüzgar türbininin ve PV-9 güneş panelinin kullanılmasıyla, Toplam Kurulu Güç hesaplarının yapıldığı 10x10 m² alana sahip kare, yuvarlak ve altıgen formdaki küçük enerji modülleri Çizelge 8’de gösterilmiştir. Bu enerji modülleri üzerine rüzgar türbinleri yerleştirilirken en az kanat süpürme alanı kadar mesafe bırakılmış ve rüzgar türbinine olan mesafe ile ulaşım aksları dikkate alınarak PV üniteleri yerleştirilmiştir.

Çizelge 8. 10x10 m² alana sahip küçük modüllerin toplam kurulu güç hesapları

							
		Güneş Enerji Modülü		Küçük Modül Tip 1		Küçük Modül Tip 2	
<i>Modül</i>		Güneş		Rüzgar	Güneş	Rüzgar	Güneş
<i>Tipi</i>		PV		Darrieus Helix (DH)	PV	Darrieus H DH	PV
<i>Gücü</i>		380 Wp		1.5 kW	380 Wp	1 kW 1.5 kW	380 Wp
<i>Adeti</i>		45		8	32	4 4	32
<i>Toplam Kurulu Güç</i>		17.1 kW		~24 kW		~22 kW	
							
		Küçük Modül Tip 3		Küçük Modül Tip 4		Küçük Modül Tip 5	
<i>Modül</i>		Rüzgar	Güneş	Rüzgar	Güneş	Rüzgar	Güneş
<i>Tipi</i>		Darrieus Savonius (DS)	PV	DS	PV	DS DH	PV
<i>Gücü</i>		1.5 kW	380 Wp	3 kW	380 Wp	1.5 kW 1.5 kW	380 Wp
<i>Adeti</i>		8	32	4	32	2 4	37
<i>Toplam Kurulu Güç</i>		~24 kW		~24 kW		~23 kW	

Küçük enerji modüllerinde kullanılan rüzgar türbini özelliklerine bakıldığında Darrieus Savonius rüzgar türbinleri ile elde edilen toplam kurulu güç değerlerinin daha fazla olduğu görülmektedir.

Ancak genel sonuç birbiri ile yakındır. Bu nedenle Orta ve Büyük Modüller için Darrieus Savonius rüzgar türbinleri

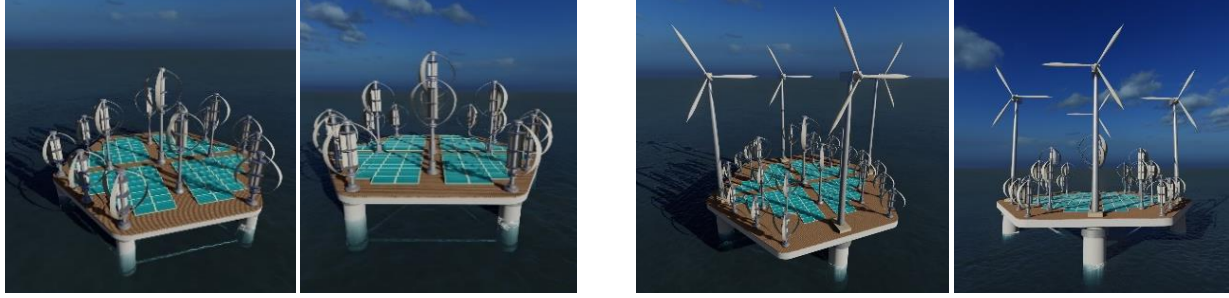
kullanılmıştır. Orta 20x20 m² ve 30x30 m² alana sahip modüller Çizelge 9’da verilmiştir. ,

Orta ve Büyük modüller için kullanılan rüzgar türbini yükseklikleri belirlenirken rüzgarın her türbine etkisi dikkate alınmış ve dıştan merkeze doğru direk boyu yükseklik artışına dikkat edilmiştir.

Türbin direk yükseklikleri 5 m (5 kW), 8 m (5 kW), 11 m (10 kW), 14 m (20 kW), 20 m (50 kW) ve 35 m (100 kW) olarak

belirlenmiştir. Büyük (60x60 m²) alana sahip modül Çizelge 10'da gösterilmiştir.

Çizelge 9. 20x20 m² ve 30x30 m² alana sahip orta modüllerin kurulu toplam güç hesapları



Orta Modül Tip 1

Orta Modül Tip 2

Modül Tipi	Rüzgar		Güneş	3 Kanatlı	Rüzgar			Güneş
	DS	DS	PV		DS	DS	DS	PV
Gücü	10 kW	5 kW	380 Wp	50 kW	20 kW	10 kW	5 kW	380 Wp
Adeti	1	14	116	4	1	4	20	192
Toplam Kurulu Güç	~124 kW				~882 kW			

Çizelge 10. 60x60 m² alana sahip büyük modül kurulu toplam güç hesapları



Büyük Modül Tip 1

Modül Tipi	Rüzgar		Rüzgar		Güneş	
	3 Kanatlı	3 Kanatlı	DS	DS	DS	PV
Gücü	100 kW	50 kW	20 kW	10 kW	5 kW	380 Wp
Adeti	7	6	8	24	28	402
Toplam Kurulu Güç	~1692.76 kW yani 1.69 MW					

3.2. Modüllerin toplam kurulu güç değerlerine bağlı olarak kıyı bölgelerine ait potansiyel hesapları

Belirlenen 3 koordinat noktasında bölgelere ait yıllık toplam enerji potansiyelini hesaplamak için aşağıdaki yöntem Küçük Modül Tip 5, Orta Modül Tip 1, Orta Modül Tip 2 ve Büyük Modül Tip 1 için uygulanmıştır. Global Wind Atlas yazılımı rüzgar ortalama güç yoğunluğu değerleri dikkate alınarak rüzgar anlık gücü denklem (1)'e, rüzgar enerjisi yıllık toplamı ise denklem (2)'ye göre hesaplanmıştır:

Rüzgar Anlık Gücü:

$$P_{Güç} = \text{Güç Yoğunluğu} \times \text{Süpürme Alanı} \quad (1)$$

(Bu denklemde süpürme alanı Çizelge 6, Çizelge 7, Çizelge 8 ve Çizelge 9'dan alınmıştır.)

Modülde Üretilen Rüzgar Enerjisi Yıllık Toplamı:

$$P_{Rüzgar} = P_{Güç} \text{ (kW)} \times 8760 \text{ (h/yıl)} \quad (2)$$

Global Solar Atlas yazılımı fotovoltaik güç çıkış değerleri dikkate alınarak güneş enerjisi denklem (3)'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır:

$$\text{Modülde Üretilen Güneş Enerjisi} = (\text{Modül Kurulu Gücü (kW)} \times [\text{Yıllık Ortalama Üretilen Güç (kWh/yıl)}] / \text{Referans Kurulu Güç (1000 kW)}) \quad (3)$$

Bu formül kullanılarak Küçük Modül Tip 5 için 1 numaralı koordinat bölgesine ait rüzgar ve güneş enerjisi bölgelere ait yıllık toplam enerji potansiyeli hesaplama yöntemi aşağıda verilmiştir:

*Darrieus Savonius rüzgar türbin tipi 6.155 m² süpürme alanına sahiptir ve enerji modülünde 2 adet kullanıldığı için 12.31 m² alanı kaplamaktadır. 12.31 m²'lik alanda, saatte 0.381 kWh/m² güç yoğunluğu (Çizelge 4) için rüzgar anlık gücü 4.69011 kWh olarak hesaplanmıştır.

Bir yılda ise (8760 saatte) bu değer 41085 kWh/yıl olarak bulunmuştur.

*Darrieus Helix tipi rüzgar türbin 5.76 m² süpürme alanına sahiptir ve enerji modülünde 4 adet kullanıldığı için 23.04 m² alanı kaplamaktadır. 23.04 m²'lik alanda, saatte 0.381 kWh/m² güç yoğunluğu (Çizelge 4) için rüzgar anlık gücü 8.77824 kWh'tür. Bir yılda ise bu değer 76897 kWh/yıl olarak hesaplanmıştır. Verilen tüm koordinat bölgelerinde Darrieus Savonius ve Darrieus Helix tipi rüzgar türbini için rüzgar hesaplamasında bu yöntem izlenmiştir.

*Güneş enerjisi; 1000 kWp kurulu güç kapasitesi 1515000 kWh/yıl değerini verdiği göre (Çizelge 5) enerji modülünde kullanılan 14 kW toplam kurulu güç değeri 21210 kWh olarak hesaplanmıştır. Rüzgar ve güneş enerjisi yıllık toplam enerji potansiyeli toplamı 139192 kWh/yıl'dır.

Verilen tüm koordinat bölgelerinde bu hesaplama yöntemi uygulanmıştır. Bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 11, Çizelge 12, Çizelge 13, Çizelge 14'de verilmiştir.

Çizelge 11. Küçük Modül Tip 5 için bölgelere ait yıllık toplam güç potansiyeli

	Rüzgar		Güneş		Bölgelere Ait Toplam Enerji Potansiyeli (kWh/yıl)
	Rüzgar Türbini Süpürme Alanı (RTSA)		Kurulu Toplam Güç Değerleri (KTGD)		
	Küçük Modül Tip 5	6.15 x 2 12.31 m²	5.76 x 4 23.04 m²	14 kW	
	Modülde Üretilen Rüzgar Enerjisi (MÜRE) (kWh/yıl)		Modülde Üretilen Güneş Enerjisi (MÜGE) (kWh/yıl)		
Kıyı Bölgeleri	1	41085	76897	21210	139192
	2	57045	106768	19516	183329
	3	35599	66402	16450	118451

Çizelge 12. Orta Modül Tip 1 için bölgelere ait yıllık toplam güç potansiyeli

	Rüzgar		Güneş		Bölgelere Ait Toplam Enerji Potansiyeli (kWh/yıl)
	RTSA		KTGD		
	Orta Modül Tip 1	12.56 x 1 12.56 m²	4.90 x 14 68.60 m²	44 kW	
	MÜRE (kWh/yıl)		MÜGE (kWh/yıl)		
Kıyı Bölgeleri	1	41919	228956	66660	337535
	2	58203	317895	61336	437434
	3	36198	197707	47000	280905

Çizelge 13. Orta Modül Tip 2 için bölgelere ait yıllık toplam güç potansiyeli

	Rüzgar			Güneş		Bölgelere Ait Toplam Enerji Potansiyeli (kWh/yıl)
	RTSA			KTGD		
	Orta Modül Tip 2	176.71 x 4 706.84 m²	28.27 x 1 28.27 m²	12.56 x 4 50.24 m²	4.90 x 20 98 m²	
	MÜRE (kWh/yıl)			MÜGE (kWh/yıl)		
Kıyı Bölgeleri	1	2359120	94352	167679	327080	3057311
	2	3275524	131004	232814	454135	4193845
	3	2037141	81475	144793	282439	3391848

Çizelge 14. Büyük Modül Tip 1 için bölgelere ait yıllık toplam güç potansiyeli

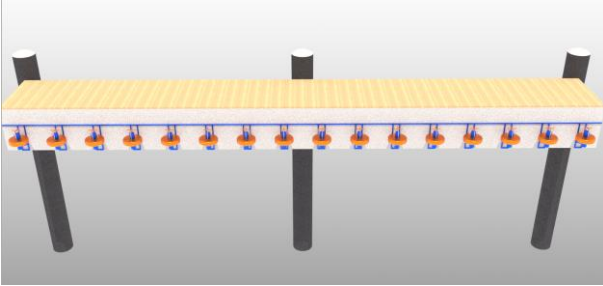
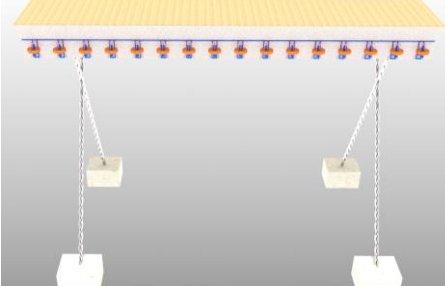
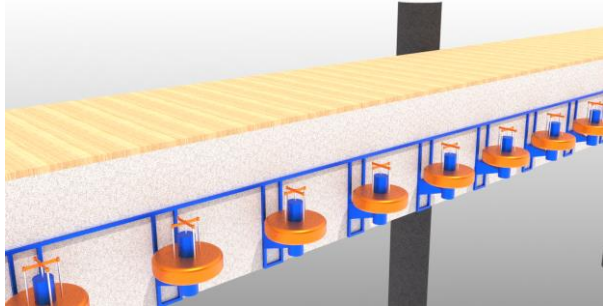
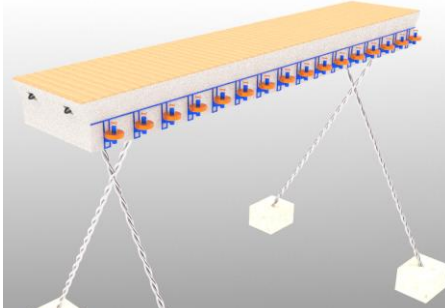
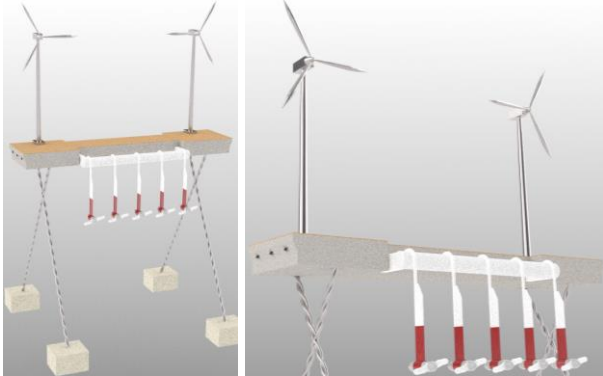
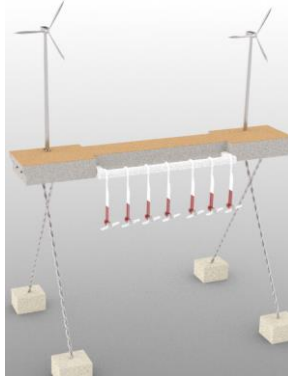
	Rüzgar				Güneş		Bölgelere Ait Toplam Enerji Potansiyeli (kWh/yıl)
	RTSA				KTGD		
	Büyük Modül Tip 1	314.16 x 7 2199.12 m²	176.71 x 6 1060.26 m²	28.27 x 8 226.16 m²	12.56 x 24 301.44 m²	4.90 x 28 137.2 m²	
	MÜRE (kWh/yıl)				MÜGE (kWh/yıl)		
Kıyı Bölgeleri	1	7339694	3538681	754822	1006074	457913	13327464
	2	10190810	4913287	1048034	1396885	635790	18396694
	3	6337951	3055711	651802	868762	395415	11488241

3.4. Dalgakıran yapı tasarımları

Öneri olarak verilen dalgakıran yapı tasarımı için Küçük Modül Tip 5 ve Orta Modül Tip 1 için FDN Firması dalga enerjisi dönüştürücüsü, Orta Modül Tip 2 ve Büyük Modül

Tip 1 de Tocardo Firması T-1 Gelgit Türbinleri dip akıntısı türbini ve rüzgar türbini kullanılmıştır (Çizelge 15). Belirlenen 3 koordinat noktası için dalga ve dip akıntısı yıllık enerji potansiyeli değerleri verilmediğinden, toplam yıllık güç değeri hesaplamaya dahil edilmemiştir.

Çizelge 15. Öneri dalgakıran yapı tasarımları

Dalgakıran-Küçük Modül Tip 5		Dalgakıran-Orta Modül Tip 1	
			
			
<i>Modül</i>	Dalga Enerjisi	<i>Modül</i>	Dalga Enerjisi
<i>Tipi</i>	FDN Firması dalga enerjisi dönüştürücüsü	<i>Tipi</i>	FDN Firması dalga enerjisi dönüştürücüsü
Dalgakıran-Orta Modül Tip 2		Dalgakıran-Büyük Modül Tip 1	
			
<i>Modül</i>	Dip Akıntısı Türbini	<i>Modül</i>	Dip Akıntısı Türbini
<i>Tipi</i>	Tocado T-1 Gelgit Türbinleri	<i>Tipi</i>	Tocado T-2 Gelgit Türbinleri
	Rüzgar		Rüzgar
	3 Kanatlı		3 Kanatlı

3.5. Yüzer hibrit yenilenebilir enerji santrali toplam güç potansiyeli ve karşıladığı konut sayısı hesapları



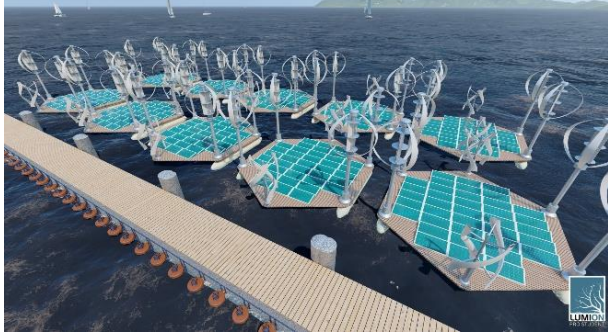

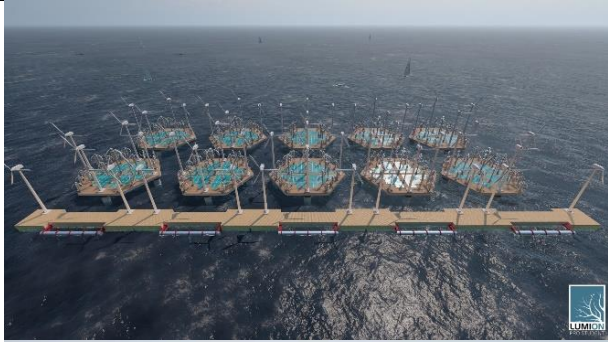


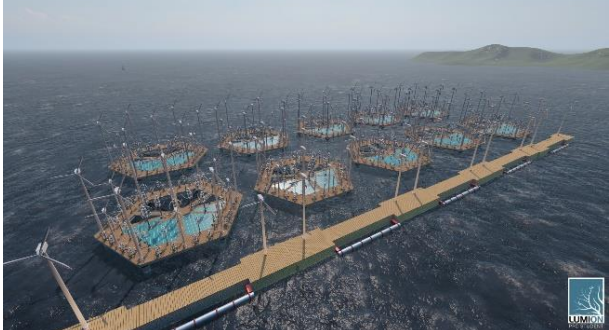
Her koordinat bölgesinde Küçük Modül Tip 5, Orta Modül Tip 1, Orta Modül Tip 2 ve Büyük Modül Tip 1'in 10'ar adet kullanılmasıyla oluşturulan santrallerin, bölgelere ait toplam güç potansiyel hesapları ve karşıladığı yaklaşık konut sayısı Çizelge 16'da verilmiştir. Bir evin günlük elektrik ihtiyacı 10 kWh (İnt.Kay.22) ise yıllık ihtiyacı 3650 kWh (3.65MWh)'dir. Toplam konut sayısı aşağıda verilen denklem (4)'e göre hesaplanmıştır:

$$\text{Toplam Konut Sayısı} = \frac{\text{Santral Toplam Güç Potansiyeli (MWh/yıl)}}{3.65(\text{MWh/yıl})} \quad (4)$$

4. Tartışma ve Sonuç

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı karbon nötr salınımın yanı sıra temiz ve sürdürülebilir enerji temini için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Türkiye'de ve dünyada kurulu güç ağı bakımından yenilenebilir enerji santrali kurulumları karada ön plana çıkmaktadır. Ancak açık denizler ve uygun su yüzeyleri de önemli bir potansiyele sahiptir (Cesur Durmaz ve Üçgül 2023). Özellikle Türkiye'nin açık deniz rüzgar ve güneş enerji potansiyelinden yararlanılmasıyla da çevresel kirliliği azaltmak ve enerji üretimine katkı sağlamak mümkün hale gelecektir. Bu nedenle Türkiye kıyılarının yüzer yenilenebilir enerji santrali kurulumu açısından değerlendirildiği bu çalışmada, 3 koordinat noktası belirlenerek santral toplam enerji potansiyeli ve karşılayacağı konut sayısı hesaplanmıştır.

Çizelge 16. Küçük, orta ve büyük enerji modülleri ile enerji santrali tasarımı

KÜÇÜK MODÜL TİP 5				ORTA MODÜL TİP 1			
							
							
Bölgelere Ait Toplam Enerji Potansiyeli (MWh/yıl)	Adet	Santral Toplam Enerji Potansiyeli (MWh/yıl)	Toplam Konut Sayısı (Günlük)	Bölgelere Ait Toplam Enerji Potansiyeli (MWh/yıl)	Adet	Santral Toplam Enerji Potansiyeli (MWh/yıl)	Toplam Konut Sayısı (Günlük)
1	139	1390	~380	1	337	3370	~920
2	183	1830	~500	2	437	4370	~1195
3	118	1180	~320	3	280	2800	~765
ORTA MODÜL TİP 2				BÜYÜK MODÜL TİP 1			
							
							
Bölgelere Ait Toplam Enerji Potansiyeli (MWh/yıl)	Adet	Santral Toplam Enerji Potansiyeli (MWh/yıl)	Toplam Konut Sayısı (Günlük)	Bölgelere Ait Toplam Enerji Potansiyeli (MWh/yıl)	Adet	Santral Toplam Enerji Potansiyeli (MWh/yıl)	Toplam Konut Sayısı (Günlük)
1	3057	30570	~8375	1	13327	133270	~36510
2	4193	41930	~11485	2	18396	183960	~50400
3	3391	33910	~9290	3	11488	114880	~31470

Bu noktada öncelikle çalışmada, farklı enerji modül boyutlarına öneriler getirebilmek ve enerji verimliliğinin bölgelerdeki farkını gözlemleyebilmek adına 10x10 m², 20x20 m² ve 30x30 m², 60x60 m² alana sahip toplam 9 tip enerji modülü geliştirilmiştir. 10x10 m² alana sahip küçük modüller arasından altıgen yüzer temel forma sahip Tip 5'in deniz koşullarında en uygun olacağı düşünüldüğünden 20x20 m², 30x30 m² ve 60x60 m² alana sahip enerji modülleri altıgen formda tasarlanmıştır. Enerji modüllerinden farklı iklim koşullarında optimum verim sağlanabilmesi için de firmaların rüzgar ve güneş enerji sistemleri hibrit olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın devamında Küçük Modül Tip 5, Orta Modül Tip 1, Orta Modül Tip 2 ve Büyük Modül Tip 1'in belirlenen 3 koordinat noktasına ait enerji potansiyel hesapları yapılmıştır.

Küçük Modül Tip 5 için elde edilen sonuçlar:

Nominal güç bakımından düşük enerji üretiminde dikey eksenli rüzgar türbinlerinin daha verimli olmasından dolayı (Keleş Çetin vd. 2019) Darrieus + Savonius ve Darrieus Helix rüzgar türbin tipleri kullanılmıştır. Fotovoltaik panel sistemi olarak PV-9 firma ürünü tercih edilmiştir. 10x10 m² alana sahip küçük modülün 3 koordinat bölgesinde 10 adet kullanılmasıyla oluşturulan santral tasarımında Ege bölgesinin en yüksek (1830 MWh/yıl), Akdeniz bölgesinin ikinci (1390 MWh/yıl) ve Karadeniz'in en düşük (1180 MWh/yıl) potansiyele sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Orta Modül Tip 1 için elde edilen sonuçlar:

20x20 m² alana sahip Orta Modül Tip 1 de Darrieus + Savonius rüzgar türbin tipleri ve PV-9 güneş paneli sistemi kullanılmıştır. Enerji santrali tasarımında Ege bölgesinin en yüksek (4370 MWh/yıl), Akdeniz bölgesinin ikinci (3370 MWh/yıl) ve Karadeniz'in en düşük (2800 MWh/yıl) potansiyele sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Orta Modül Tip 2 için elde edilen sonuçlar:

30x30 m² alana sahip Orta Modül Tip 2 de orta ve yüksek nominal güç birlikte kullanılarak Darrieus + Savonius türbin tipleri ile 3 Kanatlı türbin tercih edilmiştir. Aynı zamanda PV-9 güneş paneli kullanılmıştır. Enerji santrali tasarımında Ege bölgesinin en yüksek (41930 MWh/yıl), Karadeniz bölgesinin ikinci (33910 MWh/yıl) ve Akdeniz'in en düşük (30570 MWh/yıl) potansiyele sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Büyük Modül Tip 1 için elde edilen sonuçlar:

60x60 m² alana sahip Büyük Modül Tip 1 de Darrieus + Savonius ve 3 Kanatlı rüzgar türbin tipleri kullanılarak PV-9 güneş paneli tercih edilmiştir. Enerji santrali tasarımında Ege bölgesinin en yüksek (183960 MWh/yıl), Akdeniz

bölgesinin ikinci (133270 MWh/yıl) ve Karadeniz'in en düşük (114880 MWh/yıl) potansiyele sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Aynı zamanda çalışmada, enerji modüllerinin deniz koşullarından olumsuz etkilenmemesi ve yüksek dalga boyundan korunabilmesi için dalga veya dip akıntısının da dahil edilerek enerji üretebilen dalgakıran yapıları tasarlanmıştır. Ancak dalgakıran yapılarından üretilecek enerji hesaplara dahil edilmemiştir. Çalışmada taşıyıcı ya da diğer elemanların kendilerine gelen yükler altında davranışları araştırma konusu dışındadır. Bundan dolayı, yüzer yapılar olarak kurulan yenilenebilir enerji sistem elemanlarının davranışlarına değinilmemiş sadece yüzer yapı elemanı malzemelerinden kısaca bahsedilmiştir. İlave olarak, çalışmada kullanılan değişken rüzgar türbini direk yüksekliği kullanımı da göz önünde bulundurulduğunda, güneş panelleri üzerinde sabah ve akşam saatlerinde oluşacak gölgeleme etkisi ihmal edilmiştir.

Sonuç olarak ortam koşullarına göre kıyıda ve açık denizde planlanabilecek yüzer yenilenebilir enerji sistemleri ile verimli ve sürdürülebilir enerji üretimine katkı sağlamak mümkündür (Cesur Durmaz ve Üçgül 2023). Bu sayede Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2019-2023 Stratejik Planı'nda geçen Amaç 1 "Türkiye'nin sürdürülebilir enerji arz güvenliğini oluşturulması" ve Hedef 1.1'in "Yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı elektrik kurulu gücünün toplam kurulu güce oranının % 59'dan % 65 seviyesine yükseltilmesinin" de sağlanması mümkün hale gelecektir (İnt.Kay.3). Çevresel etkiler de göz önünde bulundurulduğunda arazi kaybının ve ormansızlaşmanın önüne geçilmesi (Bulut 2018, Dünya Bankası Grubu vd. 2019), toprak kirliliğinin ve erozyonun engellenmesi, kuş göç yolu ve ortamda bulunan faunanın etkilenmemesi, ekolojik tahribatın azaltılması (Ferrer Gisbert vd. 2013), fotovoltaik sistemler için gerekli olan ortam sıcaklığı nispeten daha düşük olduğu için enerji üretim verimliliğinin artması (Ferrer Gisbert vd. 2013, Bulut vd. 2018) gibi avantajlar da elde edilebilecektir. Çalışmanın bu noktada, ada kentleri veya yenilenebilir enerji kara kurulumları açısından uygun koşullara sahip olmayan kıyı yerleşimleri için katkı sağlayacağı ortadadır. Ayrıca hidroelektrik santrali baraj gölleri gibi kurulum imkanı kolay, geniş ve durgun su yüzeylerinde de gelişme göstereceği düşünülmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Fikrin oluşturulması, Metodoloji, Araştırma, Kavramsallaştırma, Proje tasarımı, Görselleştirme, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Analiz ve yorumlama

Yazar 2: Fikrin oluşturulması, Metodoloji, Kavramsallaştırma, Proje tasarımı, Denetleme/danışmanlık, Yazma/inceleme, Analiz ve yorumlama

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

Bulut, M., Kaplanoğlu, İ. ve Geylani, V., 2018. *Dünyada hidro yüzer GES projelerinin gelişimi ve Türkiye'deki potansiyeli*. Güç Sistemleri Konferansı. Ankara, Türkiye, 13-18.

Ćatipović, I., Ćorak, M., Alujević, N. and Parunov, J., 2019. Dynamic analysis of an array of connected floating breakwaters. *Journal of Marine Science and Engineering*, **7(9)**, 298. <https://doi.org/10.3390/jmse7090298>

Cesur Durmaz, B., 2023. Sürdürülebilir yüzer kent park modeli: Fethiye örneği (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 317.

Cesur Durmaz, B. ve Üçğül, İ., 2023. Evaluation of floating renewable energy potential for sustainable energy in Türkiye. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **13(2)**, 1085-1100. <https://doi.org/10.21597/jist.1089488>

Cottura, L., Caradonna, R., Ghigo, A., Novo, R., Bracco, G. and Mattiazzo, G., 2021. Dynamic modeling of an offshore floating wind turbine for application in the Mediterranean Sea. *Energies*, **14**, 248. <https://doi.org/10.3390/en14010248>

Dal, A.R., 2021. Investigation of the potential of using lakes and dams as solar power plants: the case of Yamula Dam. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, **9(4)**, 726-738. <https://doi.org/10.29109/gujsc.1002791>

Daş, M., Balpetek, N., Kavak Akpınar, E. ve Akpınar, S., 2019. Türkiye'de bulunan farklı illerin rüzgar enerjisi potansiyelinin incelenmesi ve sonuçların destek vektör makinesi regresyon ile tahminsel modelinin oluşturulması. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, **34(4)**, 2203-2214. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.432590>

Ding, S., Yan, S., Han, D. And Ma, Q., 2015. *Overview on hybrid wind-wave energy systems*. International Conference on Applied Science and Engineering Innovation (ASEI). Jinan, China, 502-507.

Dünya Bankası Grubu, ESMAP ve SERIS, 2019. Güneşin su ile bulunduğu yer: Yüzen güneş piyasası raporu. Washington, ABD, DC: Dünya Bankası, 132.

Elibüyük, U. ve Üçğül, İ., 2014. Rüzgar türbinleri, çeşitleri ve rüzgar enerjisi depolama yöntemleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi YEKARUM e-DERGİ*, **2(3)**, 1-14.

ESMAP, 2019. Going global: expanding offshore wind to emerging markets. Washington, DC: World Bank.

Ferrer Gisbert, C., Ferrán Gozálviz, J.J., Redón Santafé, M., Ferrer Gisbert, P. Sánchez Romero, F.J. and Torregrosa Soler, J.B., 2013. A new photovoltaic floating cover system for water reservoirs. *Renewable Energy*, **60**, 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.04.007>

Gökmener, S., Çiçek, D., Oğuz, E., Haspolat, E., Melek, A. ve Deveci, M., 2023. *Yüzer güneş enerjisi santralleri için uygun yer seçiminde kullanılan kriterler*. 10. Kıyı Mühendisliği Sempozyumu. İzmir, Türkiye, 331-343.

Hanssen, J.E., Margheritini, L., O'Sullivan, K., Mayorga, P., Martinez, I., Arriaga, A., Agos, I., Steynor, J., Ingram, D., Hezari, R. and Todalschau, J.H., 2015. *Design and performance validation of a hybrid offshore renewable energy platform*. In Proceedings of the 2015 Tenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER), Monte Carlo, Monaco. <https://doi.org/10.1109/EVER.2015.7113017>

Husain, A.F., Hasan, W.Z.W., Shafie, S., Hamidon, M.N. and Pandey, S.S., 2018. A review of transparent solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **94**, 779-791. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.031>

International Renewable Energy Agency (IRENA), 2021. Renewable Energy Statistics Report.

Jackson, D. and Persoons, T., 2012. *Feasibility study and cost-benefit analysis of tidal energy: A case study for Ireland*. Proceedings of the 4th International Conference on Ocean Energy (ICOE). Dublin, Ireland, 1-5.

Karakaya, E., 2016. Paris iklim anlaşması: İçeriği ve Türkiye üzerine bir değerlendirme. *Adnan Menderes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, **3(1)**, 1-12. <https://doi.org/10.30803/adusobed.188842>

Karakullukçu, R., 2015. Yüzen dalgakıran tasarımlarının taş dolgu dalgakıranlarla karşılaştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 194.

Keleş Çetin, S., Genç, M.S. ve Daldaban, F., 2019. Dikey eksenli rüzar türbinleri-küçük ölçekli uygulamalar. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **6(2)**, 539-551. <https://doi.org/10.35193/bseufbd.643828>

Lee, A.H.I., Lin, C.Y., Kang, H.Y. and Lee W.H., 2012. An integrated performance evaluation model for the photovoltaics industry. *Energies*, **5**, 1271-1291. <https://doi.org/10.3390/en5041271>

Mazarakos, T.P., Mavrakos, S.A. and Soukissian, T.H., 2020. *Energy yield of a floating hybrid mooring wind turbine system in the aegean sea*. Fifteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER). Grimaldi Forum, Monaco 1-11.

Özgür, E., 2018. Türkiye’de güneş enerjisi. TMMOB Makina Mühendisleri Odası Türkiye’nin Enerji Görünümü 2020, 12.Bölüm, Oda Raporları, Ankara.

Penna, A.N., 2020. A history of energy flows from human labor to renewable power. Routledge Studies in Energy Transitions, Taylor & Francis Ltd., 286.

Perera, H.D.M.R., 2020. Designing of 3mw floating photovoltaic power system and its benefits over other pv Technologies. *International Journal of Advances in Scientific Research and Engineering (ijasre)*, **6(4)**, 37–48.
<https://doi.org/10.31695/IJASRE.2020.33782>

Rajpar, A.H., Ali, I., Eladwi, A.E. and Bashir, M.B.A., 2021. Recent development in the design of wind deflectors for vertical axis wind turbine: A review. *Energies*, **14**, 5140.
<https://doi.org/10.3390/en14165140>

Solomin, E., Sirotkin, E., Cuce, E., Selvanathan, S.P. and Kumarasamy, S., 2021. Hybrid floating solar plant designs: A review. *Energies*, **14(10)**, 25.
<https://doi.org/10.3390/en14102751>

Tortumluoğlu, M.İ. ve Doğan, M., 2021. Açık deniz rüzgar türbinleri için uygun yer seçim kriterlerinin irdelenmesi ve kuzey ege kıyılarına uygulanması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **23(67)**, 25-42.
<https://doi.org/10.21205/deufmd.2021236703>

Uyan, M., 2017. Güneş enerjisi santrali kurulabilecek alanların AHP yöntemi kullanılarak CBS destekli haritalanması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23(4)**, 343-351.
<https://doi.org/10.5505/pajes.2016.59489>

Üçgül, İ. ve Elibüyük, U., 2016a. Yenilenebilir enerji kaynakları ve enerji jeopolitiği. *Anka E-Dergi*, **2(1)**, 26-33.

Üçgül, İ. ve Elibüyük, U., 2016b. Yenilenebilir ve alternatif enerji çeşitleri. Çevre ve Enerji. Yrd. Doç. Dr. Aysel Aydın Kocaeren (Editör), Nobel Akademik Yayıncılık, 222-307.

Qu, X., Yao, Y. and Du, J., 2021. Conceptual design and hydrodynamic performance of a modular hybrid floating foundation. *Energies*, **14**, 7605.
<https://doi.org/10.3390/en14227605>

İnternet kaynakları

- 1- Blue Deal,
<https://bluedealmed.eu/> (10.01.2022)
- 2- Elektrik Port,
<https://www.elektrikport.com/haber-roportaj/ruzgar-turbinlerinin-cesitleri-ve-birbirleriyle-karsilastirilmesi/8178#ad-image-0> (05.02.2022)
- 3- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı,
https://sp.enerji.gov.tr/ETKB_2019_2023_Stratejik_Plan.pdf (20.11.2022)
- 4- EnerOCEAN,
<https://enerocean.com/w2power/> (05.01.2022)
- 5- FDN,
<https://www.fdnngroup.nl/energy-converter> (15.01.2022)
- 6- Floating Power Plant,
<https://www.floatingpowerplant.com/> (05.01.2022)
- 7- Global Solar Atlas,
<https://globalsolaratlas.info/map> (21.09.2022)
- 8- Global Wind Atlas,
<https://globalwindatlas.info/> (20.09.2022)
- 9- InSPIRE,
<https://www.inspireoffshoreenergy.com/> (05.01.2022)
- 10- KPMG,
<https://assets.kpmg/content/dam/kpmg/tr/pdf/2020/03/sektorel-bakis-2020-enerji.pdf> (07.04.2021)
- 11- Matrix Pontoons,
<https://www.matrixpontoons.co.uk/new-gallery> (05.02.2022)
- 12- Michaelis, D. and Michaelis, A., 2008. Energy Island Design. E-Architect.
<https://www.e-architect.com/energy-island> (10.01.2022)
- 13- MGM,
<https://mgm.gov.tr/kurumici/turkiye-guneslenme-suresi.aspx> (20.09.2022)
- 14- Nordmann, T., 2014. Photovoltaics and the lacustrine landscape large scale photovoltaik hydro electric on water. 29th European PV Solar Energy Conference & Exhibition – EUPVSEC. Amsterdam, Netherlands.
https://www.tnc.ch/wp-content/uploads/2017/10/nordmann_eupvsec_2014_landscape.pdf (10.01.2022)
- 15- Ocean Power Technologies,

- <https://oceanpowertechnologies.com/pb3-powerbuoy/> (05.01.2022)
- 16- Pelagic Power,
<http://www.pelagicpower.no/about.html>
(10.01.2022)
- 17- Sinn Power,
<https://www.sinnpower.com/platform>
(10.01.2022)
- 18- Snieckus, D.,
<https://www.rechargenews.com/transition/acciona-leads-plan-to-build-worlds-first-floating-wind-and-solar-hydrogen-complex/2-1-946028>
(08.02.2022)
- 19- Superflex Duba Demirleme Sistemleri,
<https://www.nauticexpo.com/prod/superflex-pontoon-mooring-systems/product-30285-362176.html> (05.02.2022)
- 20- Temiz Enerji,
<https://temizenerji.org/2023/06/23/turkiyede-yuzer-temelli-deniz-ustu-ruzgar-enerjisi-icin-ar-gelismalari-devam-ediyor/> (20.11.2023)
- 21- Temiz Yaratici Teknolojiler,
<https://tr.tyt.com.tr/floating-solar-hydrosolar>
(20.11.2023)
- 22- TURECO,
<https://tureco.com.tr/blog/gunes-panelleri-elektrik-uretimi> (10.02.2022).
- 23- Verdant Power,
<https://www.verdantpower.com/> (20.01.2022)
- 24- Yde, A., Pedersen, M.M., Bellew, S.B., Køhler, A., Clausen, R.S. and Wedel, Nielsen A. Experimental and theoretical analysis of a combined floating wave and wind energy conversion platform,
https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/portal/90445334/Experimental_and_Theoretical_Analysis.pdf (05.02.2020).
- 25- Wave Star Energy,
<http://wavestarenergy.com/projects> (10.01.2022)
- 26- World Energy Council,
<https://www.worldenergy.org/publications/entry/world-energy-scenarios-composing-energy-futures-to-2050> (05.01.2022)
- 27- Aeolos (RT-4),
<https://www.energy-xprt.com/companies/aeolos-wind-energy-ltd-78584/> (06.01.2022)
- 28- Desert Power (RT-15),
<https://www.desertpowerinc.com/index.html>
(09.01.2022)
- 29- Eastern Wind Power (RT-20),
<https://easternwindpower.us/> (10.01.2022)
- 30- Eleksan (RT-3; RT-21),
<http://eleksan.com/?p=home> (05.01.2022)
- 31- FairWind (RT-14),
<https://www.energy-xprt.com/products/fairwind-model-f100-10-vertical-axis-wind-turbine-385398>
(09.01.2022)
- 32- Halbes (RT-23; RT-24),
<https://www.halbes.com.tr/> (11.01.2022).
- 33- Hi-Vawt (RT-7; RT-8),
<http://www.hi-vawt.com.tw/en/welcome.html>
(07.01.2022).
- 34- Muce Vawt (RT-22),
<http://www.vawtmuce.com/> (11.01.2022)
- 35- PoverSolar (RT-5; RT-6),
<https://powersolar.com.tr/> (06.01.2022)
- 36- Senwei Energy Technology (RT-12; RT-16; RT-18; RT-19),
<https://www.windpowercn.com/> (08.01.2022)
- 37- V-Air (RT-9; RT-13),
<http://www.visionairwind.com> (09.01.2022)
- 38- Venger Wind (RT-11),
<https://verticalwindturbineinfo.com/vawt-manufacturers/venger-wind-vertical-axis-wind-turbines/> (08.01.2022)
- 39- Wind-er (RT-2),
<https://www.wind-er.com/tr/hometr/> (05.01.2022)
- 40- Windside (RT-17),
<https://windside.com/> (10.01.2022)
- 41- Windspire Energy (RT-1; RT-10),
<https://www.windspireenergy.com/index.html>
(05.01.2022)
- 42- Anchor by Panasonic (PV-9),
<https://lstr.panasonic.com/tr/urunler/detay/395w-mono-perc-solar-module-2684/> (12.01.2022)
- 43- Axitec Energy (PV-1; PV-2),
<https://www.axitecsolar.com/> (12.01.2022)
- 44- CW-Enerji (PV-3; PV-4),
<https://cw-enerji.com/tr/index.html> (12.01.2022)
- 45- GTC Photovoltaic Solor System (PV-5),
<http://gtctrade.com/tr/> (11.01.2022)
- 46- LSIS-Floating Photovoltaic System (PV-7),
http://www.lselectric.com/edm/2016/1128/1611_electric_Floating%20Photovoltaic%20System.pdf (12.01.2022)
- 47- Schmid Pekintaş (PV-6),

<https://www.schmid-pekintas.com/index.html>
(12.01.2022)

48-Sungold Solar (PV-8),
<https://www.sungoldsolar.com/> (12.01.2022)

Killi Zeminlerde İki Farklı Dinamik Kayma Modülü Yaklaşımın Sahaya Özgü Tepki Analizlerinde Karşılaştırılması

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 24.01.2024

Kabul/Accepted: 20.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Comparison of Two Different Dynamic Shear Modulus Approaches for Site-Specific Response Analyses in Clay Soils

Ebru CİVELEKLER* 

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Geoteknik deprem mühendisliğinde en büyük sorunlardan biri dinamik yükler etkisinde zemin davranışının ortaya konması gerekliliğidir. Günümüzde zeminlerin dinamik davranışını; özellikle kayma modülü ve sönüm oranını tahmin etmek için çok sayıda analitik modeller önerilmiştir. Bu modeller belirli zemin türü ve gerilme aralıklarını temsil etmek için kullanılır. Mevcut modeller evrensel değildir; bu da bir zemin türü için geliştirilen bir modelin tüm zemin türleri için kullanılamayacağı anlamına gelir. Bu çalışmada killi zeminlerde, normalleştirilmiş kayma modülü azalımı ve malzeme sönümleme eğrilerini tahmin etmek için Roblee ve Chiou (2004) ve Zhang vd. (2005) modelleri kullanılmıştır. Çalışma kapsamında aynı zemin türüne ve sismik özelliklere sahip 2 sondaj için bir boyutlu doğrusal olmayan analizler yapılarak spektral parametreler elde edilmiştir. Elde edilen bu spektral parametreler grafikler halinde sunulurken, kullanılan bu analitik modellerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Doğrusal olmayan zemin davranışı, dinamik kayma modülü; sönümleme oranı, killi zemin

Abstract

One of the major problems in geotechnical earthquake engineering is the necessity to determine the soil behavior under dynamic loads. Nowadays, many analytical models have been proposed to predict the dynamic behavior of soils, especially the shear modulus and damping ratio. These models are used to represent specific soil types and stress ranges. Existing models are not universal, which means that a model developed for one soil type cannot be used for all soil types. In this study, Roblee and Chiou (2004) and Zhang et al. (2005) models were used to estimate the normalized shear modulus reduction and material damping curves for clayey soils. Within the scope of the study, one-dimensional nonlinear analyses were performed for 2 boreholes with the same soil type and seismic properties and spectral parameters were obtained. These spectral parameters are presented in graphs and a comparison of these analytical models are made.

Keywords: Nonlinear soil behaviour, Dynamic shear modulus; Damping ratio, Clayey soil.

1. Giriş

Deprem odak noktasından yayılan sismik dalgalar farklı zemin tabakalarından geçerek yüzeye ulaşırlar. Zemin tabakalarının farklılaşması sismik dalgaların hareket özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Genel olarak her zemin tabakası farklı periyotlardaki sismik dalgalara benzer davranış göstermezler. Bu farklı davranış yerel zemin etkileri ile açıklanabilmektedir. Geçmiş ve günümüzde meydana gelen depremlerin çoğunda yerel zemin etkilerinin farklılaşmasının hasar dağılımı üzerinde büyük etkisi olduğu gözlemlenmiştir (Kramer, 1996).

Gezeganimizde yaşanan en yıkıcı doğal afetlerin birinci sırasında depremler yer almaktadır. Deprem sırasında oluşabilecek hasarı önlemek amacıyla; sismik yükler etkisinde zemin davranışının belirlenerek güvenli yapıların tasarımı gerçekleştirilmelidir. Ülkemizde depreme dayanıklı yapı tasarımı için kullanılan Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği 2018 (TBDY 2018)'de deprem eğilimli

sahalarda yerel zemin özelliklerinin belirlenerek sahaya özel zemin davranış analizlerinin yapılması önerilmektedir.

Türkiye, bulunduğu konum nedeniyle Alp Himalaya deprem kuşağı üzerinde yer almaktadır. Bu nedenle günümüze kadar 6 Şubat 2023 Kahramanmaraş depremleri gibi birçok büyük depremler yaşamıştır. 6 Şubat 2023'de Türkiye'nin güney doğusunda büyüklüğü 7'nin üzerinde olan iki büyük deprem meydana gelmiştir. Bu depremler sırasında 10000 binden fazla bina yıkılarak 50000'den fazla kişi hayatını kaybetmiştir. Bu bölgeyi inceleyen araştırmacılar deprem hasarlarının nedenlerini; TBDY (2018) yönetmeliğinden önce yapılan binalar, yapı kalitesinin kötü olması, yerel zemin etkileri, sıvılaşma gibi zemin problemlerinin göz ardı edilmesi olarak sıralamaktadırlar (Gücek vd., 2023). Yerel saha koşulları, sismik yükler etkisinde zemin davranışının ortaya çıkmasında etkili rol oynar. Zemin tabakalarının geometrisi, farklılaşan zemin profilinin deprem etkisinde

göstereceği davranış özelliklerinin değerlendirilmesi afet zararlarının azaltılması açısından çok önemlidir (Civelekler vd. 2021).

Zemin davranış analizlerinden olan eşdeğer doğrusal yöntemle göre tabakaların yatay ve sonsuz yönde olduğu ve her bir zemin tabakasının sabit kayma modülü (G)-sönüm oranı (D)'a sahip olduğu kabul edilmektedir. Ancak her zemin katmanı için sabit bir kayma modülü ve sönümlemenin sismik hareketin tüm süresi boyunca gerçekleşmeyeceği durumlar vardır. Örneğin, anakaya tabanındaki yüksek sismik yoğunluklar ve/veya zemin katmanlarındaki yüksek gerilme seviyelerinin olduğu durumlardır. Bu nedenle, tüm zemin katmanları için döngüsel yükleme sırasında farklı kayma modülü ve sönüm oranlarını dikkate almak için zaman tanımlı doğrusal olmayan deprem sahası tepkisi gerçekleştirilmelidir (Hashash vd. 2010) (Civelekler, vd. 2024). Tekrarlı yükler etkisinde zeminin şekil değiştirmesine bağlı olarak, değişken iki özelliği olan kayma modülü ve sönümleme oranı zemin davranış analizinin ana girdileridir. Çeşitli araştırmacılar; zeminin kayma modülü ve sönümleme oranı üzerine zemin türüne bağlı olarak modeller önermiştir. Her ne kadar bu modeller zemin türüne göre kullanıcıya kolaylık sağlamış olsa da, aynı zemin türü için birçok farklı modellerin varlığı sonuçların doğruluğu konusunda soru işaretlerine neden olmaktadır.

Deprem sırasında meydana gelen tekrarlı yükler nedeniyle zeminin davranışının doğrusal olmadığı kabul edilir. Doğrusal olmayan zemin davranışı sırasında histeretik gerilme-şekil değiştirme etkisi dikkate alınmakta (sönümleme-kayma modülü) ve bu davranışın eşdeğer doğrusal davranışa göre potansiyel olarak daha gerçekçi olduğu kabul edilmektedir (Bolisetti vd., 2014). Bu nedenle; bu çalışmanın amacı killi zemin türleri için önerilen; doğrusal olmayan analizlerde de sıklıkla tercih edilen iki farklı modelin benzer ve farklı özelliklerini tartışmak ve 2 sondaj üzerinde bu modelleri kullanarak elde edilen sonuçların karşılaştırılmasını yapmaktır. Çalışmada Roblee ve Chiou (2004) ile Zhang vd. (2005) modelleri kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2. 1. Roblee ve Chiou (2004) Modeli

Roblee ve Chiou (2004) çalışmalarında dinamik özelliklerin belirlenmesi için "GeoIndex modeli" adı verilen yeni ve basit bir model önermektedirler. Bu model, öncelikle zemin tabakalarının üst 10 metresine karşılık gelen gerilmeleri sınırlandırmak için çok sayıda laboratuvar sonucuna dayanmaktadır. Vucetic ve Dobry (1991) çalışmasında killerin özelliklerine ilişkin verileri önemli

ölçüde genişleterek farklı plastisite indeksi (PI) aralıkları için derinlikten bağımsız altı tasarım eğrisinden oluşan bir model geliştirmiştir. Vucetic Dobry (1991)' nin çalışması yine nispeten düşük gerilmeler için yapılan testlere dayanmaktadır. Seed ve diğerleri (1986), daha çok kumlu zeminlerin dinamik özelliklerinin belirlenmesi için bir model sunmaktadırlar.

Stokoe (1993) çalışmasında üç yer hareketi kayıt sahasından geniş bir derinlik aralığında elde edilen doğal örnekler üzerinde yapılan kapsamlı test programının birleşimine dayanarak "EPRI eğrileri" olarak bilinen bir dizi derinliğe bağlı eğri geliştirmiştir. EPRI eğrileri zemin türleri arasında ayırım yapmaz, ancak daha derin çöktillerin daha doğrusal davranış sergilemesiyle ilgili önemli derinlik bağımlılığını öne sürmektedir. Roblee ve Chiou (2004) modelinde, derinlik bağımlılığını efektif sınırlama gerilmesinin sürekli bir fonksiyonu olarak ele almıştır ve zemin türleri değişimlerini plastisite indeksi (PI) ve aşırı konsolidasyon oranının (OCR) sürekli bir fonksiyonu olarak belirlemiştir.

Roblee ve Chiou (2004)'nun geliştirdikleri GeoIndex Model'inde üç farklı tür zemin sınıfı yer almakta ve model basitliği ile zemin türleri arasındaki farklılıkları göz önüne alarak uygun bir denge kurmaktadır. SHAKE91'de varsayılan modele benzer olarak bu modelde de kum ve kilin farklı davranışları tanımlanmaktadır. Ayrıca; GeoIndex Model'inde Vucetic ve Dobry (1991) tarafından tanımlanan plastisite ile dinamik özelliklerdeki eğilimleri de tanımlanmaktadır.

Çizelge 1. GeoIndex modeli Zemin Sınıfı Tanımı (Roblee ve Chiou, 2004)

GeoIndex Kısaltma	GeoIndex Zemin Tanımlaması	Geçen #200	Plastisite İndeksi
1-PCA	Öncelikle kaba taneli-tüm plastisite değerleri	<=30%	Tümü
2-FML	İnce taneli- düşük plastisite	>30%	<=15% _c
3-FMHI	İnce taneli- daha yüksek plastisite	>30%	>15% _d

Çizelge 1'de üç GeoIndex zemin sınıfı tanımlanmaktadır. Sınıf "1-PCA" için, %30 veya daha az ince taneli içeriğe ve herhangi bir miktarda plastisiteye sahip iri taneli zeminler tanımlanır. Zeminlerin %30'dan fazla ince tane içeriğinin olması durumunda ise davranışı yöneten ince taneli bir matrisle sahip olduğu kabul edilir. Bunlar sırasıyla düşük (<=%15) ve yüksek (>%15) plastisite indeksi temelinde "2-FML" ve 3 FMH" olmak üzere iki gruba ayrılır. GeoIndex modeli, daha çok düşük ila orta plastisiteye sahip kumlar,

siltler ve killer gibi nispeten yaygın zeminlerde kullanılmak üzere tasarlanmıştır.

Roblee ve Chiou (2004), GeoIndex modelinin geliştirilmesi için 28 sahadan elde edilen 154 doğal zemin numunesini kullanarak laboratuvar testleri yapmışlardır. Her bir test sonucu, gerinimin bir fonksiyonu olarak laboratuvarında ölçülen modül, normalleştirilmiş modül ve sönümlenme oranı değerlerinden oluşmaktadır. Çalışmalarında, Darendelli (2001) ve Stokoe vd. (2002) tarafından özetlenen denklemler kullanılarak her bir normalleştirilmiş modül ve sönümlenme oranı eğrisi seti için eğri uyumları oluşturdu. Her bir normalleştirilmiş modül (G/G_m) ile kayma gerilmesi (γ) eğrisini aşağıdaki gibi iki parametrelili bir modelle önermektedirler (Eşitlik 1).

$$\frac{G(\gamma)}{G_m} = \frac{1}{1 + (\gamma/\gamma_{ref})^a} \quad (1)$$

İki normalleştirilmiş modül eğrisi uydurma parametresi şunlardır:

Eşitlik 1'de γ_{ref} gerinim ekseninde hiperbolik eğrinin konumunu tanımlayan referans gerinim ve α hiperbolik eğrinin eğriliğini değiştiren şekil parametresini ifade etmektedir.

Her bir sönüm oranına (D) karşı kayma gerilmesi (γ) eğrisi de aşağıdaki gibi 2 parametrelili bir modele uydurulmuştur (Eşitlik 2).

$$D(\gamma) = D_{min} + \beta * D_{Masing}(\gamma) * \left(\frac{G(\gamma)}{G_{min}}\right)^{0.1} \quad (2)$$

Eşitlik 2'de yer alan D_{Masing} , Masing varsayımları kullanılarak hesaplanan sönümlenme oranıdır.

İki sönümlenme oranı eğrisi uydurma parametresi şunlardır: D_{min} = düşük gerinimde minimum sönümlenme oranı β = Masing sönümlenmesini (D_{Masing}) deneysel verilere göre ölçeklendirmek için ayar sabiti.

D_{Masing} , G/G_m omurga eğrisinin ve şekil parametresinin (α) bir fonksiyonu olan bir histerezis döngüsünün dağılan enerjisinin depolanan gerinim enerjisine oranıdır. Darendelli'yi takiben, D_{Masing} $\alpha=1$ için kapalı form çözümünde hesaplanabilir, daha sonra aşağıdaki gibi bir polinom ifadesi kullanılarak α 'nın diğer değerleri için yaklaşılabılır: (Eşitlik 3)

$$D_{Masing, \alpha=1.0}(\gamma) [\%] = \frac{100}{\pi} \left[4 \frac{\gamma - \gamma_r \ln\left(\frac{\gamma + \gamma_r}{\gamma_r}\right)}{\gamma^2 + \gamma_r} \right] - 2 \quad (3)$$

ve α 'nın diğer değerleri için polinom yaklaşımı ise:

$$D_{Masing} = C_1 D_{Masing, \alpha=1.0} + C_2 D_{Masing, \alpha=1.0}^2 + C_3 D_{Masing, \alpha=1.0}^3 \quad (4)$$

Burada;

$$C_1 = 0.2523 + 1.8618a - 1.1143a^2$$

$$C_2 = -0.0095 - 0.0710a + 0.0805a^2$$

$$C_3 = 0.0003 + 0.0002a - 0.0005a^2$$

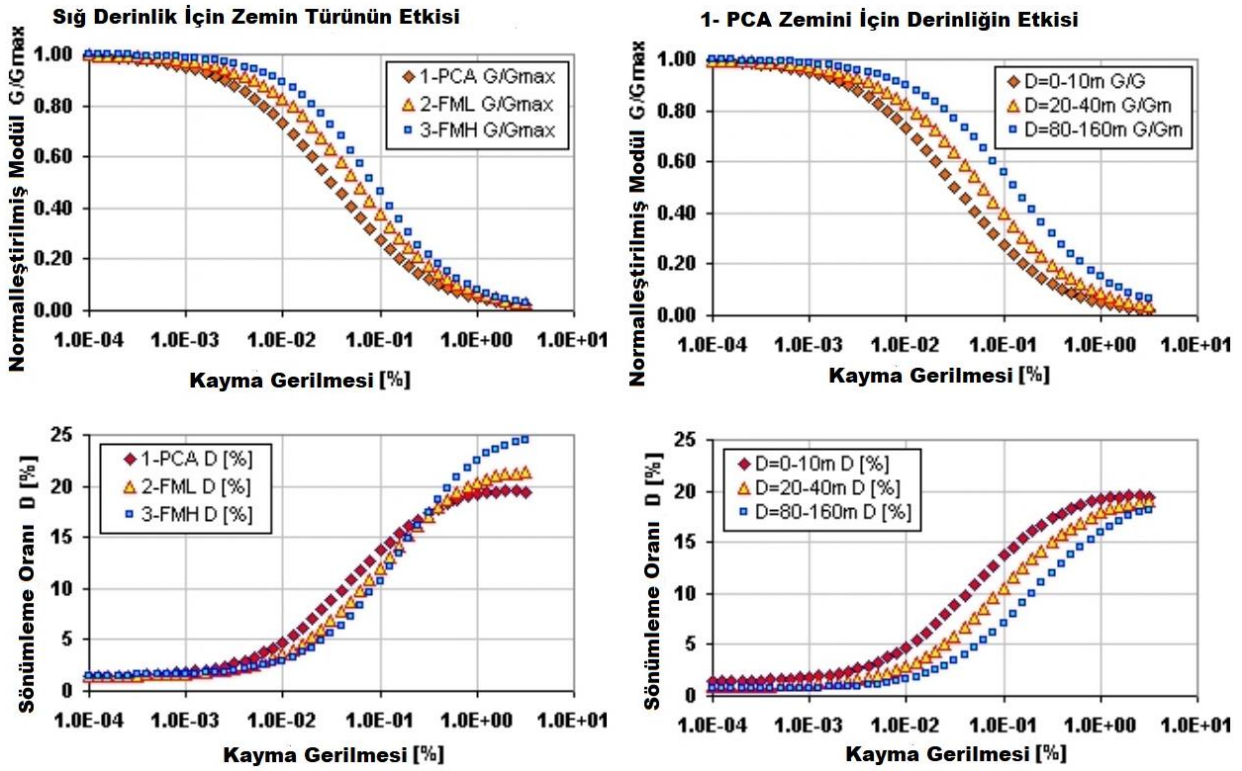
Roblee ve Chiou (2004), çalışmaları kapsamında gerçekleştirdiği regresyonlar sonucunda derinlik ve zemin türüne bağlı olarak referans gerinim, alfa, D_{min} ve beta için sabit bir değer içeren nihai katsayılar önermişlerdir (Çizelge 2).

Çizelge 2. GeoIndex modeli için önerilen katsayılar (Roblee ve Chiou, 2004)

GeoIndex Modeli	1-PCA Zemin Türü				2-FML Zemin Türü				3-FMH Zemin Türü			
	Ref. Gerinim	Alfa	Dmin	Beta	Ref. Gerinim	Alfa	Dmin	Beta	Ref. Gerinim	Alfa	Dmin	Beta
0-10 m	0.032	0.85	1.30	0.62	0.057	0.90	1.30	0.62	0.085	0.98	1.30	0.62
10-20 m	0.044	0.85	1.15	0.62	0.065	0.90	1.15	0.62	0.097	0.98	1.15	0.62
20-40 m	0.061	0.85	1.02	0.62	0.074	0.90	1.02	0.62	0.111	0.98	1.02	0.62
40-80 m	0.085	0.85	0.90	0.62	0.085	0.90	0.90	0.62	0.126	0.98	0.90	0.62
80-160 m	0.130	0.85	0.80	0.62	0.130	0.90	0.80	0.62	0.130	0.98	0.80	0.62
>160 m	0.200	0.85	0.70	0.62	0.200	0.90	0.70	0.62	0.200	0.98	0.70	0.62

Şekil 1, GeoIndex modelinin genel davranışını göstermektedir. Soldaki grafikler yüze yakın zemin türleri arasındaki farklılıkları göstermektedir. 1-PCA eğrileri, 2-FML ve 3-FMH zeminler için elde edilen eğriler artan doğrusallıkla birlikte en doğrusal olmayan eğrilerdir.

Daha büyük referans gerinimine doğru hareket etmenin yanı sıra, normalleştirilmiş modül eğrilerinin şekilleri, elastik eşik gerinimini geçtikten sonra en fazla eğriliği veya modülde en hızlı azalım oranını gösteren 3-FMH eğrisi ile biraz değişmektedir. Şekil farkı bu modele özgüdür.



Şekil 1. Farklı zemin türleri ve derinlik aralıkları için GeoIndex model davranışının gösterimi (Roblee ve Chiou, 2004)

Normalleştirilmiş modül eğrilerinin eğriliğindeki farklılık, sönümlenme eğrilerinin daha yüksek gerilme seviyelerinde kesişmesiyle açıklanabilir.

2.2. Zhang vd. (2005) Modeli

Zhang vd. (2005) çalışmalarında Kuvaterner, Tersiyer ve daha yaşlı zeminler ile kalıntı, saprolit zeminlerin normalleştirilmiş kayma modülü ve malzeme sönümlenme oranını tahmin etmek için öngörücü denklemler sunmuştur. Denklemler, modifiye edilmiş bir hiperbolik modele ve Güney Carolina, Kuzey Carolina ve Alabama'dan elde edilen 122 numune için mevcut Rezonans Kolon ve Burulma Kesme testi sonuçlarının istatistiksel analizine dayanmaktadır. Stokoe ve ark. (1999)'nın önerdiği model gibi, modifiye hiperbolik modeller kullanılarak test verileriyle daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir.

$$\frac{G}{G_{max}} = \frac{1}{1 + (\gamma/\gamma_r)^a} \quad (5)$$

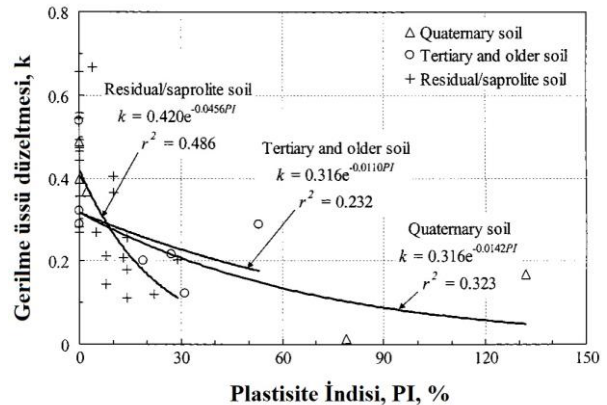
Burada γ verilen herhangi bir kayma gerilmesi, γ_r referans kayma gerilmesi (kayma modülüne göre) ve a eğrilik katsayısıdır.

$$\gamma_r = \gamma_{r1} \left(\frac{\sigma'_m}{P_a} \right)^k \quad (6)$$

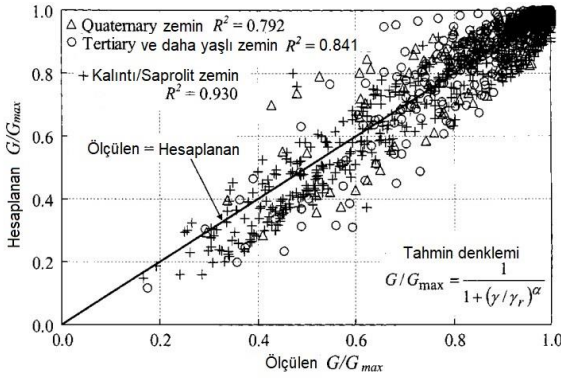
γ_{r1} =100 kPa'lık ortalama efektif sınırlama gerilmesinde referans gerilim; P_a =100 kPa'lık referans gerilme ve k =gerilme üssü düzeltmesi.

Çalışmalarında Zhang vd. (2005); çoklu regresyon analizleri gerçekleştirerek, test edilen numuneler için k değerleri belirlemiştir. Hesaplanan k değerleri jeolojik yaşa göre ayrılarak Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekilde ayrıca üç yaş grubu için en iyi uyum eğrileri de çizilmiştir. Çizilen veriler, her üç grup içinde PI arttıkça k 'nin azaldığını göstermektedir (k =gerilme düzeltmesi).

Eşitlik 5 ve 6 kullanılarak hesaplanan G/G_{max} değerleri Şekil 3'de ölçülen değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizilen veri noktaları "ölçülen=hesaplanan" çizgisi etrafında eşit olarak dağılmakta olduğu ve hesaplanan çoklu belirleme katsayısı R^2 değerleri üç grup için 0,792 ile 0,930 arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 2. Plastisite indisi ve k arasındaki ilişki



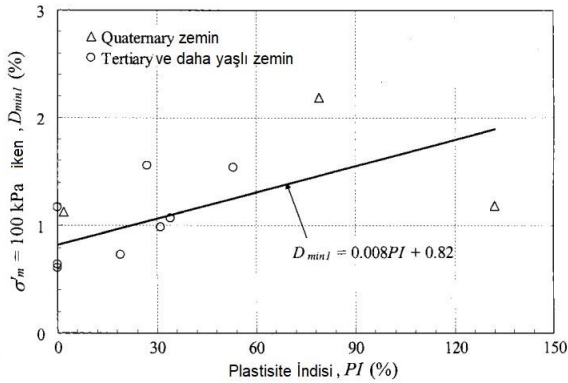
Şekil 3. Ölçülen ve hesaplanan G/G_{max} değerlerinin karşılaştırılması

Bu çalışma için benimsenen genel sönümlenme denklemi şöyledir;

$$D = f\left(\frac{G}{G_{max}}\right) + D_{min} \quad (7)$$

Burada $f\left(\frac{G}{G_{max}}\right)$ normalleştirilmiş kayma modülünün fonksiyonu; D_{min} : laboratuvarında ölçülen sönümlenme

Zhang vd. (2005) Şekil 4'de önerdikleri gibi, PI ile $\sigma'_m = 100k pA$ iken D_{min} küçük gerinim sönümlenmesi arasında olası bir doğrusal ilişki gözlenmektedir.



Şekil 4. Plastisite indisi ile PI ile $\sigma'_m = 100k pA$ iken D_{min} arasındaki ilişki

Şekil 4'de gösterildiği gibi, PI ile $\sigma'_m = 100k pA$ D_{min} (küçük gerinim sönümlenmesi) arasında olası bir doğrusal ilişki gözlenmektedir. Zhang vd. (2005), mevcut D_{min} verilerinin sınırlı olması nedeniyle, bunları tek bir grup olarak değerlendirilmiştir. Bu nedenle buradaki doğrusal ilişkiyi şu şekilde ifade etmektedirler (Eşitlik 8).

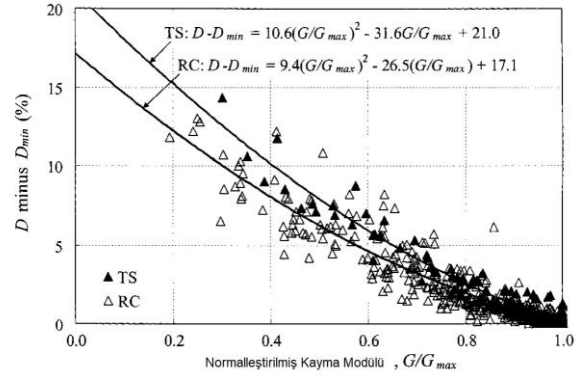
$$D_{min1} = a(PI) + b \quad (8)$$

Burada a ve b = uyum parametreleri sırasıyla yaklaşık 0.008 ve 0.82'ye eşittir.

Eşitlik 6'ya benzer şekilde, D_{min} 1'i $\sigma'_m = 100k pA$ dışında D_{min} 'e dönüştürmek için Stokoe ve ark. (1995)' ten değiştirilerek önerilen aşağıdaki eşitlik kullanılır (Eşitlik 9).

$$D_{min} = D_{min1} \left(\frac{\sigma'_m}{P_a}\right)^{-k/2} \quad (9)$$

Burada kullanılan k ; Eşitlik 6'da kullanılan ile aynı üstür. Zhang vd. (2005) çalışmalarında derlenen tüm test verilerinden D_{minus} D_{min} değerlerine karşılık gelen G/G_{max} değerlerinin karşılaştırma grafiğini oluşturmuşlardır (Şekil 5).



Şekil 5. G/G_{max} ile D_{minus} D_{min} arasındaki ilişki

G/G_{max} ve D_{minus} D_{min} test değerleri arasındaki en iyi uyum eğrisini şu şekilde ifade etmektedirler:

$$D - D_{min} = f(G/G_{max}) = 10.6(G/G_{max})^2 - 31.6(G/G_{max}) + 21.0 \quad (10)$$

Eşitlik 10' da Ishibashi ve Zhang (1993) tarafından önerilen ve D_{minus} D_{min} yerine sadece D 'ye dayanan, PI üssü ile ölçeklendirilen denklemden farklıdır. Burada PI eşitliğe dâhil edilmemiştir. Çünkü Zhang vd. (2005) bu çalışmalarında Şekil 5'de çizdikleri grafiğin PI çok az bağımlılık gösterdiğini öne sürmüşlerdir. Eşitlik 7-10 arası bu çalışmada önerilen D (sönümlenme) ilişkilerini oluşturmaktadır.

3. Bulgular

3.1. Çalışma Kapsamında Yapılan Bir Boyutlu Doğrusal Olmayan Zemin Davranış Analizlerinde Roblee ve Chiou (2004) ve Zhang vd. (2005) Modellerinin Karşılaştırılması

Bu çalışma kapsamında killi zeminlerden oluşan ve kayma dalga hızları aynı olan 2 sondaj verisi kullanılarak analizler yapılmıştır. Çalışmada yapılan analizlerde 11 farklı kuvvetli yer hareketi verileri Pasifik Deprem Mühendisliği Araştırma Merkezi PEER veri tabanından (Pasific Ground Motion Database) alınmıştır. Bu kuvvetli yer hareketi verilerinin seçimi için; $M_w > 6.0$ büyüklüğe sahip, doğrultu atımlı fay üzerinde meydana gelmiş, zemin özellikleri ve sismik risk durumu (Fay uzaklığı: 0-40 km, V_s30 : 360-760)

bölge özelliklerine yakın olduğu düşünülen 11 kuvvetli yer hareketi tercih edilmiştir. Çalışma kapsamında tercih edilen 11 kuvvetli yer hareketi verileri Çizelge (3)'de sunulmaktadır.

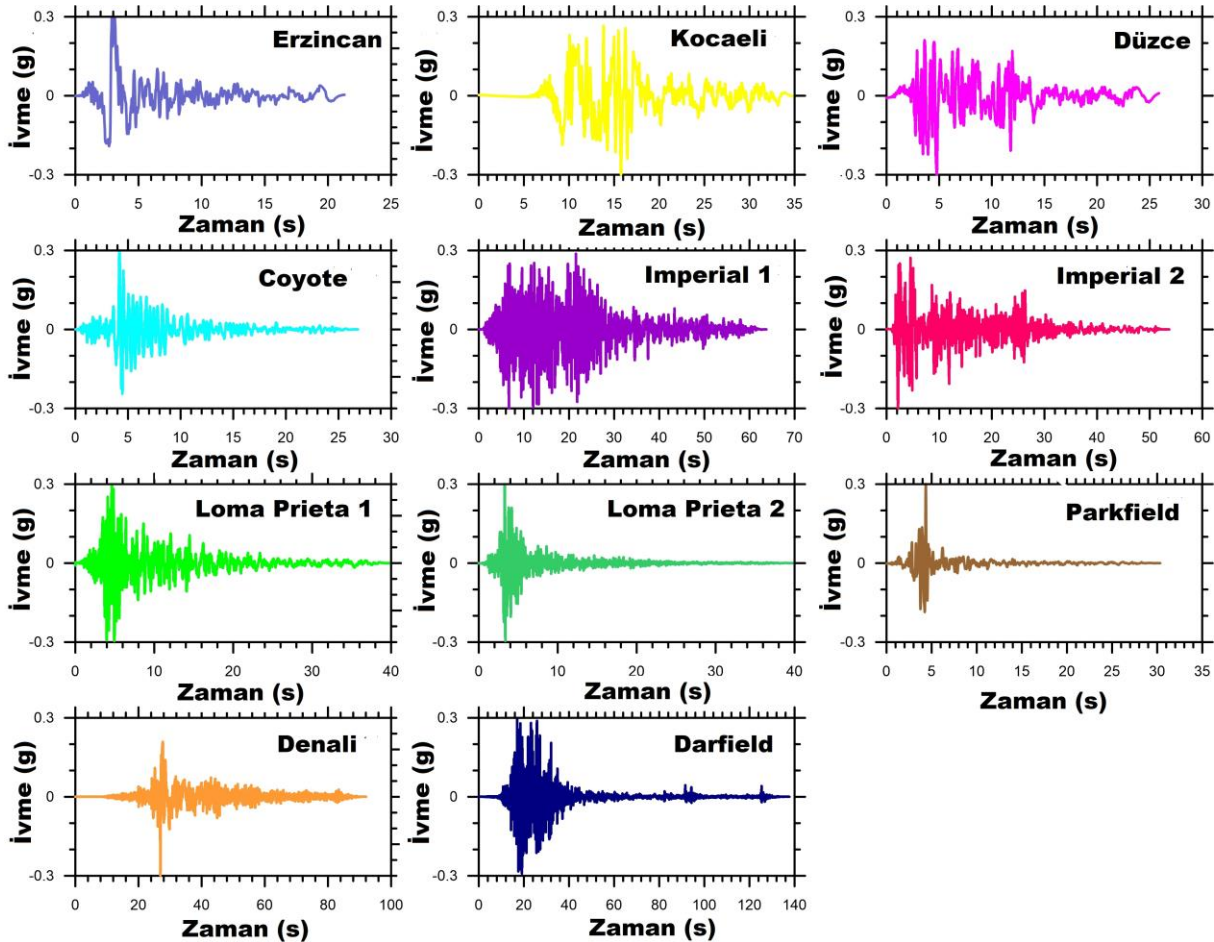
Bu çalışma kapsamında yapılan doğrusal olmayan analizler Deepsoil 7.0 yazılımı kullanarak tamamlanmıştır. Bu yazılım zaman alanlı çözümlenmeleri ile doğrusal olmayan analizleri yapabilmektedir (Hashash vd., 2016). Çalışmada kullanılan killi zeminler için önerilen Roblee ve Chiou (2004) ve Zhang vd. (2005) modelleri yazılımda yer almaktadır.

Çalışmada killi zemin tabakalarından oluşan 2 sondaj üzerinde 11 farklı kuvvetli yer hareketi verisi etkisinde oluşacak doğrusal olmayan davranışın karşılaştırmasını yapmak amacıyla 2 farklı model üzerinde doğrusal olmayan analizler yapılmıştır. Çalışmada kullanılan 11 farklı kuvvetli yer hareketi verisi AFAD İnteraktif Web Uygulamasında bölge için tanımlanan deprem karakteristiklerine göre $PGA = 0.3g$ ve DD-2 durumuna

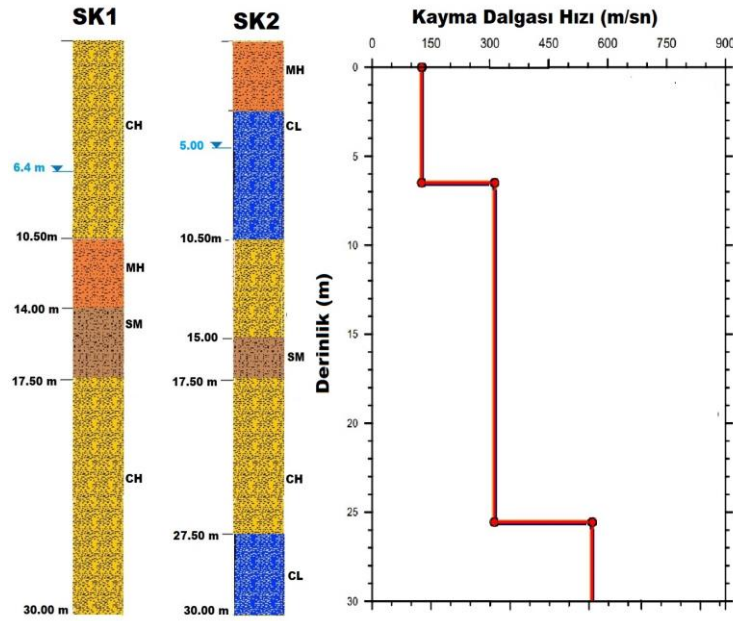
göre ölçeklendirilerek analizler tamamlanmıştır. Ölçeklendirilmiş yer hareketi verileri Şekil 6'da sunulmaktadır.

Çizelge 3. Çalışmada kullanılan kuvvetli yer hareketi verileri (PEER, 2006)

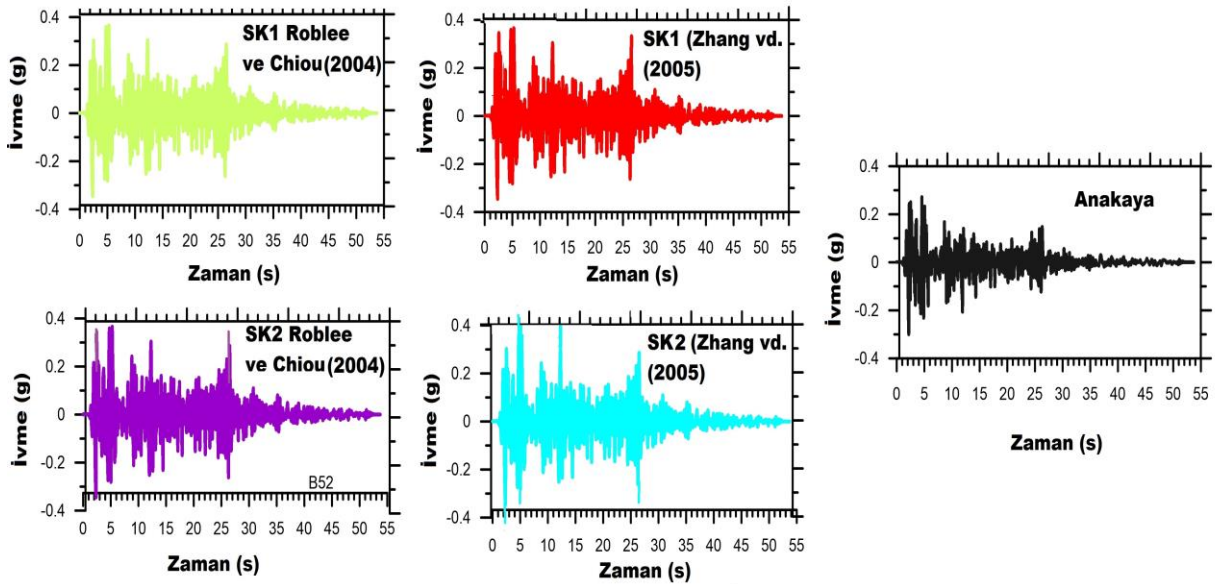
Deprem	Yıl	İstasyon	Büyüklik
Erzincan	1992	Erzincan	6.69
Kocaeli	1999	Yarımca	7.2
Düzce	1999	Düzce	7.14
Coyote Lake	1979	SJB	5.7
Imperial Valley	1940	El Centro	6.9
Imperial Valley	1979	Calipatria	6.5
Loma Prieta	1989	Gilroy 3	6.9
Loma Prieta	1989	Gilroy 4	6.9
Parkfield	1966	Benioff	6.1
Denali	2002	TAPS	7.9
Darfield	2010	DSLCL	7.0



Şekil 6. Analizlerde kullanılan $PGA:0.3g$ olarak ölçeklendirilmiş kuvvetli yer hareketi kayıtları



Şekil 7. Çalışmada kullanılan iki sondajın zemin ve sismik özellikleri



Şekil 8. SK1 ve SK2 sondajına ait doğrusal olmayan analizler sonucu oluşan ivme-zaman grafikleri

Çalışmada doğrusal olmayan analizlerin yapıldığı, daha çok killi tabakalardan oluşan sondajların zemin özellikleri şekil 7'de sunulmaktadır. Birbirine yakın olan, zemin ve sismik özellikleri benzer olan iki sondaj çalışma kapsamında kullanılmak üzere tercih edilmiştir.

3.1.1. Bir Boyutlu Doğrusal Olmayan Zemin Davranış Analizleri Sonuçları

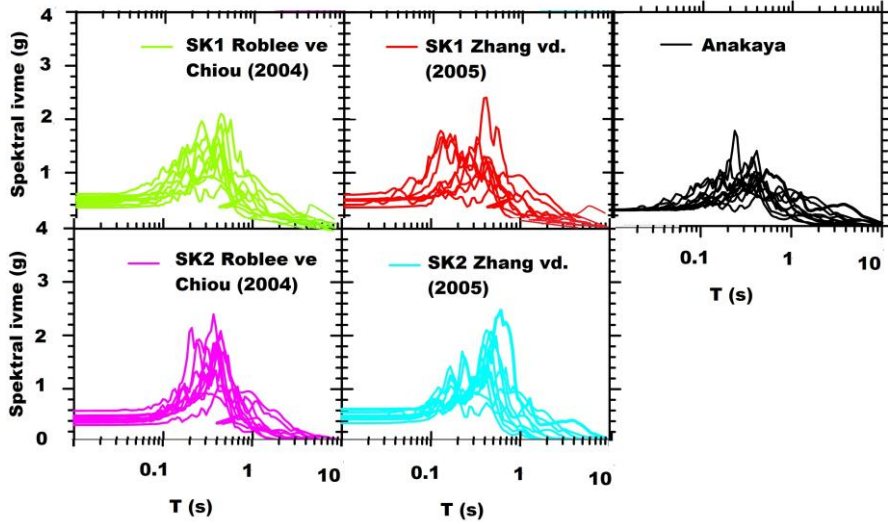
Bir boyutlu doğrusal olmayan analizler için 2 sondajda killi zemin tabakaları için ayrı ayrı Roblee ve Chiou (2004) ve Zhang vd. (2005) modelleri tercih edilerek analizler yapılmıştır. Kumlu zemin tabakaları için Seed ve Idriss (1970) eğrileri kullanılmıştır. Analizlerden bir boyutlu

zemin davranışına ait zemin yüzeyinde oluşacak ivme değerleri elde edilmiştir. Her iki sondaj içinde anakaya ile kıyaslandığında oldukça büyük ivme değerlerinin oluştuğu gözükmemektedir. Çalışmada örnek olarak Imperial Valley 2 kuvvetli yer hareketine göre elde edilen ivme zaman grafikleri Şekil 8'de sunulmaktadır. Grafikler dikkatli incelendiğinde SK2 sondajında özellikle Zhang vd. (2005) modeli seçilerek yapılan analizlerde pik ivmelerin daha büyük olduğu görülmektedir.

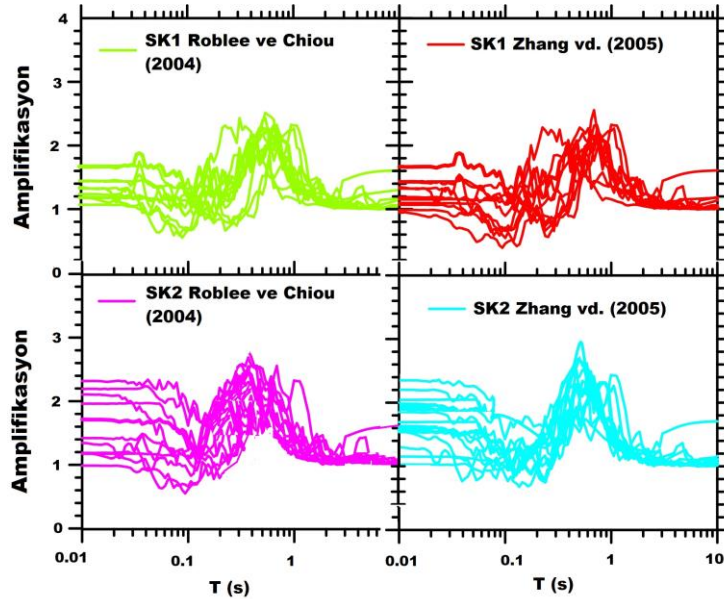
Zemin davranış analizlerinde ikinci parametre olan zemin tepki spektrumlarının ortaya konması için; çalışma kapsamında doğrusal olmayan analizler sonucunda elde edilen verilerden her iki sondaja ait spektral ivme (Sa)-

periyot (sn) grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 9). Bu grafiklerde SK1 sondajında Roblee ve Chiou (2004) modeline göre maksimum spektral ivmenin 0.4 saniyede 2.1 (g) olduğu belirlenmiştir. Ancak SK1 sondajında Zhang vd. (2005) modeli kullanılarak elde edilen maksimum

spektral ivme ise 0.4 saniyede 2.4 (g) olduğu görülmektedir. SK2 sondajında elde edilen maksimum spektral ivme; Roblee ve Chiou (2004) modeline göre; 0.4 saniyede 2.4 (g); Zhang vd. (2005) modeline göre ise 0.4 saniyede 2.6 (g) olduğu görülmektedir.



Şekil 9. SK1 ve SK2 sondajına ait doğrusal olmayan analizler sonucu oluşan spektral ivme(g)-periyot (sn) grafikleri



Şekil 10. SK1 ve SK2 sondajına ait doğrusal olmayan analizler sonucu oluşan amplifikasyon-periyot (sn) grafikleri

Deprem mühendisliği çalışmalarında sismik yükler etkisinde tabakalı yumuşak zeminlerin genliklerinde ve hakim titreşim periyotlarında zemin özelliklerin farklılaşması nedeniyle büyütme oluştuğu ve çok kısa mesafelerde dahi farklı yapısal hasarlara neden olduğu bilinmektedir. Bu çalışma kapsamında yapılan doğrusal olmayan analizler sonucunda her iki sondaja ait büyütme oranlarının ortaya konduğu amplifikasyon- periyot (s) grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 10).

Burada maksimum büyütme; SK1 sondajında Roblee ve Chiou (2004) modeline göre 2.4; Zhang vd. (2005)

modeline göre ise 2.5 olarak elde edilmiştir. SK2 sondajında ise maksimum büyütme; Roblee ve Chiou (2004) modeline göre 2.8; Zhang vd. (2005) modeline göre yaklaşık 3.0 olduğu görülmektedir. Her iki sondajın daha çok killi tabakalardan oluşması benzerlik olarak görülse de farklı büyütme ve spektral ivme değerleri elde edilmiştir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışma kapsamında kumlu zeminler için Seed ve Idriss (1970) ile killi zemin tabakaları için Roblee ve Chiou ile Zhang vd. (2005) modelleri kullanılarak doğrusal olmayan zemin davranış analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda

elde edilen parametreler ivme-zaman, spektral ivme (g)-periyot (s) ve amplifikasyon- periyot (s) olarak grafikler halinde sunulmuştur. Bu grafikler incelendiğinde daha çok CH-MH gibi plastisitesi yüksek zemin tabakalarından oluşan ve yas seviyesi 6.4 m de olan SK1 sondajında daha küçük spektral ivme ve amplifikasyonların oluştuğunu söyleyebiliriz. Roblee ve Chiou (2004) ile Zhang vd. (2005) modelini karşılaştırdığımızda ise aynı sondaj için spektral ivme ve ampfikasyonlarda farklılıklar görülmektedir. Zhang vd. (2005) modelinden Roblee ve Chiou modeline göre daha büyük spektral ivme ve ampfikasyonlar elde edilmiştir. Yeraltısuyu seviyesi 5.0 m de olan ve düşük plastisiteli zemin tabakalarını da içeren SK2 sondajında SK1 sondajına göre Zhang vd. (2005) modelinden daha büyük spektral ivme ve amplifikasyon değerleri elde edilmiştir. Aynı sondaj için her iki model kullanılarak elde edilen spektral parametreler karşılaştırıldığında, Zhang vd. (2005) modelinde spektral parametreler arasındaki fark daha fazladır. Bunun nedeninin, jeolojik yaş-plastisite indisini gruplandırarak uyum ilişkileri sunması ve gerilme aralığının daha geniş olması ile açıklanabilir. Ayrıca Zhang vd. (2005), çalışmalarında karşılaştırma analizleri yaparak, geliştirdikleri öngörücü denklemlerin dünyanın benzer zemin koşullarına sahip diğer alanlarına uygulanabilir olduğunu öne sürmektedirler.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu araştırma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: 080240)

5. Kaynaklar

Bolisetti, C., Whittaker, A. S., Mason, H. B., Almufti, I., Willford, M., 2014. Equivalent linear and nonlinear site response analysis for design and risk assessment of safety-related nuclear structures. *Nuclear Engineering and Design*, **275**, 107–121.

Civelekler, E., Afacan, K.B., Okur, D.V., 2021. Eşdeğer Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Yaklaşımlara Göre Sismik Yük Etkisindeki Zeminlerde Davranış Analizi,

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, **29(2)**, 158-171.

<https://doi.org/10.31796/ogummf.839703>

Civelekler, E., Afacan, K.B., Okur, D.V., 2024. Effect of site specific soil characteristics on the nonlinear ground response analysis and comparison of the results with equivalent linear analysis, *Journal of Applied Geophysics*, **220**, 105250.

<https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2023.105250>

Darendeli, M. B., 2001. A new family of normalized modulus Reduction and Material Damping Curves, PhD Dissertation, University of Texas at Austin, TX, USA. <http://hdl.handle.net/2152/10396>

Stokoe, K. H., Darendeli, M. B., Gilbert, R., Menq, F. Y., Choi, W. K., 2002. Development of a New Family of Normalized Modulus Reduction and Material Damping Curves, Presentation to March 2002 PEER-LL Quarterly Coordination Meeting, Pacific Earthquake Engineering Research Center, 1-10.

Gücek, S., Afacan, K. B., & Zorluer, İ., 2023. 6 Şubat 2023 Depremleri Sonrası Zemin Büyütmesi ve Sıvılaşma Gerçeği: Antakya, Gölbaşı, Türkoğlu Örnekleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23(3)**, 740-752.

<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1298648>

Hashash, Y.M.A., Phillips, C., Groholski, D.R., 2010. Recent Advances in Non-Linear Site Response Analysis. *5th International Conference on Recent Advances in Geotechnical Earthquake Engineering and Soil Dynamics*, May 24-29, San Diego, OSP 4.

Hashash, Y.M.A., Musgrove, M.I., Harmon, J.A., Groholski, D.R., Phillips, C.A., Park, D., 2016. DEEPSOIL 6.1, User Manual, Urbana, IL, Board of Trustees of University of Illinois at Urbana-Champaign, 313-323.

Ishibashi, I. and Zhang, X. J., 1993. Unified dynamic shear moduli and damping ratios of sand and clay. *Soils Found*, **33-1**, 182–191.

Kramer, S. L., 1996. *Geotechnical Earthquake Engineering*, PrenticeHall, Upper Saddle River, New Jersey, 0-653.

Roblee, C., Chiou, B., 2004. A proposed geindex model for design selection of non-linear properties for site response analyses. *In: Peer headquarters international workshop on uncertainties in nonlinear soil properties and their impact on modeling dynamic soil response*, University of California March, 1-29.

Seed, H.B., Idriss, I.M., 1970. Soil moduli and damping factors for dynamic response analysis, Report No.

EERC 70-10, University of California, Berkeley, USA, 0-48.

Seed, H.B., Wong, R.T., Idriss, I.M., Tokimatsu, K., 1986. Moduli and Damping Factors for Dynamic Analysis of Cohesionless Soils. *Journal of Geotechnical Engineering, ASCE*, **112**, 11, 1016-1032.

[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1986\)112:11\(1016](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1986)112:11(1016)

Stokoe, K.H., 1993., Gilroy #2, California and Lotung, Taiwan. Appendices Dynamic Properties of Undisturbed Soils from Treasure Island, *EPRI 1993 Report on Guidelines for Determining Design Basis Ground Motions*, EPRI Early Site Demonstration Program, March, **IV**, California, 8.B1, 8.B2, and 8.B3,

Stokoe, K. H., Darendeli, M. B., Andrus, R. D., Brown, L. T., 1999. Dynamic soil properties: Laboratory, field and correlation studies. Proc., 2nd Int. Conf. on Earthquake Geotechnical Engineering, Vol. 3, Lisbon, Portugal, 811–845.

Vucetic M., Dobry, R. 1991. Effect of soil plasticity on cyclic response. *J Geotech Eng.* **117(1)**, 89–107.

[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1991\)117:1\(89\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1991)117:1(89)

Zhang J., Andrus R. D, Juang C. H. 2005. Normalized shear modulus and material damping ratio relationships. *J Geotech Geoenviron Eng.* **131(4)**,453–464.

[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2005\)131:4\(453\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:4(453)

İnternet Kaynakları

1. Peer, P.E., 2006. PEER Ground Motion Database, Berkeley. <http://peer.berkeley>.

Silika Tozu Tane Boyutu ve Dozajının Kendiliğinden Yerleşen Harçların Dayanım, Durabilite ve Porozite Performansına Etkisi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 17.02.2024

Kabul/Accepted: 09.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Effect of Grain Size and Dosage of Silica Powder on the Strength, Durability and Porosity Performances of Self-Compacting Mortar

Tekin YILMAZ*, 

Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümü, Gümüşhane MYO, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Beyaz-Portland çimentosu (B-PÇ) ile üretilen kendiliğinden yerleşen harçların (KYH) işlenebilirlik, mekanik, porozite ve istatistiksel özellikleri üzerinde farklı tane boyutuna (mikro: M-ST ve nano: N-ST) sahip silika tozu (ST) ikamesinin etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada, 0,50 ve 0,70 su/çimento oranında kontrol KYH ve B-PÇ yerine %2-4-7 oranlarında M-ST ve N-ST ikame edilerek KYH'ler hazırlanmıştır. Taze karışımlar, yayılma çapı (YÇ) ve V-hunisi (V-H) akış süresi testlerine tabi tutularak EFNARC'a (2005) göre karışımların işlenebilirlik özellikleri değerlendirilmiştir. Sertleşmiş KYH'ler üzerinde 28-56 günlük kür süresi sonunda basınç dayanımı (BD) ve eğilme dayanımı (ED) testleri uygulanırken, donma-çözülme (D-Ç) ve porozite (P) testleri 28 gün sonunda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bulgular arasındaki (BD-ED, P-BD ve P-ED) ilişki modelleri istatistiksel (*t*- ve *F*-testi) olarak incelenmiştir. Taze karışımların test sonuçları, ST miktarı artışının KYH'lerin işlenebilirliklerini (YÇ'de azalma ve V-H süresinde artma) kısmen azalttığını göstermesiyle birlikte tüm karışımlar EFNARC'ın (2005) belirlediği sınır değerleri sağlamıştır. Sertleşmiş KYH'lerin bulguları, B-PÇ'ye yapılan ST ikamesinin, karışım özelliklerinden bağımsız KYH'lerin dayanım performanslarını (BD/ED= %42,8/22,4'e kadar) iyileştirdiğini, D-Ç kaynaklı mukavemet kayıplarını BD/ED için sırasıyla %3,7/5,3'e kadar sınırlandırdığını ve poroziteyi %16,3-17,1'den 14,3-15,5'e azalttığını ortaya koymuştur. KYH'lerin dayanım/porozite performansları konusunda %7 ST (özellikle N-ST) ikamesinin oldukça yüksek katkısının olduğu gözlemlenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları, bulgular arasındaki ilişki modellerinin doğrusal olduğunu ($r \geq 0,845$), ve *t*- ve *F*-testleri sonucunda *r*-değerleri ve eşitliklerin anlamlı olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikro-/Nano-silika tozu; Beyaz-Portland çimentosu; Basınç/eğilme dayanımı; Donma-çözülme; Porozite; İstatistiksel analiz.

Abstract

In this study investigating the effects of silica powder (ST) replacement with different particle sizes (micro: M-ST and nano: N-ST) on the workability, mechanical, porosity and statistical properties of self-compacting mortars (SCMs) manufactured by exploiting white-Portland cement (W-PC), the SCMs were produced by utilizing only W-PC and replacing W-PC with 2-4-7wt.% M-ST/N-ST at 0.50 and 0.70 water/cement ratios. The workability of fresh mixtures was evaluated according to EFNARC (2005) by subjecting them to mini-slump flow (M-SF) and V-funnel (V-F) tests. The compressive-(CS) and flexural-strength (FS) tests were performed on the hardened-SCMs after 28-56 days, while, freeze-thaw (F-T) and porosity (P) tests were applied after 28 days. The relationship (CS-FS, P-CS and P-FS) models between the findings were also examined with statistical analyses (*t*- and *F*-test). The fresh-mixtures test results showed that increasing the ST proportion slightly decreased the SCMs' workability (decrease in M-SF and increase in V-F time), but all mixtures met the limit-values set by EFNARC (2005). The hardened-SCMs' findings revealed that ST replacement to W-PC improved the strength performances (CS/FS= up to 42.8/22.4%), limited the F-T-induced strength-losses up to 3.7/5.3% for CS/FS, and decreased the porosity from 16.3-17.1% to 14.3-15.5%, regardless of mixture traits. The replacement of 7wt.% ST (especially N-ST) were observed to possess a considerably high contribution on the SCMs' strength/porosity performance. The statistical analysis results demonstrated that the relationship models between the findings were linear ($r \geq 0.845$) and the *r*-values and equations were significant as a result of *t*- and *F*-tests.

Keywords: Micro-/nano-silica powder; White-Portland cement; Compressive/flexural strength; Freeze-thaw; Porosity; Statistical analysis.

1. Giriş

Kendiliğinden yerleşen harç (KYH), geleneksel betonun çeşitli performans özelliklerinin (işlenebilirlik, dayanım, durabilite, vb.) geliştirilebilmesi için ilk olarak 1980'li yılların sonunda Japonya'da Okamura tarafından üretilen kendiliğinden yerleşen betonun (KYB) performans özelliklerinin incelenbilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Açıkgenç vd. 2013, Quercia vd. 2014, Benli ve Karatas

2019). KYB ile benzer taze (akışkanlık, işlenebilirlik vb.) ve sertleşmiş (mukavemet, durabilite vb.) özellikler gösteren ve onun tasarımı açısından oldukça büyük önem arz eden performans özellikleri KYH'ler kullanılarak kolaylıkla değerlendirilebilmektedir. Bunda karışım bileşenleri (iri agrega hariç) ve test değişkenleri aynı ve/veya benzer olan KYH'nin kontrolünün KYB'ye göre daha kolay olması oldukça etkilidir (Şahmaran vd. 2006, Mohseni vd. 2015,

Benli ve Karatas, 2019, Etili vd. 2024).

Taze ve sertleşmiş performanslar açısından önemli nitelikler barındıran KYB ve/veya KYH'ler içerisinde kimyasal katkı ve dikkate değer miktarlarda bağlayıcı malzeme kullanılmasından kaynaklı olarak en önemli sorun üretim maliyetidir (Açıkgenç vd. 2013, Şahmaran vd. 2006, Al-Oran vd. 2022). Ayrıca, çimento endüstrisinde üretilen klinker miktarı başına neredeyse aynı miktarda karbondioksit gazı (CO₂) emisyonunun açığa çıktığı (0,9 tona kadar CO₂/1,0 ton çimento) düşünüldüğünde bu malzemelerin üretiminde kullanılan çimentodan kaynaklı CO₂ gazı emisyonlarının artması küresel sera etkisi boyutlarının büyümesine yol açmaktadır (Gupta vd. 2021). KYB ve/veya KYH'lerin yeterli işlenebilirlik performansının sağlanabilmesi açısından kimyasal katkı kullanımı olmazsa olmaz bir durum olmasına karşın, beton/harç üretim maliyeti ve CO₂ gazı emisyonu gibi problemleri ortadan kaldırmak veya etkisini azaltabilmek amacıyla KYH karışımlarında bağlayıcı (Portland çimentosu: PÇ) için kısmi ikame olarak puzolanik ve/veya inert özellikteki doğal (metakaolin, kaolin, bazalt tozu, zeolit, volkanik kül, kireçtaşı tozu, pomza, vb.) veya atık ürünlerin (AÜ) (uçucu kül, silika tozu, yüksek fırın cürufu, yer fıstığı kabuğu külü vb.) kullanımı üzerine sayısız deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir (Felekoğlu vd. 2006, Güneş vd. 2009, Mohseni vd. 2015, Karataş vd. 2017, Benli ve Karatas 2019, Karataş vd. 2020, Faheem vd. 2021, Altuncu ve Öcal 2022, Türk vd. 2022, Garg vd. 2023).

KYH'lerin sertleşmiş performanslarını artırmak için yaygın bir şekilde kullanılan puzolanik-AÜ'lerden birisi, mikro ve nano boyutlarda öğütülmüş silika tozudur. Bugüne kadar mikro ve/veya nano ölçekte silika tozunun (ST) KYH'lerin farklı performans özellikleri üzerindeki etkilerine odaklanan çalışmalardan bazıları incelendiğinde, Seifan vd.'nin (2020) uçucu kül esaslı jeopolimer harcın (UKEJH) taze ve sertleşmiş özellikleri üzerinde çimento yerine %5-15 oranlarında mikro (M-ST) ve nano (N-ST) boyutlu silika tozu ikamesinin etkilerini araştırdıkları çalışmalarında, çimentoya yapılan %5 oranındaki M-ST ve N-ST ikamesi ile tüm kür sürelerinde en yüksek mekanik performansların elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Li vd. (2017a) M-ST ve N-ST'nin harcın mekanik ve mikroyapısı üzerindeki birleşik etkisini değerlendirmiş ve harcın mekanik ve mikroyapısal özelliklerinin çok küçük ölçekli (%1-2) N-ST kullanılarak önemli ölçüde geliştirildiği sonucuna varmıştır. Çeşitli lif tipi ve dozajları (çelik: %0,25-0,75 ve bazalt: %0,3-0,9) kullanılarak üretilen harçların mukavemet ve porozite değişimlerini incelemek için PÇ'ye kısmi ikame (%10 ve %20) olarak ST'nin etkisine odaklanan diğer bir araştırma

çalışmasında (Koksal vd. 2021), yazarlar, tüm lif türleri ve içeriklerinde ST içeren harçların ST içermeyenlere (kontrol) kıyasla dayanım ve porozite testleri sonuçlarında %44,4 ve %45,7'ye kadar iyileşme ölçüldüğünü bildirmişlerdir. Farklı kürlenme yaşlarında (3, 7 ve 28 gün) M-ST ve N-ST'nin tekli ve ikili kullanımının harcın mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştıran Garg vd. (2021) çimento yerine %15 M-ST ve %1,0 N-ST ikamesinin harçların basınç dayanımı (BD) değerlerini sırasıyla %19,1 ve %28'e kadar artırdığını, M-ST ve N-ST'nin ikili ikamesinin (%10 M-ST+1,0 N-ST) ise kürlenme yaşlarından bağımsız olarak harçların BD değerlerinde %53'e kadar bir artış sağladığını belirtmiştir. Benzer sonuçlar, harçların mekanik (mukavemet, durabilite) özelliklerini iyileştirmek için %1,0 N-ST kullanımının neredeyse %10 M-ST kadar katkıda bulunduğunu, ancak bunların birlikte kullanımının tek başına kullanımından daha faydalı olduğunu açıklayan araştırmacıların çalışması (Li vd. (2017b) tarafından da ortaya konmuştur. Başka bir çalışmada, Uygunoğlu vd. (2018) PÇ yerine %10-30 oranında ST ikamesi kullanılarak hazırladığı KYH numunelerini 5 yıl küre tabi tuttuktan sonra farklı frekanslarda elektriksel özdirenç testine tabi tutmuştur. Araştırmacılar, KYH karışımları içerisinde ST içeriğinin artmasıyla KYH numunelerinin özdirençlerinin azaldığını tespit etmişlerdir. Yukarıda bazı çalışmalara atıfta bulunulduğu üzere, bugüne kadar farklı tane boyutuna sahip ST'nin PÇ'ye ikame olarak kullanılmasıyla üretilen KYH'lerin çeşitli mühendislik özelliklerinin incelenmesine odaklanan sayısız çalışma gerçekleştirilmiştir. Fakat ileri teknoloji kullanılarak yüksek saflıkta ve ince taneli olarak üretilen ve estetik ve dekoratif özelliklere sahip olan beyaz-Portland çimentosu (B-PÇ) kullanılarak KYH'lere ait gerçekleştirilen çalışmalar göz ardı edilmiştir.

Bu araştırma çalışması, KYH karışımlarında kullanılan B-PÇ yerine iki farklı tane boyut dağılımına sahip ST'nin (mikro: M-ST ve nano: N-ST) farklı oranlarında ikame edilmesinin dayanım, durabilite ve porozite özelliklerine etkilerinin incelenmesine odaklanmıştır. Bu kapsamda, KYH numuneleri iki farklı su/çimento oranında (0,50 ve 0,70), 550 kg/m³ bağlayıcı dozajlarında B-PÇ yerine %2-4-7 oranında ayrı ayrı M-ST ve N-ST ikame edilerek üretilmiştir. KYH numuneleri 28 günlük kür işlemi sonrasında 27 gün boyunca donma-çözülme (D-Ç) testine tabi tutulmuştur. Tüm KYH numuneleri üzerinde 28 ve 56 günlük kür sürelerini takiben basınç- (BD) ve eğilme-dayanımı (ED) testleri uygulanmıştır. Ayrıca, bulguların (BD, ED ve P) birbirleri ile olan ilişki düzeyleri ve bunların geçerliliği/güvenilirliği *t*- ve *F*-testleri uygulanarak istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 1. KYH bileşenlerinin fiziksel/kimyasal özellikleri

KYH Bileşenleri	Fiziksel Özellikler					
	Tane boyutu (μm)				Özgül ağırlık (g/cm^3)	Yüzey alanı (m^2/g)
	D ₁₀	D ₃₀	D ₅₀	D ₈₀		
B-PÇ	2,3	9,5	20,3	40,1	3,06	0,45
M-ST	0,4	4,3	11,0	28,7	2,18	23,36
N-ST	-	-	-	-	2,12	150,0
Kum	91,0	372,0	986,0	2350,0	2,63	-
KYH Bileşenleri	Kimyasal Özellikler (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Diğer	Kızdırma Kaybı
B-PÇ	21,06	3,96	0,35	65,28	7,14	3,44
M-ST	94,30	0,72	0,93	0,46	2,80	1,72
N-ST	99,80	-	-	-	-	0,2
Kum	0,89	0,25	0,05	55,18	0,61	43,05

2. Materyal ve Metot/Materials and Methods

2.1. KYH Bileşenleri

KYH numunelerinin hazırlanması esnasında bağlayıcı malzeme olarak ÇİMSA çimento fabrikası tarafından üretilen beyaz-Portland çimentosu (B-PÇ) kullanılırken, B-PÇ'ye ikame olarak kullanılan mikro-silika tozu (M-ST) ve nano-silika tozu (N-ST) sırasıyla Dost Kimyasal (İstanbul) ve Çin'den getirilmiştir. Diğer KYH bileşenlerinden olan kum Tunceli'de yer alan bir taşocağından, su azaltıcı (Sika ViscoCrete-SF 18) ise SİKA yapı kimyasalları'ndan temin edilmiştir. B-PÇ, M-ST, N-ST ve kumun tane boyutu dağılımı (TBD), özgül ağırlık (ÖA) ve yüzey alanı (YA) gibi fiziksel karakterizasyon testleri sırasıyla Malvern Mastersizer model tane boyut ölçer, piknometre ve Atom-CM-BL 101 model yüzey alanı ölçer cihazları

kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur.

KYH bileşenlerinin ÖA ve YA sonuçlarının sırasıyla 2,12-3,06 g/cm³ ve 0,45-150,0 m²/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, malzemelerin tane boyutu dağılımları incelendiğinde, B-PÇ ve M-ST tanelerinin %80'inin (D₈₀) sırasıyla 40,1 ve 28,7 μm 'lik elek açıklığından geçtiği anlaşılmaktadır. Kum için ise D₈₀ tane boyutu 2350 μm olarak ölçülmüştür (Çizelge 1). ICP-AES cihazı vasıtasıyla gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'den incelendiğinde, kum haricindeki KYH bileşenlerinin SiO₂ minerali bakımından oldukça zengin (M-ST ve N-ST'nin neredeyse tamamı) olduğu saptanmıştır. Ayrıca, B-PÇ ve kumun yüksek miktarda CaO içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 2. KYH karışım reçeteleri

KYH Kodu	KYH Bileşenleri (kg/m^3)				Su	Su azaltıcı	s/ç oranı
	B-PÇ	M-ST	N-ST	Kum			
Kontrol	550	0	0	1410			
2M-ST	539	11	0	1410			
4M-ST	528	22	0	1406			
7M-ST	511,5	38,5	0	1400	275	7	0.50
2N-ST	539	0	11	1408			
4N-ST	528	0	22	1405			
7N-ST	511,5	0	38,5	1399			
Kontrol	550	0	0	1108			
2M-ST	539	11	0	1105			
4M-ST	528	22	0	1102			
7M-ST	511,5	38,5	0	1097	385	12	0.70
2N-ST	539	0	11	1105			
4N-ST	528	0	22	1102			
7N-ST	511,5	0	38,5	1096			

2.2 KYH Numunelerinin Üretimi

EFNARC (2005) ve ASTM C305-20 (2020) standartları çerçevesinde standart KYH bileşenlerinden (B-PÇ, kum, su azaltıcı ve şebeke suyu) oluşan kontrol KYH karışımları iki farklı su/çimento (s/ç) oranında (0,50 ve 0,70) 550 kg/m³ B-PÇ kullanılarak üretilmiştir. M-ST ve N-ST ikameli KYH

karışımlarının hazırlanması sırasında ise aynı bağlayıcı içeriğinde B-PÇ yerine ayrı ayrı ağırlıkça %2-4-7 oranlarında M-ST ve N-ST ikame edilmiştir. Karışım reçetelerinin detaylı bir şekilde paylaşıldığı Çizelge 2'den anlaşılacağı üzere KYH karışımları ikame malzeme tipi ve ikame oranına bağlı olarak "Kontrol, 2M-ST, 4M-ST, 7M-ST, 2N-ST, 4N-ST ve 7N-ST" olarak kodlanmıştır. Hobart

mikseri kullanılarak titizlikle karıştırılan kendiliğinden yerleşen harç karışımları, farklı testlerin (D-Ç, BD ve ED) uygulanması için üstü açık kübik (5×5×5 cm) ve prizmatik (4×4×16 cm) kalıplara yerleştirilmiştir (Şekil 1a). Kalıplarda 24 saat bekletilen KYH'ler daha sonra kalıptan çıkarılmış ve önceden belirlenmiş test sürelerine kadar (28 ve 56 gün) 20±2°C sıcaklıktaki kirece doymuş kür havuzunda kür işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 1b).

2.3. Yayılma ve V-hunisi Testleri

KYH karışımları, Hobart mikserinde titizlikle karıştırılarak hazırlandıktan sonra, işlenebilirlik özelliklerinin belirlenmesi için, EFNARC'ın (2005) önerdiği yayılma çapı (YÇ) ve V-hunisi (V-H) akış testlerine tabi tutulmuştur. YÇ testi, düz bir yüzey üzerine yerleştirilmiş kesik koni (üst çap/alt çap/yükseklik= 70/100/60 mm) içerisine her bir taze KYH karışımının doldurulmasını ve koninin sabit bir hızla dikey yukarı kaldırılması sonucu karışımın yayılma çapının ölçülmesini içermektedir. V-H testi ise, iç yüzeyi tamamen ıslatılmış huni içerisine taze karışımın sıkıştırılmadan huninin üst seviyesine kadar doldurulması ve ardından huninin alt kapağının açılması suretiyle karışımın tamamen boşalmasına kadar geçen sürenin ölçülmesini kapsamaktadır. YÇ ve V-H testlerine ait sonuçlar EFNARC (2005) tarafından belirlenen sınır değerler çerçevesinde değerlendirilmiştir.

2.4. Donma-çözülme Testi

KYH numunelerinin (Kontrol, %2, %4 ve %7 M-ST/N-ST) donma-çözülme etkisine karşı davranışını açıklığa kavuşturmak için D-Ç testine tabi tutulan 28 günlük numunelerin D-Ç testi uygulanmayan 56 günlük KYH'lerin BD ve ED sonuçları ile kıyaslanması amacıyla 28 günlük kür süresini tamamlayan numuneler (Şekil 1c) 27 gün (54 döngü) boyunca ASTM C666M (2015) uygun olarak D-Ç testine tabi tutulmuştur. Her bir karışım ve test tipi (BD ve ED) için 3 adet olmak üzere toplam 30 adet kübik/prizmatik numune kullanılmıştır. D-Ç kabininin -20°C'de biten donma döngüsü 8 saat/döngü sürerken, çözülme döngüsü 4 saat sonra +4°C'ye ulaşarak tamamlanmıştır. D-Ç testleri tamamlanan numuneler üzerinde 56. günde BD ve ED testleri gerçekleştirilmiştir.

2.5. Basınç/Eğilme Dayanımı Testleri

İlgili standartlara (ASTM C109-16 2016, ASTM C348-21 2021) uygun olarak 28 ve 56 güne kadar kürlenmiş KYH'lerin basınç (BD) ve eğilme dayanımı (ED) testlerinin gerçekleştirilmesi için bilgisayar kontrollü hidrolik beton/harç presi kullanılmıştır (Şekil 1d). Kübik KYH'lerin BD testinde 2000 kN yüklem kapasitesi ve 1,0 kN/s sabit basınç hızına sahip pres kullanılırken, prizmatik KYH numuneleri üzerinde gerçekleştirilen ED testlerinde yüklem kapasitesi ve sabit basınç hızı sırasıyla 100 kN ve 0,5 kN/s olarak uygulanmıştır. Tüm testlerde 3 adet numunenin kullanıldığı ve nihai sonuçların bu 3 numunenin ortalaması alınarak belirlendiği unutulmamalıdır.

2.6. Porozite Testleri

Bu bölümde, B-PÇ yerine kısmen ikame olarak kullanılan M-ST ve N-ST'nin KYH'lerin porozitesi üzerindeki etkisi, sertleştirilmiş KYH numunelerine porozite (P) testleri uygulanarak ortaya konmuştur. 28 günlük kür süresini tamamlayan toplam 15 adet küp şeklindeki KYH numunesi, her bir karışım tipinde 3 adet olacak şekilde ASTM C642-13 (2022) tarafından önerilen koşullara uygun olarak porozite testine tabi tutulmuştur. Test kapsamında her karışım tipi için 3 adet numunenin doymuş kuru yüzey ağırlığı (W_{DKY}), tamamen suya doymuş haldeki ağırlığı (W_{TSD}) ve etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (W_{EK}) ölçülerek kaydedilmiştir. Daha sonra, farklı karışım türlerine sahip her bir KYH'nin porozite sonucu Eşitlik (1)'den yararlanılarak hesaplanmış ve sonuçların ortalamaları alınmıştır. Eşitlik (1)'de sunulan terimler denklemin hemen altında ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Porozite testleri için hazırlanan KYH numuneleri, diğer testlerde (BD, ED ve D-Ç) kullanılan numunelerle aynı karışım özellikleriyle üretilmiş ve numuneler üzerinde herhangi bir tahribatlı test yapılmamıştır. Ayrıca, P-testleri öncesinde ve sırasında, ilgili standartta (ASTM C642-13 2022) belirtilen analiz uygulama koşulları eksiksiz olarak yerine getirilmiştir.

$$P (\%) = (W_{DKY} - W_{EK}) \div (W_{DKY} - W_{TSD}) \quad (1)$$



Şekil 1. KYH'lerin kalıplara yerleştirilmesi (a), kür işlemi (b), testler öncesi numuneler (c) ve BD/ED testleri (d)

Eşitlikte verilen W_{EK} , W_{TSD} ve W_{DKY} sırasıyla numunenin sabit bir sıcaklıkta etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığını, tamamen suya doygun haldeki ağırlığını ve suya doyurulduktan sonra yüzeylerinin kurutulmuş haldeki ağırlığını ifade etmektedir.

2.7. İstatistiksel Analiz

Bu çalışmada, edinilen bulguların (BD, ED ve P) birbirleri arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için ED-BD, P-BD ve P-ED grafikleri hazırlanmıştır. Hazırlanan grafiklerde; farklı eğilim yaklaşımları (deneysel eşitlikler) kullanılarak bulgular arasındaki en uygun ilişki ortaya konmuştur. Ardından, Microsoft Excel programı kullanılarak bu grafiklerden elde edilmiş deneysel eşitliklerin korelasyon katsayıları (r) hesaplanmıştır. Ayrıca, iki değişken (ED-BD, P-BD ve P-ED) arasındaki ilişki düzeyinin güvenilirliğini (önemli/uyumlu olup olmadığını) araştırmak için %95 güven aralığında ($\alpha < 0,05$) regresyon analizleri (t -test: korelasyon katsayılarının (r) güvenilirliği için ve F -test: deneysel eşitliklerin güvenilirliği için) gerçekleştirilmiştir. Tüm verilere ait her iki test için ayrı ayrı hipotezler kurulmuştur (H_0 = Korelasyon anlamsızdır, H_1 = Korelasyon anlamlıdır). Bu hipotezlerin birine karar verebilmek için program tarafından hesaplanan t - ve F - değerleri (t_{hesap} ve F_{hesap}) ile kritik t - ve F - değerlerinin (t_{tablo} ve F_{tablo}) karşılaştırılması gerekmektedir (Tüysüz ve Yaylalı-Abanuz 2012).

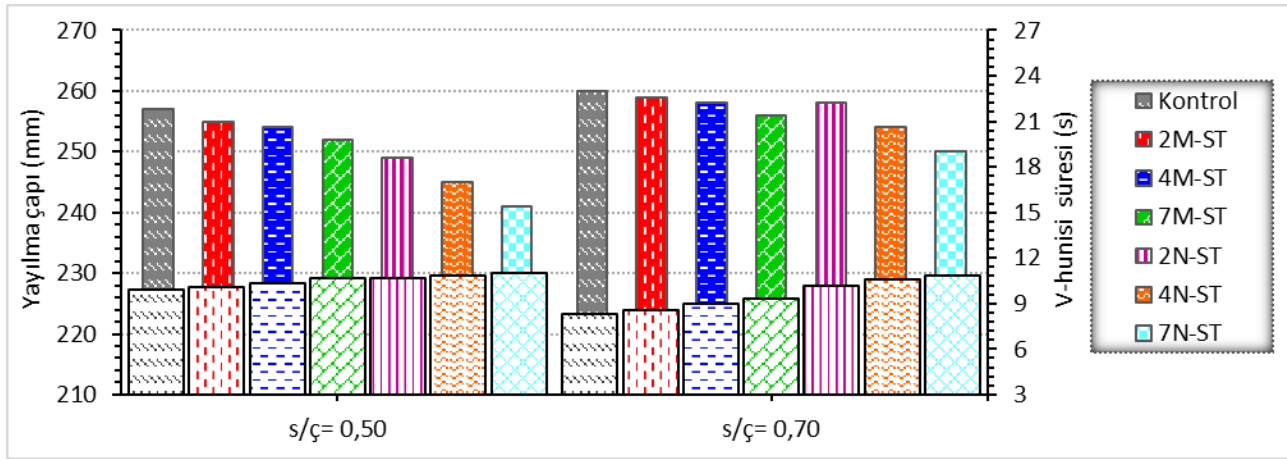
3. Bulgular ve Tartışma/Results and Discussions

3.1. Yayılma çapı ve V-hunisi sonuçları

KYH numunelerinin taze özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen yayılma çapı (YÇ) ve V-hunisi (V-H) akış süresi ölçümlerinin sonuçları Şekil 2'de gösterilmiştir. KYH karışımlarının (Kontrol, 2M-ST, 4M-ST, 7M-ST, 2N-ST, 4N-ST ve 7N-ST) YÇ değerleri 0,50 ve 0,70 s/ç oranları için sırasıyla 257-260, 255-259, 254-258, 252-256, 249-258, 245-254 ve 241-250 mm olarak ölçülmüştür. s/ç oranının artışıyla birlikte KYH karışımlarının YÇ değerlerinin arttığı Şekil 2'den açıkça görülmektedir. Bu artışın sebebi olarak karışımlarda kullanılan su (0,50 ve 0,70 için sırasıyla 275 ve 385 kg/m³) ve su azaltıcı kimyasal (0,50 ve 0,70 için sırasıyla 7 ve 12 kg/m³) miktarlarının artırılması gösterilebilir (Çizelge 2). Harç karışımlarında B-PC'ye ikame olarak kullanılan farklı tane boyutuna sahip silika tozu (M-ST ve N-ST) miktarının artışı KYH karışımlarının akışkanlıklarının azalmasına (YÇ değerlerinde azalma) yol açmıştır. M-ST ve N-ST ikameli KYH karışımlarında meydana gelen daha düşük yayılma çapı (akışkanlıkta azalma) değerleri; iki farklı tane boyutuna sahip ST'nin B-PC'ye kıyasla daha ince tanelere ve daha yüksek yüzey alanına (23,36 ve 150,00m²/g > 0,45m²/g) sahip olması ile ilişkilendirilebilir. Böylece karışım için daha yüksek

miktarda suya ihtiyaç duyulduğu bildirilmiştir (Güneyisi vd. 2015). Bu çalışmada elde edilen YÇ değerleri ile uyumlu sonuçların elde edildiği başka bir çalışmada, Benli ve Karataş (2019) KYH karışımlarında PC'ye ikame olarak %6-10-14 oranlarında silis dumanı eklemiş ve bu ikame oranlarına sahip karışımların YÇ değerlerinin kontrol karışımlarına kıyasla azaldığını tespit etmişlerdir. Kendiliğinden yerleşen polimerik harçların reolojik performansları üzerinde farklı mineral katkıların etkilerinin incelendiği bir çalışmada, yazarlar polimer bağlayıcı malzeme olarak kullanılan epoksi reçinesi yerine %60'a kadar ağırlıkça silis dumanı (SD) ikame etmişler ve YÇ testlerini yapmışlardır. Sonuçlar, %40 SD ikamesine kadar YÇ değerlerinin azaldığını, yani SD ikameli karışımların akışkanlıklarının azaldığını göstermiştir (Uygunoğlu vd. 2017). Daha önce yapılan çalışmalar ışığında, özellikle N-ST'nin karışım içerisinde filler etkisi göstererek karışım da daha güçlü sıkıştırma etkisi sağladığını, çimento matrisini iyileştirdiğini ve işlenebilirlikten etkilenen bazı önemli parametreler (segregasyon, kanama, vb.) üzerinde olumlu bir katkı sunduğunu bildirmişlerdir (Senff vd. 2010, Hani vd. 2018, Garg vd. 2021). Dahası, tüm KYH karışımlarının yayılma çapı değerlerinin EFNARC (2005) tarafından belirlenen alt ve üst sınırlar (240-260 mm) içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

KYH karışımlarının V-H sonuçları değerlendirildiğinde (Şekil 2), karışımların s/ç oranının artması tüm KYH karışımlarının V-Hunisiinden daha kısa sürede boşalmasına yol açmıştır. Ayrıca, ST tane boyutu ve s/ç oranından bağımsız olarak karışım içerisine ikame edilen ST'nin miktarının artması, YÇ değerlerinin azalması ile uyumlu olarak V-H değerlerini (viskoziteyi) arttırmıştır. Sonuçlara bakıldığında, kontrol karışımlarının V-H değerlerinin 0,50 ve 0,70 s/ç oranlarında 9,9 s ve 8,3 s iken, M-ST içeren karışımlarının aynı s/ç oranlarında sırasıyla 10,1-10,7 s ve 8,6-9,3 s sonunda V-hunisiinden tamamen boşaldığı belirlenmiştir. N-ST içeren KYH karışımlarının V-hunisiinden tamamen boşalma süreleri ise 0,50 ve 0,70 s/ç oranları için sırasıyla 10,7-11 s ve 10,2-10,8 s arasında değişmiştir (Şekil 2). Farklı tane boyutlu silika tozu (M-ST ve N-ST) kullanımıyla, karışımların viskozitesinin artışıyla sonuçlanan V-H değerlerinin artışı ikame olarak kullanılan malzemelerin paketleme (sıkıştırma) özelliklerine atfedilebilir (Bernal vd. 2018). Bu çalışmada üretilen KYH karışımlarının V-H değerleri, ST dozajının artmasıyla V-H değerlerinin arttığını bildiren geçmiş çalışmalarla uyum göstermiştir (Güneyisi vd. 2016, Naniz vd. 2018). Dahası, tüm KYH karışımlarının EFNARC (2005) tarafından tanımlanan V-Hunisi akış süresi alt-üst limitlerini (7-11 s) karşıladığı görülmektedir.



Şekil 2. ST tane boyutu (mikro: M ve nano: N) ve dozajının (%2-4-7) KYH'lerin YÇ ve V-H sonuçlarına etkisi

3.2. Basınç dayanımı sonuçları

Şekil 3, B-PC'ye kısmi ikame olarak farklı tane boyutları (M-ST ve N-ST) ve dozajlarda (%2-4-7) kullanılan ST'nin 0,50 ve 0,70 s/ç oranlarında üretilen KYH numunelerinin 28-56 günlük kür süresi boyunca BD değişimine olan etkilerini göstermektedir. Daha önce gerçekleştirilen sayısız çalışmada ulaşılan sonuçlarla uyumlu olarak (Çakır ve Aköz 2008, Benli vd. 2017, Li vd. 2017a, Garg vd. 2021, Türk vd. 2022), ST tane boyutu, dozajı ve s/ç oranından bağımsız olarak kür süresinin 28 günden 56 güne ilerlemesi ile KYH'lerin basınç dayanımları artmıştır. Kür süresi artışının çimentolu malzemelerin mukavemetini artırması; ilerleyen kür süresiyle birlikte çimento fazındaki hidratasyon süreci boyunca katı ürünlerin (CH, Ca(OH)₂, C-S-H, vb.) miktarının artması ile açıklanabilir. Böylece, çimento hamuru-agrega taneleri arasındaki gözeneklerin dolması ve daha düşük poroziteye sahip daha yoğun bir mikroyapının oluşması sağlanabilir (Yılmaz vd. 2014). Öte yandan, çimentolu malzemelerin (yani KYB, KYH, çimento hamuru, macun dolgu) mekanik özelliklerinin (BD, ED, vb.) s/ç oranı tarafından yönetildiği gerçeğine dayanarak (Ercikdi vd. 2014, Yılmaz ve Ercikdi 2016, Li vd. 2017a), KYH karışımlarının s/ç oranlarındaki artışın, 28-56 günlerde tüm KYH'lerin BD davranışları için olumsuz bir etkiye neden olduğu ifade edilebilir.

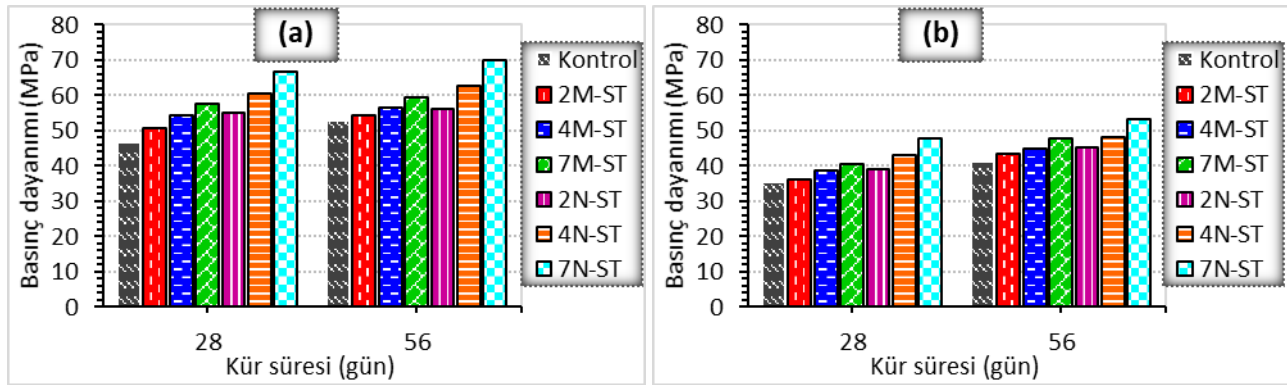
Basınç dayanımı sonuçları incelendiğinde, B-PC yerine %7 N-ST ikame edilerek 0,50 s/ç oranında üretilen KYH numunesi (7N-ST), 28 ve 56 gün sonunda 66,75 ve 69,93 MPa ile en yüksek basınç dayanımlarını üretirken, en düşük BD değerleri (35,25 ve 41,22 MPa); aynı kür sürelerinde 0,70 s/ç oranında hazırlanan Kontrol KYH numunelerinde ölçülmüştür (Şekil 3a ve b). Daha yüksek s/ç oranına sahip KYH numunelerinde gözlemlenen daha düşük BD değerleri, KYH karışımlarında daha yüksek miktarda karışım suyu kullanılmasına (Çizelge 2) bağlı olarak daha az ve/veya daha zayıf çimentolama bağlarına atfedilebilir (Galaa vd. 2011, Yılmaz vd. 2014). Bu

sonuçlarla oldukça tutarlı olarak daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda, karışımlarda kullanılan ve s/ç oranını belirleyen karışım suyu miktarının çimento hidratasyonunu ve dolayısıyla çimentolu malzemelerin dayanımını etkilediği rapor edilmiştir. Dahası, daha yüksek s/ç oranı sonucunda çimento esaslı malzemelerde (beton, harç, dolgu, vb.) daha zayıf sıkıştırma (paketleme) etkisi, daha düşük katı içeriği ve daha gözenekli bir yapı oluştuğu ve dolayısıyla dayanım gelişiminde düşüş meydana geldiği bildirilmiştir (Yılmaz vd. 2014, Sun vd. 2022).

Silika tozunun (M-ST ve N-ST) KYH'lerin basınç dayanımı üzerindeki etkileri değerlendirildiğinde, KYH'lerin BD değerleri tüm kürleme süreleri ve s/ç oranlarında karışımlardaki ST (M-ST ve N-ST) dozajlarının artmasıyla artmıştır. Kontrol KYH numunelerinin tüm karışım özelliklerinden bağımsız olarak 35,25-52,84 MPa BD ürettiği belirlenirken, %2-4-7 oranlarında ST içeren KYH'lerin BD değerleri 36,04-59,58 MPa (M-ST) ve 39,12-69,93 MPa (N-ST) arasında değişmiştir. Yani, M-ST ve N-ST içeren KYH numuneleri kontrol numunelerine kıyasla sırasıyla %23,03 ve %42,84'e kadar daha yüksek BD üretmişlerdir (Şekil 3). ST'nin KYH'lerde B-PC'ye kısmen ikame edilmesinin BD gelişimi üzerindeki pozitif etkisi, ST'nin puzolanik karakterinden kaynaklı olarak bağlayıcının hidratasyonunu hızlandırması ve hidratasyon sürecinde oluşan Ca(OH)₂ ile ST bünyesindeki aktif silisleri birleştirerek ilave bağlayıcı fazlar (kalsiyum silika hidrat: C-S-H) üretilmesini sağlamasına atfedilebilir (Schwarz vd. 2008, Benli vd. 2017, Omran vd. 2017, Öz 2017, Hani vd. 2018, Benli 2019, Benli ve Karatas 2019, Türk vd. 2022). Ayrıca, literatürde gözenek doldurma (filler) etkisi olarak bilinen kaba harç partikülleri arasındaki gözenek boşluklarının daha ince ST taneleri ile doldurulması, KYH'lerin ara yüzey geçiş bölgesinin daha yoğun ve kompakt bir mikroyapıya sahip olmasını sağlamış ve böylece KYH'lerin BD gelişimine katkıda bulunmuştur (Çizelge 1) (Benli vd. 2017, Du ve Tan 2017, Öz 2017, Benli

ve Karatas 2019, Etlı vd. 2024). Bu bulgular, farklı beton türlerinin (KYB, KYH, vb.) çeşitli kür yaşlarındaki (1, 3, 7, 28, 90 ve 91 gün) BD'lerinin çimento yerine ST (M-ST ve/veya N-ST) ikame veya ilave edilerek iyileştirildiği önceki birçok araştırmacı (Bernal vd. 2018, Hani vd. 2018, Kara ve Durmuş 2019, Nasr vd. 2019, Garg vd. 2021) tarafından ortaya konan sonuçlarla tutarlı görünmektedir. ST'nin tane boyutunun etkisi incelendiğinde, Şekil 3'te gösterildiği üzere, nano boyutlu ST'nin (N-ST) B-PC'ye kısmi ikame (ağırlıkça %2-4-7) olarak kullanılmasının KYH'lerin BD'lerini mikro boyutlu ST'ye (M-ST) kıyasla belirgin bir şekilde iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Şöyle ki, 7N-ST numuneleri s/ç oranından bağımsız olarak 28 ve 56.

günlerde Kontrol numunelerine göre sırasıyla %43 ve %32 daha yüksek BD üretirken, 7M-ST'deki BD artışlarının aynı kürlenme yaşlarında sırasıyla %23 ve %13'te kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 3a ve b). Bu çalışmada tespit edilen bulgular, Nili ve Ehsani'nin (2015) çalışmasında ortaya konan sonuçlarla oldukça uyumludur. Araştırmacılar dayanım özelliklerini araştırmak amacıyla ürettikleri beton ve çimento hamuru içerisinde bağlayıcı yerine ağırlıkça mikro (%5 ve 7,5) ve nano (%1,5-3-5-7,5) boyutlu ST kullanmışlar ve çimentonun nano boyutlu ST (ağırlıkça %3-5) ile ikame edilmesinin, mikro boyutlu ST kullanımına kıyasla tüm numunelerin basınç dayanımlarında kayda değer bir artışa neden olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 3. ST tane boyutu ve dozajının (%2-4-7) 0,50 (a) ve 0,70 (b) s/ç oranında üretilen KYH'lerin BD sonuçlarına etkisi

Çimentoya farklı oranlarda (%5-20 M-ST ve %0,5-1,25 N-ST) M-ST ve N-ST ikame edilerek üretilen harç numunelerinin 3, 7 ve 28 günlük mekanik özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada (Garg vd. 2021), N-ST ikameli harçların 28 güne kadar kontrole numunelerine kıyasla 1,15-1,24 kat daha yüksek dayanım ürettiği, buna karşın harç karışımlarında çok daha fazla miktarda M-ST kullanılmasına rağmen elde edilen dayanım artışının 1,03-1,18 kat ile sınırlı kaldığı bildirilmiştir.

Hem geçmiş araştırmalarda hem de bu çalışmada ortaya konan sonuçlar ışığında, N-ST'nin KYH'lerin basınç dayanımı gelişimine daha fazla etki etmesi; M-ST'ye kıyasla N-ST'nin çok daha ince tane boyutuna sahip olması (Çizelge 1) sayesinde puzolanik reaksiyon gösterme konusunda M-ST'den çok daha üstün olması ve böylece hem bağlayıcının hidrasyonunu hızlandırmasına hem de ilave hidrasyon ürünleri (CH, C-S-H jeli, vb.) üretilmesine katkı sağlamasına atfedilebilir (Du vd. 2014, Li vd. 2014, Nili ve Ehsani 2015, Omran vd. 2017, Öz 2017, Hani vd. 2018, Kara ve Durmuş 2019). Ayrıca, tane boyutu M-ST'den çok daha küçük olan (yüzey alanı= 150,00 m²/g > 23,36 m²/g) N-ST'nin BD artışı konusundaki daha yüksek katkısı; N-ST'nin boşluk (gözenek) doldurma kabiliyeti sonucunda KYH'nin ara yüzey iç bölgesi mikroyapısı, paketlenme yoğunluğu ve homojenliğindeki iyileşmeye

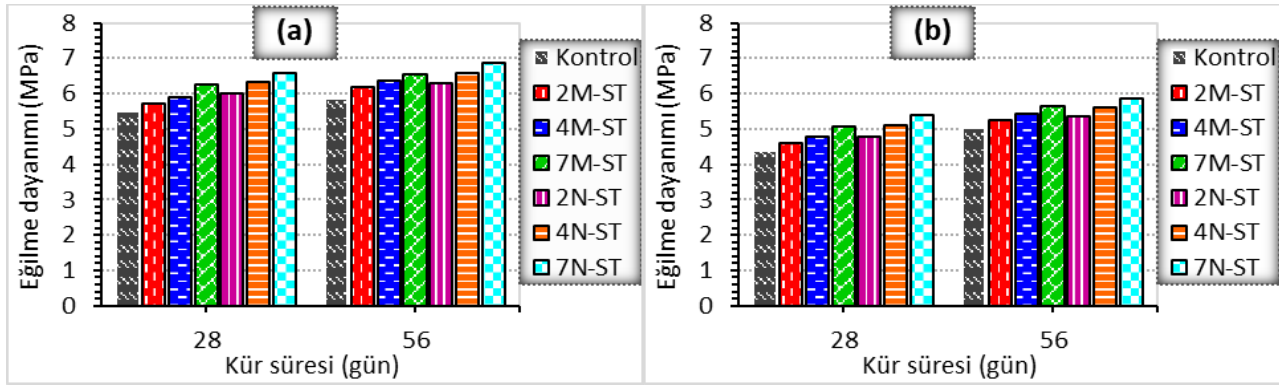
bağlanabilir (Güneyisi vd. 2016, Du ve Tan 2017, Li vd. 2017a, Öz 2017, Garg vd. 2021).

3.3. Eğilme dayanımı sonuçları

ST'nin farklı tane boyutları (M-ST ve N-ST) ve dozajlarda (%2-4-7) B-PC yerine ikame edilmesiyle 0,50 ve 0,70 s/ç oranlarında üretilen KYH numunelerinin 28-56 günlük kür süresi boyunca eğilme dayanımı sonuçları Şekil 4'te sunulmuştur. Tüm karışım özelliklerinden bağımsız olarak bütün KYH numunelerinin eğilme dayanımları kür süresi artışıyla artmıştır. Tüm KYH numunelerinin 28 ve 56 günlük yaştaki eğilme dayanımı değerleri 0,50 ve 0,70 s/ç oranları için sırasıyla 5,50-6,58 ve 5,87-6,85 MPa ve 4,38-5,36 ve 5,03-5,82 MPa aralığında olup, en düşük değer 0,70 s/ç oranındaki 28 günlük Kontrol numunelerinde (4,38 MPa), en yüksek ED değeri ise 0,50 s/ç oranında üretilen 56 günlük 7N-ST (6,85 MPa) numunelerinde ortaya çıkmıştır. Basınç dayanımında meydana gelen değişimlerle uyumlu olarak KYH karışımları içerisindeki ST (M-ST ve N-ST) ikame dozajının artması tüm kür süreleri ve s/ç oranlarında numunelerin ED değerlerini arttırmıştır. Kontrol KYH numunelerinin 0,50 s/ç oranındaki 28 ve 56 günlük ED değerleri sırasıyla 5,50 ve 5,87 MPa iken, B-PC %2, %4 ve %7 oranlarında M-ST ile değiştirildiğinde, ED sırasıyla 5,72, 5,90 ve 6,25 MPa (28 gün) ve 6,20, 6,38 ve 6,53 MPa (56 gün) olarak

kaydedilmiştir. Aynı oranlarda N-ST ikameleri için ED değerleri ise 28 günde 6,02, 6,31 ve 6,58 MPa olarak ölçülürken, 56 günlük kür süresi sonunda 6,30, 6,57 ve 6,85 MPa değerlerine ulaşmıştır. 0,70 s/ç oranı ile üretilen numunelerin ED değerleri ise 0,50 s/ç oranındaki numunelere nazaran daha düşük olmakla birlikte, Kontrol numuneleri 28 ve 56 günde sırasıyla 4,38 ve 5,03 MPa seviyesinde ED üretmiştir. Aynı s/ç oranında %2, %4 ve %7 oranlarında M-ST ikameli numunelerin 28 ve 56 günde ölçülen ED değerleri sırasıyla 4,60-5,05 MPa ve 5,25-5,63 MPa aralığında seyretmiştir. Aynı ikame oranlarında N-ST kullanıldığında ise eğilme dayanımları 4,76-5,36 MPa (28 gün) ve 5,35-5,82 MPa aralığında (56 gün) gerçekleşmiştir (Şekil 4). Şekil 4a ve b'den görülebileceği üzere, tane boyutundan bağımsız olarak ST ikame oranının %7'ye kadar artırılması ile tüm s/ç oranlarında hazırlanan KYH numunelerinin ED değerleri Kontrol KYH numunelerine kıyasla %4,0-22,4 aralığında daha yüksek olarak tespit

edilmiştir. Ayrıca, KYH karışımları içerisinde B-PÇ'ye ikame edilen ST'nin oranı %4 ve %7 olduğunda ED gelişimi üzerindeki olumlu katkısı daha belirgin hale gelmiştir. ST bazlı KYH'deki eğilme dayanımı gelişiminin daha üstün olması, çimento hamurunun hidrasyonu sırasında üretilen kalsiyum hidroksit ($\text{Ca(OH)}_2 = \text{C-H}$) ile ST içerisindeki reaktif silikanın puzolanik reaksiyonu sonucunda kimyasal bağ yaparak ilave amorf bağlayıcı fazların (kalsiyum silika hidrat: C-S-H) üretilmesine bağlanabilir. Ayrıca, B-PÇ'ye kıyasla daha ince tane boyutuna yani daha yüksek yüzey alanına sahip olan ST partiküllerinin daha iri boyutlu çimento ve agrega (kum) taneleri arasındaki boşlukları doldurarak daha yoğun ve daha az gözenekli bir mikroyapı oluşturması da ED gelişiminin muhtemel nedenleri arasında gösterilebilir (Omran vd. 2017, Öz 2017, Benli 2019, Benli ve Karatas 2019, Amin vd. 2022, Türk vd. 2022, Fattouh vd. 2023, Saraç vd. 2023).



Şekil 4. ST tane boyutu ve dozajının 0,50 (a) ve 0,70 (b) s/ç oranında üretilen KYH'lerin ED sonuçlarına etkisi

Silika tozu tane boyutunun KYH'lerin eğilme dayanımı performansı üzerindeki etkisi değerlendirilecek olursa, kür süresi, s/ç oranı ve ikame dozajından bağımsız olarak N-ST içeren KYH numunelerinin M-ST'li numunelerden daha yüksek ED ürettiği belirlenmiştir. Örnek vermek gerekirse; 0,50 s/ç oranında üretilen %2-7 M-ST ikameli numuneler 28 ve 56 günlük kür süreleri sonunda sırasıyla 5,72-6,25 MPa ve 6,20-6,53 MPa eğilme dayanımı üretirken, aynı ikame dozajlarına sahip N-ST içeren KYH numunelerinin aynı kür sürelerindeki dayanımlarının 6,02-6,58 MPa ve 6,30-6,85 MPa aralığında olduğu gözlemlenmiştir. 0,50 s/ç oranında hazırlanan mikro (M-ST) ve nano (N-ST) boyutlu ST içeren numunelerin Kontrol numunelerine kıyasla ED sonuçları karşılaştırıldığında, kür süresinden bağımsız olarak sırasıyla 1,04-1,14 kat ve 1,07-1,20 kat daha yüksek eğilme dayanımı değerlerinin elde edildiği görülmüştür (Şekil 4a). Öte yandan 0,70 s/ç oranında imal edilen KYH numunelerinde daha düşük ED değerlerinin ortaya çıkmasıyla birlikte Kontrole kıyasla N-ST ikameli numunelerinin ED'leri M-ST'lilerden daha

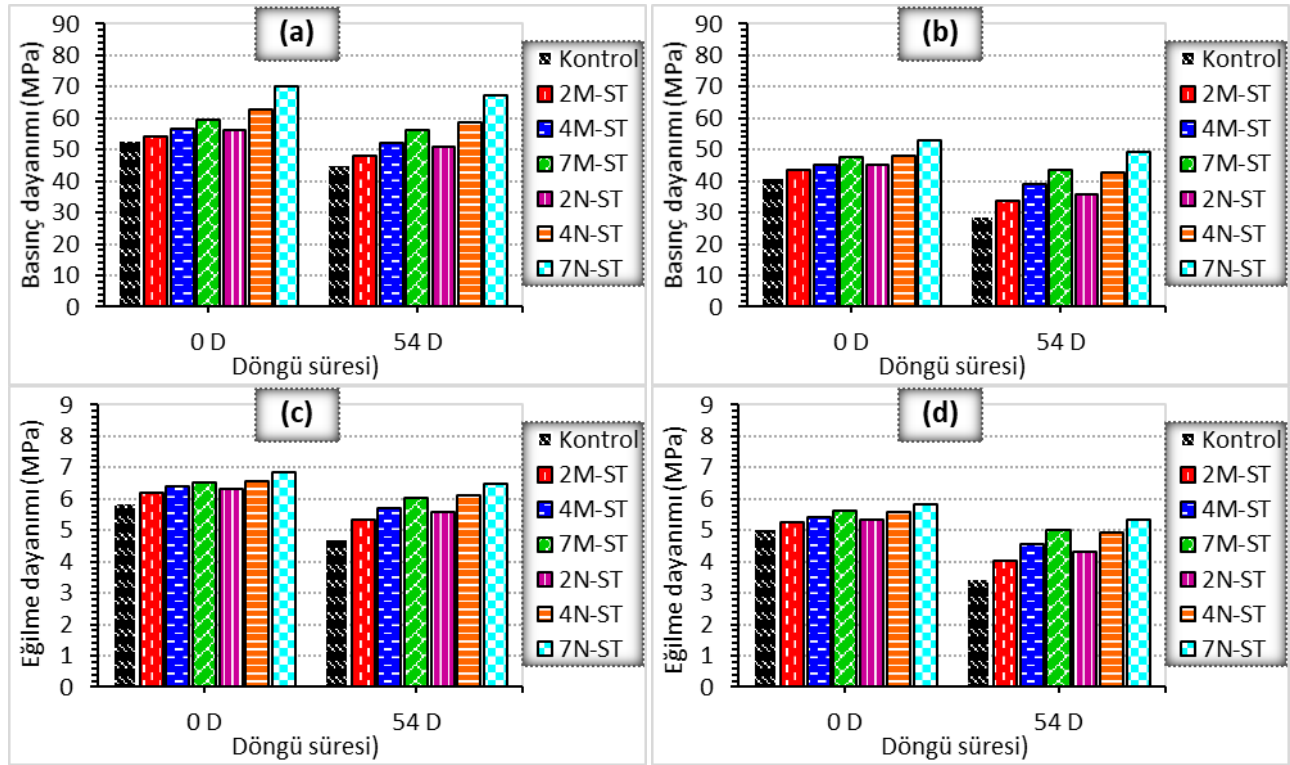
yüksektir (Şekil 4b). N-ST'nin KYH'lerde daha yüksek ED üretilmesini sağlaması, N-ST'nin M-ST'ye nazaran daha yüksek puzolanik etkiye sahip olması ve N-ST içeren KYH karışımlarının daha düşük yayılma çapı ve daha yüksek V-hunisi akma süresi (Şekil 2) sonuçlarıyla uyumlu olarak daha yüksek doldurma kabiliyeti göstermesi ile ilişkilendirilebilir (Kara ve Durmuş 2019, Nandhini ve Ponmalar 2021). Ayrıca, bu olumlu gelişimin sebepleri arasında N-ST içeren harçların daha homojen bağlayıcı yapısına, daha az gözeneğe ve çimento pastası-ince agrega (kum) ara yüzey bölgesinde daha fazla yapışmaya sahip olması gösterilebilir (Kara ve Durmuş 2019, Nandhini ve Ponmalar 2021). Mevcut çalışmayla benzer şekilde, geçmiş araştırmalarda betonlarda çimentonun N-ST ile değiştirilmesinin 7-28-90 günlerde M-ST'ye göre daha yüksek ED değerleri elde edilmesini sağladığı bildirilmiştir (Bhagat ve Gahir 2018, Nandhini ve Ponmalar 2021). Bhagat ve Gahir (2018) bağlayıcı yerine %7-9 oranlarında mikro silika ikame ederek hazırladıkları KYB numunelerinin 7 ve 28 gün sonunda sırasıyla 2,59-2,83

MPa ve 4,30-4,59 MPa eğilme dayanımı ürettiklerini, buna karşın, %1-3 oranlarında nano silika ikameli KYB numunelerinin aynı kür süreleri sonunda 2,84-3,36 MPa ve 4,13-5,06 MPa ED değerleri sağladığını bildirmişlerdir. Bir diğer önemli bulgu; KHY karışımları içerisindeki ST (M-ST ve N-ST) ikame dozajındaki artışın, numunelerin eğilme dayanımını basınç dayanımına kıyasla daha düşük oranda iyileştirmiş olmasıdır. Şöyle ki, KYH içerisinde B-PÇ yerine %2-7 oranında ST ikamesi karışım özellikleri ve kür süresinden bağımsız olarak numunelerin BD değerlerini %42,8'e varan oranlarda arttırırken, ED değerlerindeki iyileşme %22,4 civarında kalmıştır (Şekil 3 ve 4).

3.4. Donma-çözülme Sonuçları

Çimentolu malzemelerin (beton, harç, dolgu, vb.) hizmet ömrünü etkileyen önemli bir faktör olan D-Ç etkisi, malzeme bünyesindeki suyun D-Ç olayları sırasında donması sonucu genişleyen hacmi sebebiyle malzemede

çatlama ve kabuklanmaya yol açabilir. Bundan dolayı, bu malzemelerin donmaya karşı direnç kabiliyetlerinin anlaşılmasında malzemelerin D-Ç testleri sonrası mekanik performansları oldukça önemli bir parametredir (Wang vd. 2020, Jiao vd. 2021, Etlı vd. 2024). Bu bağlamda, Şekil 5, 28 günlük kür süresinin hemen ardından 27 gün (54 döngü) boyunca D-Ç testine tabi tutulan kübik ve prizmatik KYH numunelerinin (Kontrol, M-ST ve N-ST ikameli) 56 günlük BD ve ED sonuçlarını göstermektedir. Tüm KYH numunelerinin 54 döngülük D-Ç testi sonrası mekanik (BD ve ED) performanslarının azaldığı tespit edilmiştir. 56 günlük normal numunelerin mekanik performansları ile karşılaştırıldığında, 54 döngülük D-Ç testine maruz bırakılan farklı s/ç oranlarına sahip KYH numunelerinin (Kontrol, M-ST ve N-ST ikameli) sırasıyla 28,91-45,04 MPa, 33,87-56,30 MPa ve 35,95-67,34 arasında değişen BD'leri ürettiği belirlenmiştir (Şekil 5a ve b).



Şekil 5. ST tane boyutu ve dozajının 0,50 (a) ve 0,70 (b) s/ç oranında üretilen KYH'lerin D-Ç testleri sonrası BD ve ED sonuçlarına etkisi

Aynı numunelerin ED değerlerinin sırasıyla 3,46-5,03 MPa, 4,01-6,04 MPa ve 4,30-6,49 MPa arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Şekil 5c ve d). Bu sonuçlar ışığında, D-Ç testi uygulanan tüm KYH'lerin BD ve ED'lerinin D-Ç testi uygulanmayan KYH'lere kıyasla 56 gün sonunda azaldığı görülmüştür. Tüm KYH'lerin BD ve ED'lerinde D-Ç testinin neden olduğu düşüşün, s/ç oranının artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 5). Öte yandan, KYH karışımlarında B-PÇ yerine ST (M-ST ve N-ST) kullanılması, BD ve ED değerlerinde D-Ç testi kaynaklı meydana gelen kayıpları azaltmıştır. 54 döngülük D-Ç testi sonunda Kontrol KYH

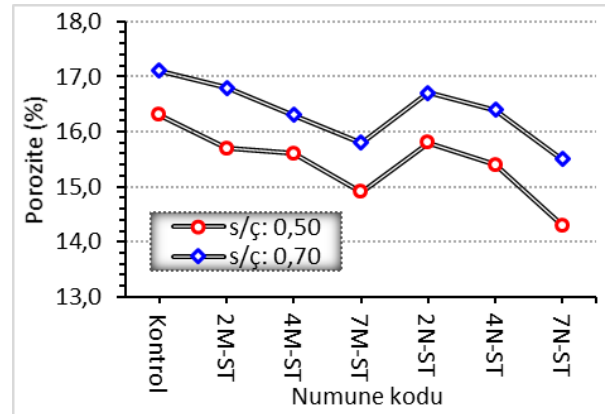
numunelerinin BD değerlerinde %14,8 (0,50 s/ç) ve %29,9 (0,70 s/ç) oranlarında kayıp yaşanırken, aynı s/ç oranları için ED değerlerinde hesaplanan düşüş oranı %19,3 ve %31,2 olarak gerçekleşmiştir. Kontrol KYH'lerin mekanik performanslarında yaşanan nispeten yüksek kayıpların aksine, karışımlarda B-PÇ yerine %2-4-7 oranlarında M-ST ve N-ST ikamesi ile birlikte s/ç oranından bağımsız olarak BD değerlerinde sırasıyla %21,8-5,51 ve %20,7-3,7 oranlarına karşılık gelen daha düşük kayıplar meydana gelmiştir. Benzer bulguların edinildiği ED kayıpları incelendiğinde, M-ST'li numunelerde %14,0-7,5 (0,50) ve

%23,6-11,2 (0,70) oranlarında düşüş belirlenirken, N-ST'li KYH'lerde nispeten daha düşük (0,50: %11,1-5,26 ve 0,70: %19,6-8,1) kayıplar gözlenmiştir (Şekil 5a-d). Bu olumlu etki, puzolanik özelliklere ve daha küçük boyutlu tanelere sahip ST'nin; Ca(OH)₂ ile reaksiyona girerek ilave C-S-H üretebilmesi ve gözenek doldurma (filler) etkisi nedeniyle gözenek sayısını azaltması veya gözenek boyutlarını küçültmesi ile açıklanmaktadır (Gesoglu vd. 2016, Güneyisi vd. 2016, Li vd. 2017a, Omran vd. 2017, Öz 2017, Hani vd. 2018, Garg vd. 2021, Fattouh vd. 2023, Saraç vd. 2023). Böylece, D-Ç döngüleri sırasında, suyun potansiyel donması nedeniyle harca zarar verebilecek suyun harca nüfuz etmesi önlenebilir veya kısıtlanabilir (Zhang ve Li 2013, Almohammad-Albakkar ve Behfarnia 2021). Bu çalışmayla uyumlu olarak, çimentonun ST ile değiştirilmesinin harcin D-Ç testi sonrası BD performansları üzerindeki etkisini araştıran Mardani-Aghabaglou vd. (2014), 300 döngü D-Ç testinden sonra kontrole (%26) kıyasla ST içeren harçta daha düşük BD kaybı (%7,0) olduğunu bildirmiştir. Dahası, KYH karışımlarında B-PÇ yerine kullanılan N-ST ikamesinin D-Ç kaynaklı mekanik performans sorunlarına karşı en faydalı etkiyi sağladığı gerçeğiyle özellikle 7N-ST'nin KYH'lerde meydana gelen BD (%3,7-7,0) ve ED kayıplarını (%5,3-8,1) büyük ölçüde sınırladığı açıktır.

3.5. Porozite Sonuçları

KYH karışımlarında B-PÇ yerine %2, %4 ve %7 oranında ikame edilen M-ST ve N-ST'nin iki farklı s/ç oranında (0,50 ve 0,70) hazırlanan 28 günlük KYH numunelerinin P değişimleri üzerindeki etkisi Şekil 6'da sunulmuştur. 28 günlük KYH'lerin 0,50 ve 0,70 s/ç oranlarında sırasıyla %14,3-16,3 ve %15,5-17,1 aralığında P-değerleri ürettiği belirlenmiştir. KYH karışımlarında ikame olarak kullanılan silika tozu (M-ST ve N-ST) miktarındaki artışın KYH'lerin P-değerlerinde azalma sağladığı Şekil 6'dan açıkça anlaşılmaktadır. Kontrol ile karşılaştırıldığında, tane boyutundan bağımsız olarak ST ikamesinin KYH'lerin P-değerlerini 0,50 ve 0,70 s/ç oranları için sırasıyla %16,3'ten %15,8-14,3'e ve %17,1'den %16,8-15,5'e düşürdüğü ve bunların %3,1-12,3 ve %1,8-9,4'lük düşüş oranlarına karşılık geldiği görülmüştür. Porozite değerlerindeki bu düşüşler %7 oranında M-ST ve N-ST ikameli KYH numunelerinde nispeten daha belirgin olarak gerçekleşmiştir (Şekil 6). ST ikameli KYH'lerin porozitelerinde meydana gelen iyileşme, B-PÇ'ye nazaran daha ince boyutlu (daha yüksek yüzey alanı) (Çizelge 1) ST tanelerinin çimento pastası-ince agrega arasındaki boşlukları doldurması (filler etkisi) ve puzolanik özelliği bulunan ST'nin hidrasyon hızını arttırması/ilave hidrasyon ürünleri oluşumuna katkı sağlaması ve böylece daha yoğun (düşük boşluklu) ve kompakt bir mikroyapı ortaya çıkması ile bağlantılandırılabilir (Du vd.

2014, Güneyisi vd. 2016, Benli vd. 2017, Li vd. 2017a, Hani vd. 2018, Garg vd. 2021).



Şekil 6. ST tane boyutu ve dozajının KYH'lerin P sonuçlarına etkisi

ST tane boyutunun KYH'lerin porozite gelişimine olan etkisi ele alındığında, Şekil 6'dan açıkça fark edileceği üzere, genel olarak N-ST ikamesi M-ST'ye kıyasla KYH numunelerinin porozite değerlerinin azalmasına daha fazla katkı sağlamıştır. Porozitedeki iyileşme özellikle daha düşük s/ç oranında (0,50) ikame oranının %7'ye artırılması ile daha belirgin hale gelmiştir. Şöyle ki, 0,50 s/ç oranında hazırlanan KYH karışımlarında %7 N-ST ikamesi kullanıldığında kontrole göre porozitede sağlanan azalma %12,3 iken, M-ST ikame edildiğinde porozitede %8,6 azalma sağlanmıştır (Şekil 6). N-ST'nin çok daha yüksek yüzey alanı nedeniyle daha yüksek puzolanik özelliği ve gözenek doldurma kabiliyeti, 7N-ST'de neden oldukça düşük gözenekliliğe sahip daha yoğun bir mikroyapı ve dolayısıyla diğer KYH'lerden nispeten daha yüksek mekanik performans gözlemlendiğini açıklamaktadır (Du vd. 2014, Nili ve Ehsani 2015, Gesoglu vd. 2016, Güneyisi vd. 2016, Li vd. 2017a, Omran vd. 2017, Öz 2017, Hani vd. 2018, Kara ve Durmuş 2019, Garg vd. 2021, Fattouh vd. 2023, Saraç vd. 2023).

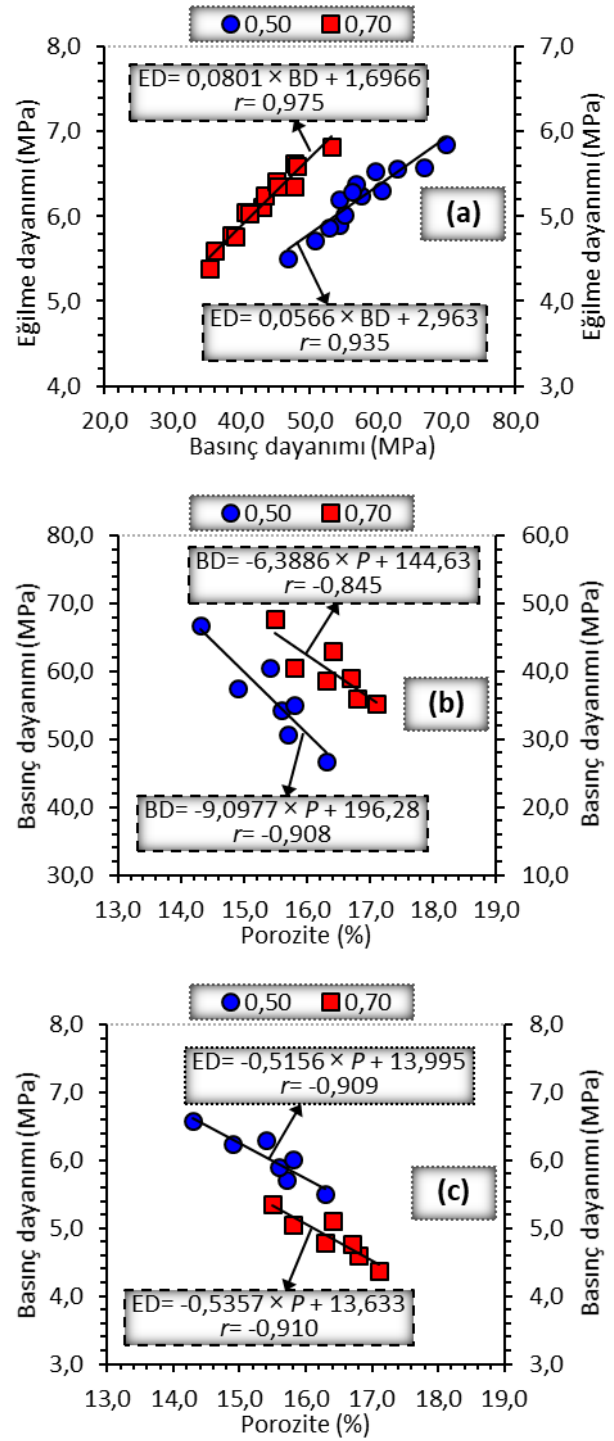
3.6. İstatistiksel analiz sonuçları

KYH numuneleri üzerinde gerçekleştirilen testlerden edinilen bulguların birbirleri arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için hazırlanan ED-BD, P-BD ve P-ED grafikleri Şekil 7'de verilmiştir. Ayrıca, ED-BD, P-BD ve P-ED ilişkilerinin incelendiği grafiklerin (Şekil 7a-c) korelasyon katsayıları (r) ve eşitlikleri Çizelge 3'te özetlenmiştir. Bulgular (ED-BD, P-BD ve P-ED) arasındaki ilişkiyi doğrusal (lineer) ilişki metodunun oldukça iyi bir şekilde yansıttığı grafikler incelendiğinde, s/ç oranından bağımsız olarak ED-BD arasında pozitif yönlü oldukça güçlü bir korelasyon ($r=0,935$; 0,50 s/ç ve $r=0,975$; 0,70 s/ç) olduğu belirlenmiştir (Şekil 7a). Bir başka deyişle, KYH numunelerinin tüm karışım özelliklerinde ve kür sürelerinde basınç dayanımı arttıkça eğilme dayanımları artmıştır. Bu çalışmada elde edilen istatistiksel bulgularla

uyumlu olarak, ultra yüksek performanslı beton numunelerinin BD-ED arasındaki ilişkiyi araştıran Amin vd. (2022) iki dayanım parametresi arasında oldukça güçlü ($R^2 = 0,966$) doğrusal bir korelasyon olduğunu bildirmiştir. Başka bir çalışmada, ayrı ayrı ham ve genleştirilmiş vermikülit içeren KYH numunelerinin BD ve ED sonuçları arasında sırasıyla 0,82 ve 0,78 korelasyon katsayılarına sahip güçlü ilişkiler tespit edilmiştir (Benli vd. 2020). Buna karşın, P 'nin BD (Şekil 7b) ve ED (Şekil 7c) ile olan ilişkisinin oldukça yüksek korelasyon katsayılarına sahip negatif yönlü olduğu ortaya çıkmıştır. Bu durum, numunelerin porozite değerlerinin azalmasıyla paralel olarak BD ve ED değerlerinin arttığını göstermektedir. P -BD ilişkisine ait korelasyon katsayıları (r) sırasıyla -0,908 ($s/\zeta = 0,50$) ve -0,845 ($s/\zeta = 0,70$) olarak belirlenirken, P -ED arasındaki r -değerleri 0,50 ve 0,70 s/ζ oranları için sırasıyla -0,909 ve 0,910 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3). P -BD ve P -ED arasındaki ilişkilere ait korelasyon katsayılarının eksi (-) çıkmasının sadece veriler arasındaki ilişkilerin yönünü (negatif) ifade ettiği bilinmelidir.

Şekil 7a-c ve Çizelge 3'te sunulduğu üzere, KYH numuneleri üzerinde uygulanan BD, ED ve P -testleri sonucunda ED-BD, P -BD ve P -ED ilişki modellerine ait korelasyon katsayılarının (r) oldukça yüksek çıkması bulgular arasındaki ilişki düzeyinin güvenilirliğini (önemli/uyumlu olup olmadığını) tam olarak yansıtmayabilir. Bundan dolayı, ED-BD, P -BD ve P -ED verileri arasındaki ilişkilere ait r -değerlerinin ve eşitliklerin/denklemelerin ($y = ax \pm b$) anlamlı (önemli) olup olmadığını tespit etmek için Microsoft Excel programı kullanılarak regresyon analizleri (t - ve F -testi) uygulanmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3'te açıklanmıştır.

%95 güven aralığında ($\alpha < 0,05$) hipotezler kurularak ($H_0 =$ Korelasyon anlamsızdır, $H_1 =$ Korelasyon anlamlıdır) gerçekleştirilen t -testleri sonrası bulunan t_{Hesap} değerleri incelendiğinde s/ζ oranından bağımsız 13 serbestlik derecesine sahip BD-ED değerleri arasındaki ilişkinin t_{Hesap} değerleri 9,104 ve 15,098 olarak bulunmuştur. Bu değerler t_{Tablo} ($\pm 1,77$) değerinden büyük olduğu için H_1 hipotezi (korelasyon anlamlıdır) kabul edilir.



Şekil 7. Bulgulara (ED-BD; a, P -BD; b ve P -ED; c) ait ilişki modelleri

Çizelge 3. t - ve F -testi sonuçları

Eşitlik No	Korelasyon Katsayısı (r)	Serbestlik Derecesi (S_d)	t_{Hesap}	t_{Tablo}	F_{Hesap}	F_{Tablo}
BD-ED (0,50)	0,935	13	9,104	$\pm 1,77$	82,888	2,58
BD-ED (0,70)	0,975		15,098		227,961	
P -BD (0,50)	(-)0,845	6	(-)4,849	$\pm 1,94$	23,514	4,28
P -BD (0,70)	(-)0,908		(-)3,528		12,445	
P -ED (0,50)	(-)0,909		(-)4,863		23,652	
P -ED (0,70)	(-)0,910		(-)4,916		24,166	

Porozitenin mekanik performanslarla olan ilişkilerine (P -BD ve P -ED) ait t -testlerinin sonuçlarına bakıldığında ise, hesaplanan t -değerleri S_d ve güven aralığına (%95) bağlı olarak tablodan belirlenen değerden ($S_d=6$ için $t_{Tablo}=\pm 1,94$) daha büyük olduğu için tüm karışım özelliklerinde elde edilen P -BD ve P -ED bulguları arasındaki ilişkilerin korelasyonları anlamlı/uyumlu çıkmıştır. Ayrıca, bazı t_{Hesap} değerlerinin eksi (-) çıkması ilişkinin negatif yönlü olduğunun göstergesidir (Çizelge 3). Şekil 7a-c'de gösterilen eşitliklerin anlamlı olup olmadığını belirlemek için %95 güven aralığında hipotezler (H_0 = Eşitlik anlamsızdır, H_1 = Eşitlik anlamlıdır) kurulmuştur. Ardından yapılan F -testi sonuçları değerlendirildiğinde, BD-ED bulgularına ait F_{Hesap} değerleri 82,888 ve 227,961 olarak belirlenirken, P -BD ve P -ED bulgularına ait eşitliklerin 12-445-24,166 arasında değişen F_{Hesap} değerlerine sahip olduğu ortaya konmuştur (Çizelge 3). Tüm ilişki grafiklerine ait eşitliklerin F_{Hesap} ve F_{Tablo} değerleri Çizelge 3'ten karşılaştırıldığında, daha büyük F_{Hesap} değerleri ($F_{Hesap}>F_{Tablo}$) elde edildiği için eşitliklerin güvenilir/anlamlı olduğu ortaya çıkmıştır.

4. Sonuçlar

Bu deneysel çalışmada, B-PÇ'ye kısmi ikame olarak M-ST ve N-ST'nin ağırlıkça %2-4-7 oranlarında kullanımının 0,50 ve 0,70 s/ç oranlarına sahip KYH'lerin işlenebilirlik (YÇ ve V-H), mekanik (BD ve ED), durabilite (D-Ç) ve porozite (P) özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen bulguların birbiri ile olan ilişkileri (ED-BD, P -BD ve P -ED) istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Bu deneysel çalışmadan elde edilen bulgulara dayanarak, bazı dikkate değer sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- © Tüm karışım özelliklerinde M-ST ve N-ST'nin KYH karışımları içerisinde %2-7 oranlarında ikame edilmesi karışımlarının işlenebilirlik performanslarını nispeten azalttığı sonuçlarıyla birlikte tüm KYH karışımlarının YÇ ve V-H değerlerinin EFNARC (2005) tarafından belirlenen alt-üst sınır değerler içerisinde kaldığı tespit edilmiştir.
- © M-ST ikameli numuneler, tüm s/ç oranları, ST ikame dozajları ve kür sürelerinde, kontrol numunelerine kıyasla sırasıyla %2,2-23,0 ve %4,0-15,3 arasında değişen oranlarda daha yüksek basınç ve eğilme dayanımı üretirken, aynı koşullardaki N-ST ikameli KYH'lerin BD ve ED performanslarında sırasıyla %42,8 ve %22,4'e kadar artış kaydedilmiştir. Ayrıca, N-ST'nin M-ST ve B-PÇ'ye nazaran çok daha fazla ince boyutlu tane içermesi ve böylece daha yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı oldukça yüksek puzolanik karakter ve gözenek doldurma kabiliyeti sergilemesi

mekanik özelliklerdeki (BD ve ED) gelişim konusunda N-ST'li numunelere (özellikle 7N-ST) belirgin bir üstünlük sağlamıştır.

- © Kontrol KYH'lerin basınç ve eğilme dayanımlarında 54 döngülük D-Ç testi kaynaklı olarak sırasıyla %29,9 ve %31,2 oranlarında dayanım kaybı meydana gelirken, KYH karışımlarında B-PÇ yerine ikame edilen ST oranının (%2'den %7'ye) artırılması D-Ç testinin sebep olduğu dayanım kayıplarını ST tane boyutu ve s/ç oranından bağımsız olarak %3,7 (BD) ve %5,3'e (ED) kadar sınırlandırmıştır. Donma-çözülme kaynaklı basınç ve eğilme dayanımındaki kayıplara karşı reaksiyon gösterme konusunda 7N-ST'nin diğer KYH karışımlarından belirgin bir biçimde ayrıştığı gözlemlenmiştir.
- © 28 günlük KYH numuneleri üzerinde gerçekleştirilen porozite testi bulguları, karışım içerisinde ST ikamesinin numunelerin P -değerlerini kontrol numunelerine göre azalttığı (0,5 ve 0,7 s/ç için sırasıyla %14,3-15,8<%16,3 ve %15,5-16,8<%17,1), P -değerlerinde tespit edilen düşüş miktarlarında ise M-ST'ye nazaran puzolanik özelliği ve boşluk doldurma kabiliyetinin belirgin biçimde yüksek olması neticesinde N-ST ikameli numunelerin M-ST'li numunelere kıyasla daha yüksek performans sergilediği belirlenmiştir.
- © ED-BD, P -BD ve P -ED verileri arasındaki ilişki modellerinin istatistiksel analiz sonuçları s/ç oranından bağımsız olarak bulgular arasında oldukça yüksek korelasyon (r) katsayılarına sahip doğrusal bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, ilişki modellerine ait korelasyon katsayıları ve eşitliklerin anlamlı/güvenilir/uyumlu olup olmadıklarının tespiti için gerçekleştirilen t - ve F -testleri sonucunda KYH'lere ait tüm r -değerleri ve eşitliklerin güvenilir ilişki düzeylerine sahip olduğu anlaşılmıştır.

Etik Standartlar Bildirgesi/ Declaration of Ethical Standards

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı/Credit Authorship Contribution Statement

Yazar 1: Araştırma, Deneysel tasarım, Yazma-örjinal taslak, Analiz ve yorumlama, İnceleme ve düzenleme, Görselleştirme, Kaynaklar.

Çıkar Çatışması Beyanı/Declaration of Competing Interest

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği/Data Availability

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar/References

- Açıkgöç, M., Karataş, M. ve Ulucan, Z.Ç., 2013. Elazığ yöresine ait atık tuğla ve kireç taşı tozunun kendiliğinden yerleşen harcın mühendislik özelliklerine etkisi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **19(6)**, 249-255. <https://doi.org/10.5505/pajes.2013.24633>
- Almohammad-Albakkar, M. and Behfarnia, K., 2021. Effects of the combined usage of micro and nano-silica on the drying shrinkage and compressive strength of the self-compacting concrete. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, **10(2)**, 92-110. <https://doi.org/10.1080/21650373.2020.1755382>
- Al-Oran, A.A.A., Safiee, N.A. and Nasir, N.A.M., 2022. Fresh and hardened properties of self-compacting concrete using metakaolin and GGBS as cement replacement. *Journal of Environmental and Civil Engineering*, **26**, 379-392. <https://doi.org/10.1080/19648189.2019.1663268>
- Altuncı, Y.T. ve Öcal, C., 2022. Yer fıstığı kabuğu külünün SIFCON'un bazı mühendislik özelliklerine etkisi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, **10(3)**, 869-877. <https://doi.org/10.21923/jesd.888538>
- Amin, M., Zeyad, A.M., Tayeh, B.A. and Agwa, I.S., 2022. Effect of ferrosilicon and silica fume on mechanical, durability, and microstructure characteristics of ultra high-performance concrete. *Construction and Building Materials*, **320**, 126233. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126233>
- ASTM C109-16, 2016. Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars. *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA.
- ASTM C305-20, 2020. Standard practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic consistency. *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA.
- ASTM C348-21, 2021. Standard test method for flexural strength of hydraulic-cement mortars. *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA.
- ASTM C642-13, 2022. Standard test method for density, absorption, and voids in hardened concrete. *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA.
- ASTM C666M, 2015. Standard test method for resistance of concrete to rapid freezing and thawing. *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA.
- Benli, A., Karataş, M. and Bakir, Y., 2017. An experimental study of different curing regimes on the mechanical properties and sorptivity of self-compacting mortars with fly ash and silica fume. *Construction and Building Materials*, **144**, 552-562. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.228>
- Benli, A., 2019. Mechanical and durability properties of self-compacting mortars containing binary and ternary mixes of fly ash and silica fume. *Structural Concrete*, **20(3)**, 1096-1108. <https://doi.org/10.1002/suco.201800302>
- Benli, A. ve Karataş, M., 2019. Uçucu kül ve silis dumanı ikameli üçlü karışımlardan üretilen kendiliğinden yerleşen harçların durabilite ve dayanım özellikleri. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **10(1)**, 335-345. <https://doi.org/10.24012/dumf.474074>
- Benli, A., Karatas, M. and Toprak, H.A., 2020. Mechanical characteristics of self-compacting mortars with raw and expanded vermiculite as partial cement replacement at elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, **239**, 117895. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117895>
- Bernal, J., Reyes, E., Massana, J., León, N. and Sánchez, E., 2018. Fresh and mechanical behavior of a self-compacting concrete with additions of nano-silica, silica fume and ternary mixtures. *Construction and Building Materials*, **160**, 196-210. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.048>
- Bhagat, N.K. and Gahir, J.S., 2018. Effect of micro-silica and nano-silica on mechanical properties of concrete. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, **9**, 1-7.
- Çakır, Ö. And Aköz, F., 2008. Effect of curing conditions on the mortars with and without GGBFS. *Construction and Building Materials*, **22(3)**, 308-314. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.08.013>
- Du, H., Du, S. and Liu, X., 2014. Durability performances of concrete with nano-silica. *Construction and Building Materials*, **73**, 705-712. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.014>
- Du, H. and Tan, K.H., 2017. Properties of high volume glass powder concrete. *Cement and Concrete Composites*, **75**, 22-29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.10.010>
- EFNARC, 2005. Specification and guidelines for self-compacting concrete. The European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems (EFNARC).
- Etlı, S., Yılmaz, T. and Hansu, O., 2024. Effect of White-Portland cement containing micro and nano silica on the mechanical and freeze-thaw properties of self compacting mortars. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, **50**, 101614. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2023.101614>

- Faheem, A., Rizwan, S.A., Bier, T.A., 2021. Properties of self-compacting mortars using blends of limestone powder, fly ash, and zeolite powder. *Construction and Building Materials*, **286**, 122788. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122788>
- Fattouh, M.S., Tayeh, B.A., Agwa, I.S. and Elsayed, E.K., 2023. Improvement in the flexural behaviour of road pavement slab concrete containing steel fibre and silica fume. *Case Studies in Construction Materials*, **18**, e01720. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01720>
- Felekoğlu, B., Tosun, K., Baradan, B., Altun, A. and Uyulgan, B., 2006. The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars. *Cement and Concrete Research*, **36(9)**, 1719-1726. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.04.002>
- Galaa, A.M., Thompson, B.D., Grabinsky, M.W. and Bawden, W.F., 2011. Characterizing stiffness development in hydrating mine backfill using ultrasonic wave measurements. *Canadian Geotechnical Journal*, **48(8)**, 1174-1187. <https://doi.org/10.1139/t11-026>
- Garg, R., Garg, R., Bansal, M. and Aggarwal, Y., 2021. Experimental study on strength and microstructure of mortar in presence of micro and nano-silica. *Materials Today: Proceedings*, **43**, 769-777. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.167>
- Garg, R., Garg, R., Eddy, N.O., Khan, M.A., Khan, A.H., Alomayri, T. and Berwal, P., 2023. Mechanical strength and durability analysis of mortars prepared with fly ash and nano-metakaolin. *Case Studies in Construction Materials*, **18**, e01796. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01796>
- Gesoglu, M., Güneyisi, E., Asaad, D.S. and Muhyaddin, G.F., 2016. Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. *Construction and Building Materials*, **102**, 706-713. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.020>
- Gupta, N., Siddique, R. and Belarbi, R., 2021. Sustainable and greener self-compacting concrete incorporating industrial by-products: a review. *Journal of Cleaner Production*, **284**, 124803. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124803>
- Güneyisi, E., Gesoğlu, M. and Özbay, E., 2009. Effects of marble powder and slag on the properties of self compacting mortars. *Materials and Structures*, **42(6)**, 813-826. <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9426-2>
- Güneyisi, E., Gesoglu, M., Al-Goody, A. and İpek, S., 2015. Fresh and rheological behavior of nano-silica and fly ash blended self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, **95**, 29-44. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.142>
- Güneyisi, E., Gesoglu, M., Azez, O.A. and Öz, H.Ö., 2016. Effect of nano silica on the workability of self-compacting concretes having untreated and surface treated lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, **115**, 371-380. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.055>
- Hani, N., Nawawy, O., Ragab, K.S. and Kohail, M., 2018. The effect of different water/binder ratio and nano-silica dosage on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, **165**, 504-513. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.045>
- Jiao, Z., Li, X. and Yu, Q., 2021. Effect of curing conditions on freeze-thaw resistance of geopolymer mortars containing various calcium resources. *Construction and Building Materials*, **313**, 125507. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125507>
- Kara, İ.B. and Durmuş, Ö.F., 2019. Effect of nano silica on cement mortars containing micro silica. *Concrete Research Letters*, **10(2)**, 42-49. <https://doi.org/10.20528/cjcr.l.2019.02.003>
- Karataş, M., Benli, A. and Ergin, A., 2017. Influence of ground pumice powder on the mechanical properties and durability of self-compacting mortars. *Construction and Building Materials*, **150**, 467-479. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.220>
- Karatas, M., Benli, A. and Arslan, F., 2020. The effects of kaolin and calcined kaolin on the durability and mechanical properties of self-compacting mortars subjected to high temperatures. *Construction and Building Materials*, **265**, 120300. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120300>
- Koksal, F., Yıldırım, M.S., Benli, A. and Gencil, O., 2021. Hybrid effect of micro-steel and basalt fibers on physico-mechanical properties and durability of mortars with silica fume. *Case Studies in Construction Materials*, **15**, e00649. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00649>
- Li, H., Xiao, H.G., Yuan, J. and Ou, J., 2004. Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites Part B: Engineering*, **35(2)**, 185-189. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00052-0)
- Li, L.G., Huang, Z.H., Zhu, J., Kwan, A.K.H. and Chen, H.Y., 2017a. Synergistic effects of micro-silica and nano-silica on strength and microstructure of mortar. *Construction and Building Materials*, **140**, 229-238. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.115>
- Li, L.G., Zhu, J., Huang, Z.H., Kwan, A.K.H. and Li, L.J., 2017b. Combined effects of micro-silica and nano-silica on durability of mortar. *Construction and Building Materials*, **157**, 337-347. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.105>

- Mohseni, E., Miyandehi, B.M., Yang, J. and Yazdi, M.A., 2015. Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Construction and Building Materials*, **84**, 331-340.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>
- Nandhini, K. and Ponmalar, V., 2021. Effect of blending micro and nano silica on the mechanical and durability properties of self-compacting concrete. *Silicon*, **13(3)**, 687-695.
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00475-5>
- Naniz, O.A. and Mazloom, M., 2018. Effects of colloidal nano-silica on fresh and hardened properties of self-compacting lightweight concrete. *Journal of Building Engineering*, **20**, 400-410.
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.08.014>
- Nasr, D., Behforouz, B., Borujeni, P.R., Borujeni, S.A. and Zehtab, B., 2019. Effect of nano-silica on mechanical properties and durability of self-compacting mortar containing natural zeolite: Experimental investigations and artificial neural network modeling. *Construction and Building Materials*, **229**, 116888.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116888>
- Nili, M. and Ehsani, A., 2015. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. *Materials & Design*, **75**, 174-183.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.024>
- Omran, A.F., Etienne, D., Harbec, D. and Tagnit-Hamou, A., 2017. Long-term performance of glass-powder concrete in large-scale field applications. *Construction and Building Materials*, **135**, 43-58.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.218>
- Öz, H.Ö., 2017. Atık cam tozu ve yüksek fırın cürufunun içeren kendiliğinden yerleşen harçların taze, mekanik ve durabilite özellikleri. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **20(4)**, 9-22.
<https://doi.org/10.17780/ksujes.356752>
- Quercia, G., Spiesz, P., Hüsken, G. and Brouwers, H.J.H., 2014. SCC modification by use of amorphous nano-silica. *Cement and Concrete Composites*, **45**, 69-81.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.001>
- Saraç, S., Karatas, M. and Benli, A., 2023. The effect of dunite powder and silica fume on the viscosity, physico-mechanical properties and sulphate resistance of self-compacting mortars. *Construction and Building Materials*, **375**, 130970.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130970>
- Schwarz, N., Cam, H. and Neithalath, N., 2008. Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash. *Cement and Concrete composites*, **30(6)**, 486-496.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.02.001>
- Seifan, M., Mendoza, S. and Berenjian, A., 2020. Mechanical properties and durability performance of fly ash based mortar containing nano-and micro-silica additives. *Construction and Building Materials*, **252**, 119121.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119121>
- Senff, L., Hotza, D., Repette, W.L., Ferreira, V.M. and Labrincha, J.A., 2010. Effect of nanosilica and microsilica on microstructure and hardened properties of cement pastes and mortars. *Advances in Applied Ceramics*, **109(2)**, 104-110.
<https://doi.org/10.1179/174367509X12502621261659>
- Sun, M., Bennett, T. and Visintin, P., 2022. Plastic and early-age shrinkage of ultra-high performance concrete (UHPC): Experimental study of the effect of water to binder ratios, silica fume dosages under controlled curing conditions. *Case Studies in Construction Materials*, **16**, e00948.
<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00948>
- Şahmaran, M., Christianto, H.A. and Yaman, İ.Ö., 2006. The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars. *Cement and concrete composites*, **28(5)**, 432-440.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.12.003>
- Türk, E., Karataş, M. and Dener, M., 2022. Rheological, mechanical and durability properties of self-compacting mortars containing basalt powder and silica fume. *Construction and Building Materials*, **356**, 129229.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129229>
- Tüysüz, N. ve Yaylalı-Abanuz, G., 2012. Jeostatistik; Kavramlar ve Bilgisayarlı Uygulamalar, KTÜ Matbaası, 382 s.
- Uygunoğlu, T., Topçu, İ.B., Şimşek, B. ve Çınar, E., 2018. Kendiliğinden yerleşen harçların elektriksel öz direnci üzerine mineral katkıların etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **22(2)**, 986-992.
<https://doi.org/10.19113/sdufbed.46877>
- Uygunoğlu, T., Güneş, İ., Ersoy, B. ve Evcin, A., 2017. Kendiliğinden yerleşen polimerik harçlarda mineral katkının reolojik özelliklere etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **32(4)**, 1365-1378.
<https://doi.org/10.17341/gazimmfd.369858>
- Wang, W., Wang, S., Yao, D., Wang, X., Yu, X. and Zhang, Y., 2020. Fabrication of all-dimensional superhydrophobic mortar with enhanced waterproof ability and freeze-thaw resistance. *Construction and Building Materials*, **238**, 117626.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117626>

Zhang, P. and Li, Q.F., 2013. Effect of silica fume on durability of concrete composites containing fly ash. *Science and Engineering of Composite Materials*, **20(1)**, 57-65.
<https://doi.org/10.1515/secm-2012-0081>

Türkiye’de Sık Kullanılan Farklı Bitümlü Bağlayıcıların Yaşlanmaya Bağlı Reolojik ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 03.04.2024

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Investigation of the Rheological and Morphological Properties of Different Bituminous Binders Commonly Used in Türkiye Due to Aging

Abdulgazi GEDİK * 

Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bitümlü bağlayıcıların zamanla yaşlanmasına bağlı olarak asfalt karışımlar elastikyetini kaybederek daha gevrek bir yapıya dönüşebilmektedir. Dolayısıyla esnek kaplamalı yollarda birtakım bozulmalar, deformasyonlar ve çatlamlar meydana gelmektedir ki bu durum asfalt yolların planlanan hizmet ömrünü önemli ölçüde kısaltmaktadır. Bu nedenle yaşlanmanın bitümün viskoelastik davranışını nasıl etkilediğini anlamak ve yaşlanmayı engelleyecek ve/veya geciktirecek önlemler ve çeşitli ajanlar geliştirmek karayolu mühendisliğinde büyük önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında yaşlanmanın Türkiye’de bitümlü karışımlarda sıkça kullanılan dört farklı penetrasyon dereceli bağlayıcının (B50/70, B70/100, B100/150 ve B160/220) reolojik ve mikro yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Laboratuvar ortamında kısa ve uzun vadede yaşlandırılan bitüm numuneleri yeni nesil performans deneyleri (dönel viskozimetre, dinamik kesme reometresi ve kırış eğilme reometresi) ile test edilmiştir ve mikro yapıları yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu altında incelenmiştir. Sonuç olarak yaşlanmaya rağmen B50/70 bağlayıcısının tekerlek izi deformasyonuna karşı direncini; B160/220 bağlayıcısının ise düşük sıcaklıklarda meydana gelebilecek termal çatlaklara karşı dayanımını muhafaza edebileceği görülmüştür.

Abstract

As bituminous binders age over time, asphalt mixtures may lose their elasticity and become more brittle. Therefore, some deteriorations, deformations and cracks occur on flexible paved roads, which significantly shorten the planned service life of the asphalt roads. Therefore, understanding how aging affects the viscoelastic behavior of bitumen and developing measures and various agents to prevent and/or delay aging is of great importance in highway engineering. Within the scope of this study, the effects of aging on the rheological and microstructure of four different penetration degree binders (B50/70, B70/100, B100/150 and B160/220), which are frequently used in bituminous mixtures in Türkiye, were investigated. Bitumen samples aged in the laboratory environment in the short and long term were tested with new generation performance experiments (rotational viscometer, dynamic shear rheometer and beam bending rheometer) and their microstructures were examined under a high-resolution electron microscope. According to test results, it has been observed that despite aging, B50/70 can maintain its resistance against rutting deformation and B160/220 keeps its resistance to low temperature cracks.

Anahtar Kelimeler Bitümlü bağlayıcı; Yaşlanma; Reoloji; Morfoloji.

Keywords Bituminous binder; Aging; Rheology; Morphology.

1. Giriş

Asfalt betonundaki agregaları bir arada tutmak için kullanılan bitümlü bağlayıcılar; viskoelastik davranışları nedeniyle esnek yol kaplamalarının performansı ve hizmet ömrü üzerinde belirleyici bir role sahiptir (Zhang vd. 2011, Hosseinnezhad vd. 2019, Karahancer vd. 2020). Asfalt karışımlarda su geçirmez bir bariyer niteliğindeki bağlayıcı; yolun servis süresi boyunca trafik yüklerine ilaveten soğuk ve sıcak havalarda, don, güneş ışınları, yağmur ve kar yağışları ve rüzgâr gibi çeşitli çevresel faktörlere de sürekli maruz kalmaktadır (Gómez vd. 2013,

Tang vd. 2018, Feng vd. 2013). Bu etkenler bitümlü bağlayıcıların farklı ölçeklerde yaşlanmasına ve dolayısıyla asfalt yolun üst yapısında birtakım bozulmalara, çatlamalara, deformasyonlara ve ondülasyonlara neden olmaktadır (Mirwald vd. 2022, López-Montero vd. 2018).

Oldukça karışık bir mekanizması olan yaşlanma; asfalt yol kaplamasının maruz kaldığı çevresel faktörlerin tipi, süresi ve şiddetine bağlı olduğu kadar bitümün cinsi, kimyasal yapısı, moleküler bileşenlerinin cinsi, ağırlığı ve polaritesi gibi bağlayıcı ile ilgili birçok parametreye de bağlıdır (Fernández-Gómez vd. 2014, Androjić 2016). Onun

üzerinde farklı mekanizma bitüm yaşlanmasına neden olmakla birlikte bunlar arasında en önemlileri oksidasyon, buharlaşma ve yapısal sertleşme olarak belirtilmiştir (Omar vd. 2021, Airey 2003, Polo-Mendoza vd. 2022). İrreversibl bir mekanizma olan oksidasyon; havadaki oksijen ile bağlayıcının bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyon nedeniyle oluşmaktadır. Oksidasyona maruz kalan bitümün karbon-karbon zincirleri kırılarak oksijenle birleşmektedir ki bu durum bağlayıcının kimyasal bileşenlerini ve doymuş, aromatik, reçine ve asfaltten bileşenlerinin fraksiyonunu değiştirmektedir (Das vd. 2014). Daha spesifik olarak; oksitlenmeyle birlikte reçine ve aromatiklerin önemli bir kısmı asfaltene dönüşmektedir. Moleküler yapısı itibariyle daha hafif olan reçine ve aromatiklerin oranının azalması ve daha fazla moleküler ağırlığı olan asfaltten oranının artması bağlayıcının gevrekleşmesine ve vizkozitesinin artmasına kohezyonunun ise azalmasına neden olmaktadır (Wang vd. 2012). Oksidasyon kaynaklı yaşlanma hızı; sıcaklık, zaman, asfalttaki agregaların üzerindeki bitüm filminin kalınlığı ve kullanılan bitümün yapısına ve bileşenlerinin fraksiyonuna bağlıdır (Shui 1998).

Her ne kadar oksidasyona nazaran daha düşük seviyelerde gerçekleşse de evaporasyon; yani bağlayıcının uçucu nitelikteki bileşenlerinin buharlaşması bitümün yaşlanmasını önemli ölçüde etkileyen ve geri dönüşümü olmayan bir başka mekanizmadır (Zupanick ve Baseline 1997). Göreceli olarak daha hafif moleküler yapıdaki doymuş ve aromatik bitüm bileşenleri; özellikle yüksek sıcaklıktaki asfalt üretimi, üretilen asfaltın işyerinde serilmesi ve sıkıştırılması esnasında buharlaşmaktadır (Bocci vd. 2020). Yapılan bir çalışma asfalt plentindeki üretim sıcaklığının sadece 10°C arttırılmasının uçucu madde kaybını iki katına kadar arttırabileceğini göstermiştir (Hunter vd. 2015). Kısa periyotta gerçekleşen evaporasyon nedeniyle yaşlanan asfalt bağlayıcısı daha sert, daha viskoz ve daha gevrek hale gelmektedir.

Yapısal sertleşme, asfalttenlerdeki lineer alkanların varlığından dolayı bitüm moleküllerinin yeniden yapılanması ve maltenlerde balmumu bileşiklerinin oluşmasıyla ilişkilidir (Tauste vd. 2018). Sterik sertleşme olarak da bilinen yapısal sertleşme ortam sıcaklığında gerçekleşir ancak fiziksel sertleşmeye nazaran üç katı daha fazla sürede oluşur (Frolov vd. 2016). Yapısal sertleşmenin ilk fazı asfalt bağlayıcısının camsı geçiş sıcaklığının (-35/-15°C) altındaki sıcaklıklarda 1-2 gün içinde meydana gelirken, ikinci fazı ortam sıcaklığında günler, hatta haftalar boyunca gerçekleşmektedir. Yaşlanmada önemli bir etkiye sahip olan yapısal sertleşme; bağlayıcının ısıtılması veya mekanik olarak

işlenmesi ile kaybolduğundan reverzibl bir mekanizmadır (Gómez vd. 2013). Tikotropi, sineresis ve separasyon gibi ikincil mekanizmalar asfalt bağlayıcısının kısa ve uzun periyotta yaşlanmasına neden olan diğer mekanizmalar olarak bilinmektedir.

Bu çalışma kapsamında; Türkiye’nin farklı bölgelerindeki karayolu üstyapılarındaki bitümlü sıcak karışımlarda (BSK) ve sathî kaplamalarda en sık kullanılan dört farklı bitüm sınıfının yaşlanmaya bağlı reolojik davranışlarının ve morfolojik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Penetrasyon derecelerine göre sınıflandırılan B50/70, B70/100, B100/150 ve B160/220 bağlayıcıların orijinal haline, kısa periyotta yaşlandırılmış haline (dönen ince film etüv deneyi ile) ve uzun periyotta yaşlandırılmış haline (basıncılı yaşlandırma kabı deneyi ile) çeşitli SUPERPAVE performans deneyleri (dönel viskozimetre, dinamik kesme reometresi ve kiriş eğilme reometresi) uygulanmıştır ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Ayrıca her bir bitüm sınıfının orijinal, kısa periyotta yaşlanmış ve uzun periyotta yaşlanmış numunelerine ait mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu altında incelenmiştir ve elde edilen mikrografikler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

2. Malzeme ve Deneyler

Bu çalışmada Türkiye’deki farklı iki TÜPRAŞ rafinerisinden (İzmit ve Batman) temin edilen B50/70, B70/100, B100/150 ve B160/220 olmak üzere 4 farklı penetrasyon dereceli bitüm kullanılmıştır. Herhangi bir modifiye ajan içermeyen saf ve yaşlanmamış bu bağlayıcılara ait teknik özellikler aşağıda Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan bitümlerin özellikleri.

Bağlayıcı	Rafineri	Pen. (d-mm)	Yum. Noktası (°C)	Yoğunluk (ton/m ³)
B50/70	İzmit	53.00	51.46	1.02
B70/100	İzmit	75.30	47.85	1.01
B100/150	İzmit	116.40	45.59	1.01
B160/220	Batman	186.40	42.22	1.02

Bitümlü bağlayıcılardaki yaşlanma; kısa periyottaki yaşlanma ve uzun periyottaki yaşlanma olmak üzere iki temel fazda oluşmaktadır. Bir başka deyişle; bitüm rafinelere petrolden damıtılarak elde edildiği ilk günden itibaren kullanıldığı yerdeki servis ömrünün son anına kadar çeşitli hızlarda yaşlanmaktadır. Asfalt karışımlarda kullanılacak bağlayıcı için kısa periyottaki yaşlanma; bitümün depolanması, taşınabilmesi ve işlenebilmesi için ısıtılması, bitümlü sıcak karışım üretimi için yüksek sıcaklıkta agrega ile birlikte kullanılması, plentte üretilen asfalt malzemenin kullanılacağı yere kadar taşınması ve serilip sıkıştırılması esnasında oluşmaktadır. Uzun

periyottaki yaşlanma ise; servise açılmış bir yolun asfalt kaplamasındaki bitümün gerek taşıt yüklerine gerekse çeşitli çevresel faktörlere maruz kalmasıyla oluşmaktadır.

Geçmişten günümüze dek birçok bilim insanının ve çeşitli kurumların üzerinde çalıştığı, modellemeye çalıştığı ve deneysel olarak simüle etmek istediği bitüm yaşlanması ile ilgili çok farklı laboratuvar testleri bulunmaktadır. İnce film etüv deneyi (TFOT), dönen ince film etüv deneyi (RTFOT), nitrojen dönen ince film etüv deneyi (NRTFOT), modifiye rotavapor yaşlandırma deneyi (MRAT), Alman dönel şişe testi (GRFT) ve modifiye Alman dönel şişe testi (MGRFT) kısa periyottaki bitüm yaşlanmasını laboratuvar ortamında simüle etmek için kullanılan testlerdir. Uzun periyottaki bitüm yaşlanması ise laboratuvarında; basınçlı yaşlandırma kabı deneyi (PAV), yüksek basınçlı yaşlandırma deneyi (H-PAT), basınçlı oksidasyon kabı (POV) ve dönel silindir yaşlandırma deneyi (RCAT) ile yapılmaktadır. Bitümlü bağlayıcıyı koloit kıvamdan jelimsi kıvama getirerek koloidal stabilite indeksini azaltan ultraviyole (UV) yaşlandırma testi ise bir başka uzun dönem yaşlandırma testidir (He *vd.* 2019, Peng *vd.* 2015, Eberhardsteiner *vd.* 2015). Bu araştırma kapsamındaki taze bitümlerin kısa periyottaki yaşlanması RTFOT ile sağlanmıştır. Bu test, TS EN 12607-1 standartları gereğince, 35'er gram bağlayıcı içeren 8 tane deney şişesinin 15±0.2 devir/dak hızla döndürülerek 85 dakika süre boyunca 163°C sıcaklıkta ısıtılmasıyla uygulanmıştır (TS EN 12607-1 2015). Uzun periyottaki yaşlanma ise RTFOT kalıntılarında PAV uygulanması ile sağlanmıştır. Bu test, TS EN 14769 standartları gereğince, 50'şer gram 10 tane 3.2 mm film kalınlığındaki RTFOT kalıntılarında 100°C sıcaklıkta 20 saat 2.1 MPa basınç uygulanarak yapılmıştır (TS EN 14769 2012).

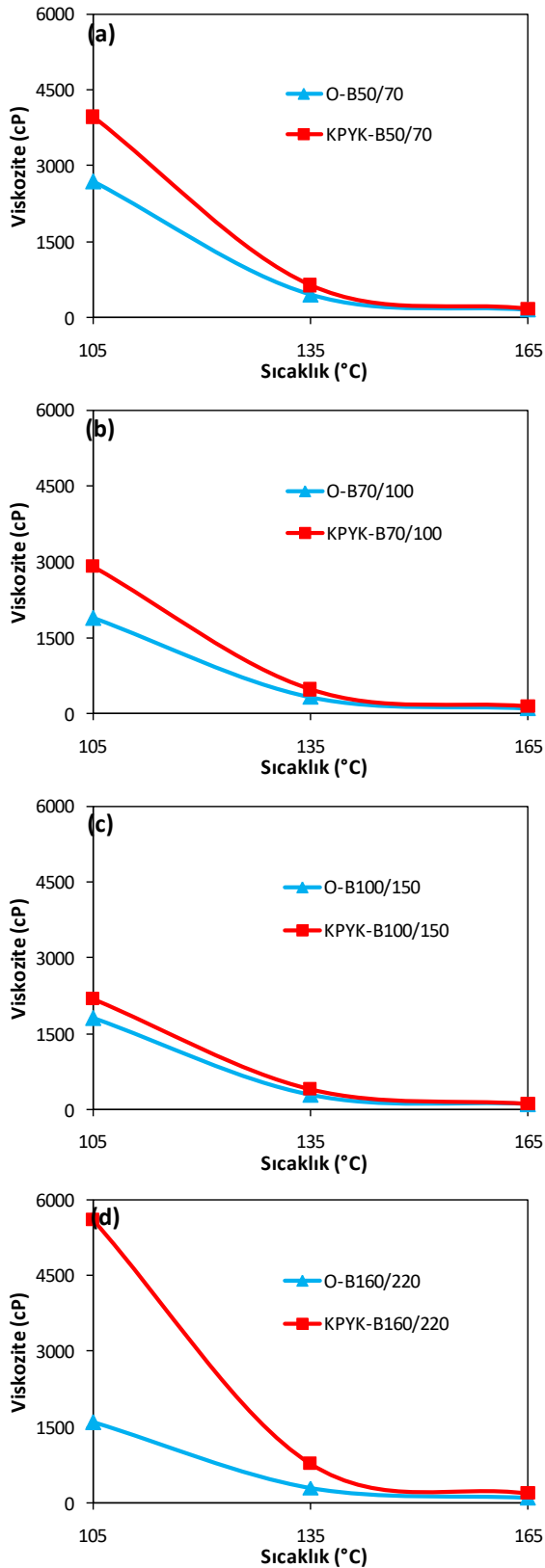
Bitümlü bağlayıcıların işlenebilirliği, pompalanabilirliği ve akışkanlığını ölçen dönel viskozimetre deneyi bu çalışmadaki numunelerin orijinal ve kısa periyottaki yaşlandırılmış kalıntılarında (KPYK) 105, 135 ve 165°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta uygulanmıştır. Viskozite okumaları; ASTM D 4402 standartları gereğince viskozimetre milinin 20 devir/dak sabit hızla döndüğü esnada yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak yaşlanmaya bağlı akışkanlıktaki değişiklikler incelenmiştir (ASTM D 4402 2015). Orijinal numunelerin, KPYK'ların ve kısa+uzun periyottaki yaşlandırılmış kalıntılarının (KUPYK) dinamik reolojik özelliklerini tayin etmek için dinamik kesme reometresi (DSR) deneyi ASTM D 7175 standartları doğrultusunda uygulanmıştır (ASTM D 7175 2015). Bu çalışmadaki deneyler; ülkemizin birçok karayolu kesimindeki standart seyir hızı olan 90 km/sa'lik taşıt hızına karşılık gelen trafik yükleri altındaki kesme

hareketini simüle etmek amacıyla 1.59 Hz'lik (10 rad/sn) frekansta ve 25, 30, 40 ve 50°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta gerilme kontrollü bir reometrede tatbik edilmiştir. DSR testinde 1.0 mm açıklığa ve 25 mm çapa sahip paralel aparatlar kullanılmıştır. Asfalt kaplamaların düşük sıcaklıklardaki davranışını belirleyen en önemli parametre bitümlü bağlayıcının performansıdır. Düşük sıcaklıkta neredeyse tamamen elastik bir davranış sergileyen bitümün termal çatlaklara karşı dayanımını, rijitliğini ve sünmesini belirlemede kullanılan kiriş eğilme reometresi (BBR) sıkça uygulanan deneyler arasındadır. Bu çalışmadaki KUPYK numunelerine BBR deneyi ASTM D 6648 standartları doğrultusunda uygulanmıştır (ASTM D 6648 2016). Her bir bitüm grubunun 3 farklı fazdaki (orijinal, KPYK ve KUPYK) yüzey görünümüne ait yüksek çözünürlüklü mikrografiklerini elde etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL JSM-6510) kullanılmıştır. 1000x büyütme ile alınacak resimlerdeki olası artefaktları minimuma indirmek için yalıtkan nitelikteki bitüm numuneleri yüzey taraması öncesinde altın-paladyum ile kaplanmıştır.

3. Bulgular

RTFOT esnasında oksitlenme ve evaporasyon birlikte görüldüğünden yaşlandırılmış numunelerde orijinal hallerine göre kütle kayıpları ve/veya kazanımları görülebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan tüm bağlayıcı sınıflarında kütle kayıpları görülmüştür. Yaşlanmaya bağlı oransal olarak en büyük kütle kaybı %2.776 ile B160/220 grubunda; en az kütle kaybı ise %0.086 ile B50/70 grubunda görülmüştür. Penetrasyon derecesiyle doğru yumuşama noktası ile ters ilişkiyi doğrulayan bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere göreceli olarak daha yumuşak ve daha az kıvamlı bağlayıcılarda yaşlanma ile daha çok evaporasyon dolayısıyla daha çok kütle kaybı olmaktadır.

Her bir bağlayıcı grubunun orijinal ve KPYK'larına ait viskozite değişimleri Şekil 1'de verilmektedir. Grafiklerden de görüleceği üzere bitüm sınıfından bağımsız olarak 135°C sıcaklıktan sonra yaşlanma öncesi ve sonrasındaki akışkanlık eğrileri birbirlerine yaklaşıyor süperpoze olmaktadır. Ancak 135°C'ye kadar yaşlanma ile birlikte viskozite değerlerinde önemli farklılıklar görülmektedir. Bu durum B160/220 grup bağlayıcısı için Şekil 1(d)'de de görüleceği üzere daha belirgindir. Viskozite eğrileri arasında büyük bir fark görülen B160/220 bağlayıcısı yaşlanma ile birlikte daha viskoz hale gelmektedir ki bu durum akışkanlığı ve dolayısıyla işlenebilirliği büyük oranda azaltmaktadır.



Şekil 1. Viskozite Okumaları: (a) B50/70, (b) B70/100, (c) B100/150, (d) B160/200. O: Orijinal (Yaşlanmamış) numune, KPYK: Kısa periyotta yaşlandırılmış kalıntı numunesi.

Sonuç itibarıyla bu çalışmada kullanılan bağlayıcılar arasında viskozite açısından yaşlanmaya en duyarlı bitümün B160/220 olduğu anlaşılmaktadır.

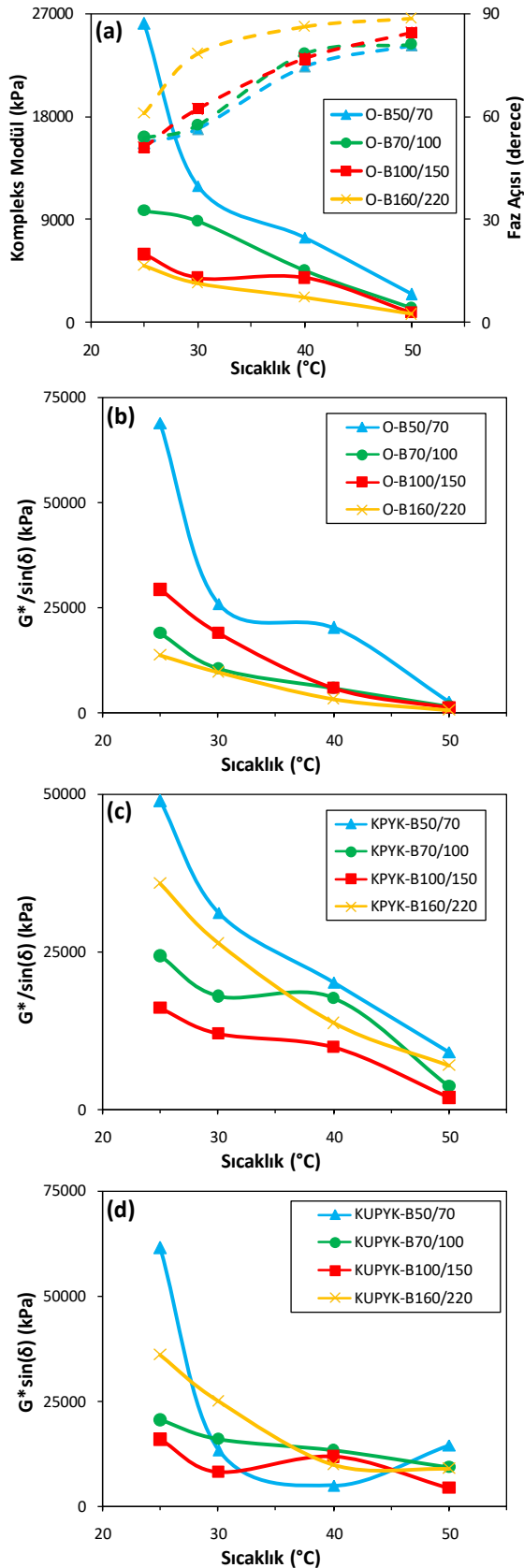
Asfalt bağlayıcıların viskoelastik davranışını ölçmeye yarayan Dinamik Kesme Reometresi (DSR) değişen

sıcaklıklar ve değişen sinüsoidal yüklemeler altında bitümün performansını ortaya koymaktadır. 1990’lı yılların başlarında Stratejik Karayolu Araştırma Programı (SHRP) tarafından geliştirilen DSR; bitümlü bağlayıcıların hem katı halindeki hem de sıvı halindeki reolojik davranışlarını belirlemek için tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de sıkça uygulanan yeni nesil bir deneydir. Bu test genel olarak 10 ile 90°C arasındaki sıcaklıklarda ve 0.1 ile 10 Hz arasında değişen frekanslarda uygulanmakta olup bitümlü bağlayıcının kompleks modülünü (G^*) ve faz açısını (δ) ölçmektedir.

Bu çalışmada kullanılan her bir bitüm sınıfının orijinal haldeyken (yaşlanmamış) G^* ve δ değerlerinin artan test sıcaklıklarıyla nasıl değiştiğini gösteren grafik Şekil 2(a)’da verilmiştir. Beklendiği üzere artan sıcaklıkla her bir bağlayıcının G^* değeri azalırken δ değeri ise artmıştır. Kullanılan bağlayıcılar içerisinde kompleks modüldeki en büyük azalış B50/70 sınıfı bitümde görülmesine rağmen yüksek sıcaklıkta en yüksek G^* ve en düşük δ değerinin yine aynı sınıf bitüm grubunda olması sıcak iklimli yerlerde B50/70 bağlayıcısının daha sert ve daha çok viskoz performans sergileyeceğini aynı zamanda daha az duktil olacağını göstermektedir. Bu viskoelastik davranış B50/70 grubu bitümün kimyasal yapısıyla yani bünyesinde daha çok polar yapıları ve moleküler ağırlığı daha fazla olan fraksiyonel yapıları içermesiyle ilgilidir.

Hava sıcaklıklarının yüksek olduğu bölgelerde asfalt kaplamalı yolların özellikle sağ şeritlerinde tekrarlanan ağır tonajlı trafik yüklerine bağlı olarak oluklanma görülebilmektedir. Tekerek izi deformasyonu olarak da bilinen oluklanma yolun beklenen hizmet ömrünü önemli oranda azaltmaktadır. Yağışlar sonrasında yol yüzeyindeki suyun tahliyesine engel olan oluklanmalar sürüş konforu ve güvenliğini de etkilemektedir. Bu tür deformasyonları engellemek/minimize etmek için SHRP, tekerek izi parametresinin ($G^*/\sin\delta$) orijinal ve KPYK bitümleri için 10 rad/s frekansta uygulanan DSR testinde sırayla 1.0 ve 2.2 kPa’dan büyük olmasını istemektedir.

Şekil 2(b) ve 2(c)’deki grafiklerden de anlaşılacağı üzere yaşlanmadan bağımsız olarak her bir test sıcaklığında en yüksek tekerek izi parametresinin ($G^*/\sin\delta$) B50/70 grubunda olduğu dolayısıyla oluklanmaya karşı en büyük direnci B50/70 bitümlü bağlayıcı ile yapılacak asfalt kaplamaların göstereceği anlaşılmaktadır. Bu parametre yaşlanma öncesinde göreceli olarak en düşük B160/220 bağlayıcı grubunda iken kısa periyotta yaşlanma sonrasında beklenenin aksine aynı bağlayıcının daha iyi bir performans sergileyeceği öngörülmektedir.



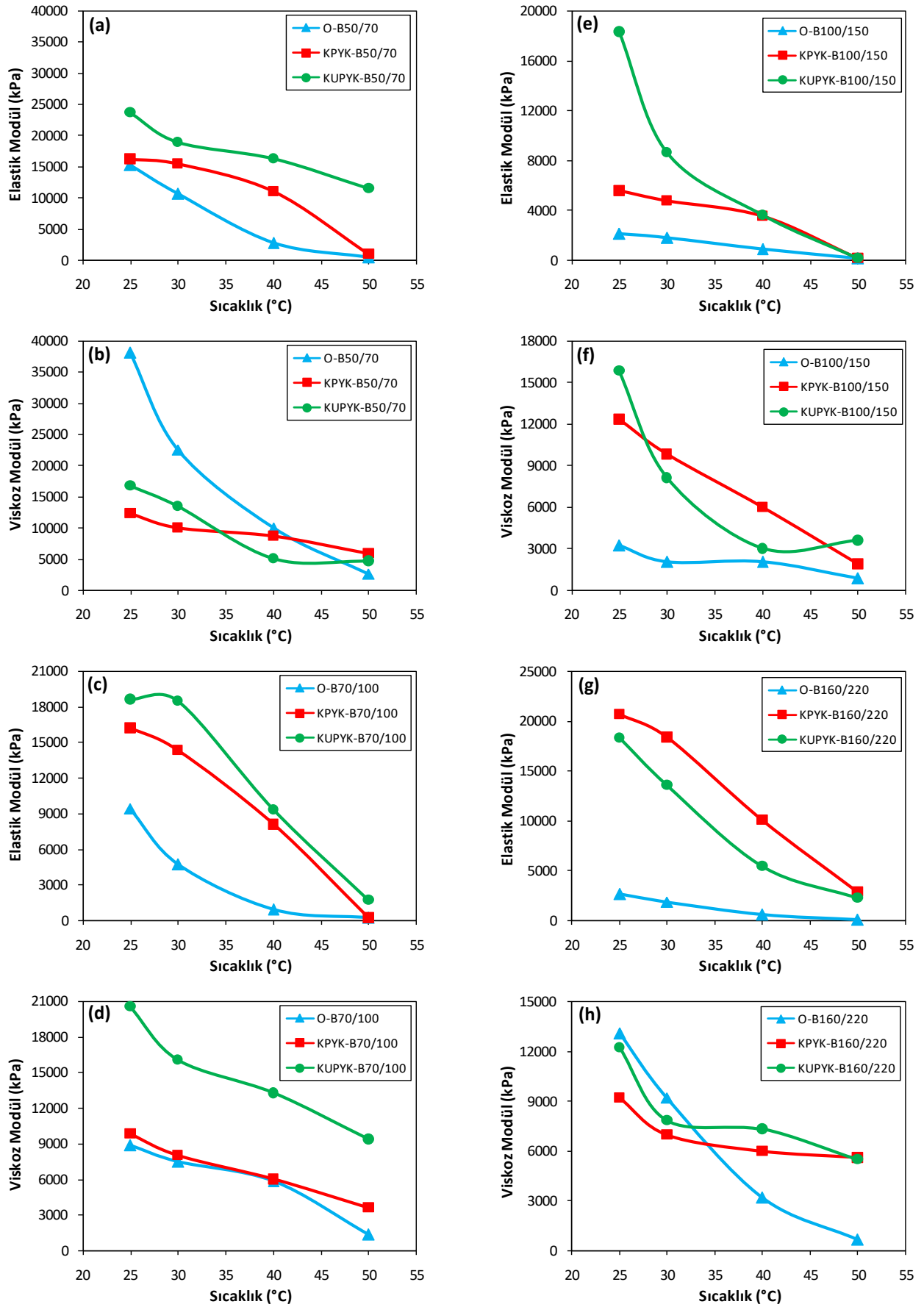
Şekil 2. (a): Orijinal durumda kompleks modül ve faz açısı, (b): Orijinal durumda tekerlek izi parametresi, (c): Yaşlanma sonrası tekerlek izi parametresi (d): Yaşlanma sonrası yorulma parametresi.

Bu durumun yaşlanmaya bağlı olarak B160/220 bağlayıcısındaki çok sayıdaki daha az polar yapıdaki

fraksiyonların daha polar yapıdaki fraksiyonlara dönüşmesiyle ilgili olduğu düşünülmektedir.

Timsah sırtını andıran yorulma çatlakları; servise açılmış asfalt kaplamalı yollarda sıkça karşılaşılan bir bozulma türüdür. Timsah sırtı çatlaklarına sebep olan her ne kadar çeşitli faktörler (iklim şartları, zeminin taşıma gücü, yol kaplamasının kalınlığı, trafik yükleri, asfalt karışımın serme ve sıkıştırma teknikleri vs.) olsa da asfalt karışımındaki kullanıma bağlı olarak yaşlanmış bitümün performansı çok önemlidir. Beklenen servis süresi boyunca asfalt kaplamalı yollarda bu tür çatlakların önüne geçebilmek için SHRP; 10 rad/sn frekansta uygulanan DSR testinde KUPYK bitümünün yorulma parametresinin ($G^* \sin \delta$) 5000 kPa'dan az olmasını istemektedir. Bu çalışmada kullanılan farklı bağlayıcıların değişen test sıcaklıklarına göre yorulma parametrelerinin nasıl değiştiği Şekil 2(d)'de verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde $G^* \sin \delta$ değerinin B160/220 grubu bitümde yüksek olduğu görülmektedir. Bir başka deyişle bağlayıcısı B160/220 olan bitümle hazırlanmış asfalt kaplamalı yollarda kullanıma ve yorulmaya bağlı olarak oluşması muhtemel timsah sırtı çatlakların nispeten daha az olacağı öngörülmektedir. Daha az kıvamlı dolayısıyla daha az sert yapıdaki B160/220 bağlayıcısındaki bu durum yorulmaya karşı vizkoelastik performansının daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

DSR testi sonucu elde edilen kompleks modülün (G^*); elastik (depolama) modülü (G') ve viskoz (kayıp) modülü (G'') olmak üzere iki komponenti bulunmaktadır. Viskoelastik bir yapıya sahip bitümlü bağlayıcıların özellikle yüksek sıcaklıklar altında deformasyona ve şekil değiştirmeye karşı dayanıklı olması yani daha elastik bir performans sergilemesi istenmektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda bitüm daha kırılğan hale geldiğinden ve herhangi bir çatlama olmaksızın enerjiyi dağıtabilmesi için bağlayıcının yüksek viskoz davranışa ve daha düşük elastikiyete sahip olması beklenmektedir. Bu çalışmada kullanılan bitümlere ait yaşlanma öncesi ve sonrasındaki (kısa ve kısa+uzun) elastik ve viskoz modüller Şekil 3'te verilmiştir. Şekildeki grafiklerden de görüleceği üzere yaşlanmadan ve bitüm cinsinden bağımsız olmak üzere artan sıcaklıkla her bir bağlayıcının gerek elastik gerekse viskoz modülü azalmaktadır. Kompleks modüle ait elastik bileşenin her test sıcaklığında her bir bağlayıcının orijinal halinde daha düşük olduğu gözlemlenirken elastikiyetin yaşlanmayla birlikte arttığı görülmektedir. İlk üç bitüm grubunda (B50/70, B70/100 ve B100/150) en yüksek değerli G' eğrilerinin kısa+uzun vadede yaşlanma sonrasında oluştuğu görülmüştür.



Şekil 3. Elastik ve Viskoz Modüller. (a) ve (b): B50/70 bitümü, (c) ve (d): B70/100 bitümü, (e) ve (f): B100/150 bitümü, (g) ve (h): B160/220 bitümü.

Ancak bu durum B160/220 grubu bitüm için farklılık göstermektedir ve elastik davranışın kısa vadede daha belirgin olduğu görülmektedir.

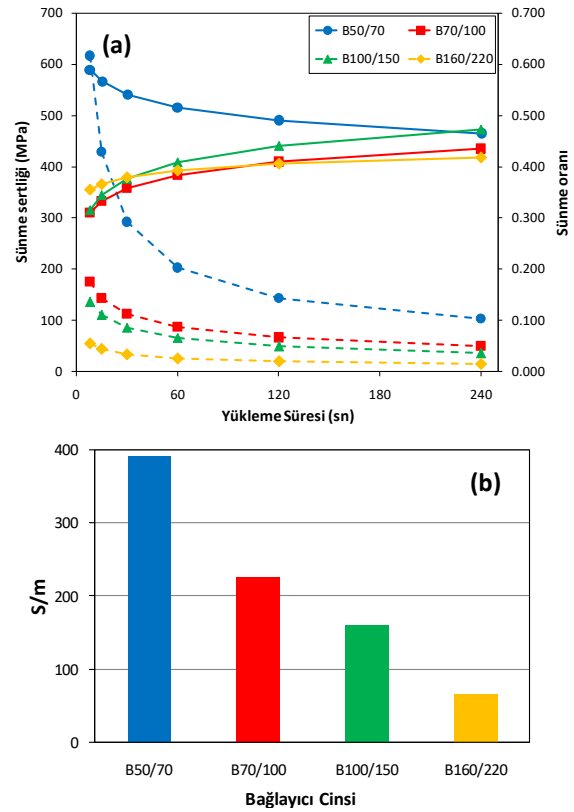
Bağlayıcıların viskoz modüllerinin ise yaşlanma öncesi ve sonrasında düzgün değişmediği görülmektedir. B70/100 bağlayıcısının orijinal ve kısa vadede yaşlanma sonrasındaki viskoz modülleri her sıcaklıkta birbirini takip ederken kısa+uzun yaşlanma sonrasında bu değerlerde belirgin bir artış olmuştur (Şekil 3(d)).

Trafik yükleri altındaki yollarda sıcaklık düştüğünde asfalt kaplama büzülür ve birtakım gerilmeler oluşur. Eğer bu kontraksiyonlar çok kısa sürede meydana gelirse asfalt karışımındaki gerilmeler termal çatlaklara neden olabilmektedir. Enine yönde meydana gelen bu tür termal çatlaklar daha çok uzun süre hizmet veren yollarda yani bitümlü bağlayıcısı uzun periyotta yaşlanmış asfalt kaplamalarda görülmektedir. Türkiye’nin farklı coğrafik bölgelerinde asfalt yolların maruz kaldığı en düşük kış sıcaklıkları çok farklı olabilmekte birlikte ülkemiz koşulları için 0, -6, -12 ve -18°C sıcaklıkları BBR testinin en çok uygulandığı sıcaklıklardır. -12 ve -18°C sıcaklıkları daha çok modifiye bitümler için tercih edilen sıcaklıklar olup bu çalışmadaki saf bitümlerin KUPYK’larına BBR deneyi -6°C uygulanmıştır. 240 saniye boyunca sabit yüklemeye altındaki numunelerin sünme sertlikleri (S) ve sünme oranları (m) Şekil 4(a)’da verilmiştir.

Deneyin yapıldığı sıcaklıkta 60. saniye sonunda sünme sertliğinin 300 MPa’dan daha düşük, sünme oranının ise 0.300’dan daha büyük olması istenmektedir. Şekil 4(a)’dan da görüleceği üzere bu çalışmada kullanılan her bir bağlayıcı grubu -6°C’de eğilme-sünme sertliği açısından istenen her iki kriteri de yerine getirmektedir. Ancak yaşlanmayla birlikte düşük sıcaklıklarda meydana gelebilecek termal çatlaklara karşı en iyi performansı B160/220 grubu bitümlü bağlayıcısının göstereceği anlaşılmaktadır. Bu noktada en temel etken bağlayıcısının kimyasal yapısıdır. Daha düşük moleküler ağırlıklı, fraksiyonel olarak daha az asfalt ve parafin içeren ancak daha fazla non-polar ve doymuş hidrokarbon içeren bitümlü bağlayıcıların düşük sıcaklıklarda meydana gelebilecek termal çatlaklara karşı daha dirençli olduğu bilinmektedir.

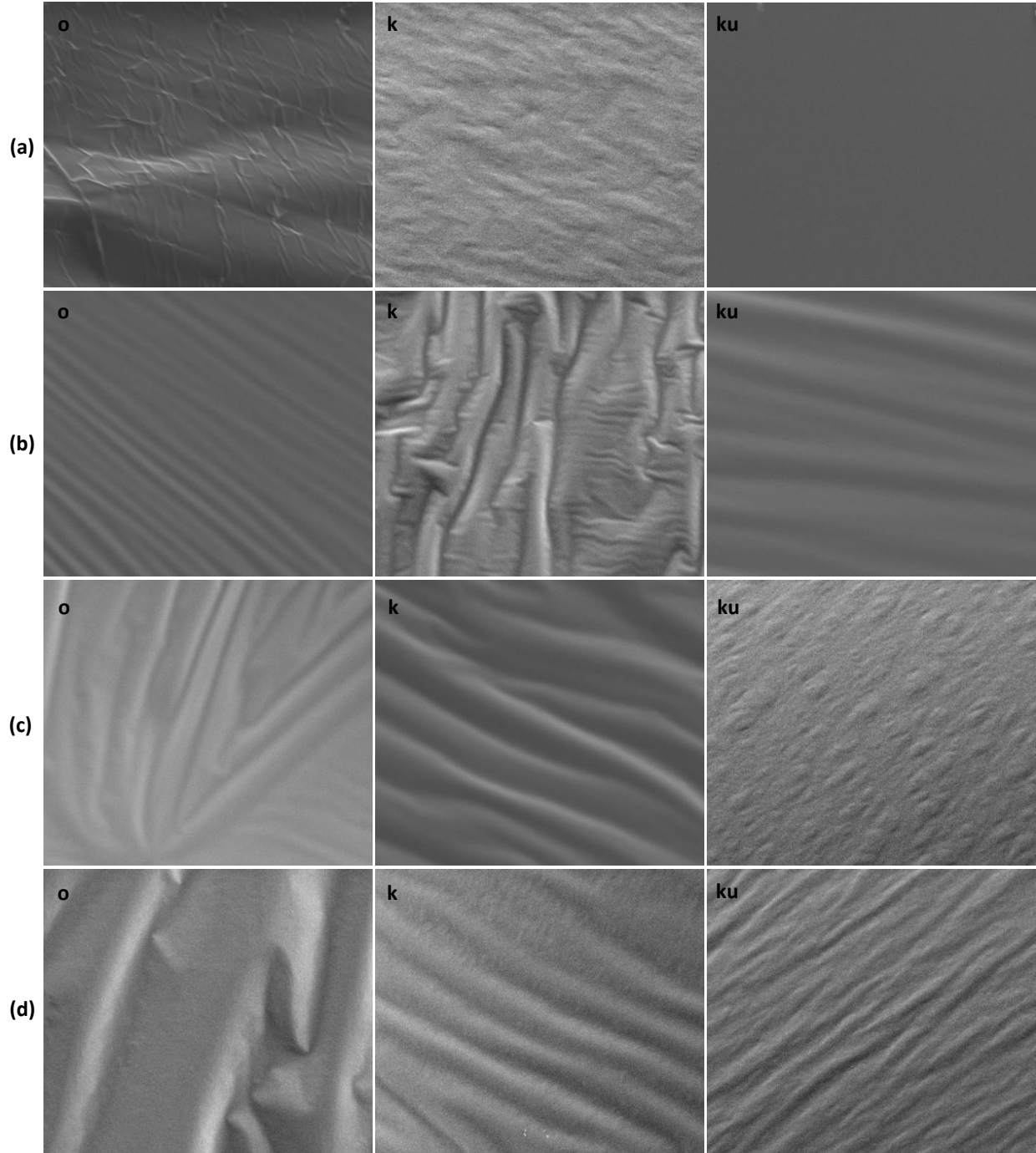
Sadece S ve m değerlerini kullanarak bitümlü bağlayıcıların düşük sıcaklık performansını değerlendirmenin kısıtlı sonuçlar verebileceği belirtilmiştir. Bu nedenle S ve m değerlerinin oranlanmasıyla elde edilen S/m indeksinin asfalt çimentosunun düşük sıcaklıktaki reolojik özelliklerini daha kapsamlı bir şekilde yansıtabileceği belirtilmiştir. Bu indeks ne kadar küçük olursa bitümün düşük sıcaklık

performansı o kadar yüksek olacaktır (Wei vd. 2020). Bu çalışmada kullanılan her bir bitüm sınıfına ait S/m indeksi Şekil 4(b)’de verilmiştir. Kaskad şeklindeki grafikten de görüleceği üzere S/m indeksi bitüm penetrasyon dereceleriyle ters orantılı olarak değişmektedir. En yüksek değer B50/70 grubu bağlayıcıda en düşük değer ise B160/220 grubu bağlayıcıda görülmektedir. Sünme sertliği ve sünme oranı değerleriyle uyumlu olan bu indeks soğuk iklimli bölgelerde B160/220 grubu bitümlü hazırlanacak asfalt karışımların iyi bir performans sergileyeceğini ve düşük sıcaklık çatlaklarına karşı dirençli olacağını göstermektedir.



Şekil 4. BBR deneyi sonuçları. (a): Sünme sertliği (S) ve sünme oranı (m) değişimi, (b): S/m indeksi.

SEM mikroskobu altında bitüm numunelerinin morfolojik yapısını 1000 kat büyütürken gösteren resimler Şekil 5’te verilmiştir. Taze haldeki her bir bitüm grubunun üzerinde farklı ölçeklerde katlantıların olduğu görülmektedir. Ancak penetrasyon derecesi arttıkça yüzeydeki bu kıvrımların da boyutunun arttığı görülmektedir. B50/70 bağlayıcısının yüzeyindeki kıvrımların çapı yaklaşık 1µm iken bu değer daha yumuşak kıvamdaki B160/220 bitümünde 10µm’a kadar çıkabilmektedir. Bu konvolüsyonlar kısa periyottaki yaşlanma sonrasında B50/70 ve B70/100 grubunda daha belirgin hale gelirken kısa+uzun periyottaki yaşlanma sonrasında B50/70 bitümünde neredeyse tamamen kaybolmuştur (Şekil 5(a) (ku)); B70/100 bağlayıcısında ise belirginliğini oldukça kaybetmiştir (Şekil 5(b) (ku)).



Şekil 5. Mikrografikler. (a): B50/70, (b): B70/100, (c): B100/150, (d): B160/200. o: orijinal (yaşlanmamış) numune, k: kısa periyotta yaşlandırılmış kalıntı numunesi, ku: kısa+uzun periyotta yaşlandırılmış kalıntı numunesi.

B100/150 bitümündeki katlantılar RTFOT sonrasında şekillerini muhafaza ederken PAV sonrasında bu katlantılar yüzeyde protrüzyona dönüşmüştür (Şekil 5(c) (ku)).

Tazeyken daha koyu renkteki bağlayıcıların yaşlanma sonrası opaklaşması oksitlenmenin bir göstergesidir. Benzer şekilde yeni servise açılmış yol kaplamalarının içindeki bitümün henüz tam yaşlanmamış olması nedeniyle asfalt tabakalar daha koyu renkteyken zamanla oksitlenmeye dolayısıyla yaşlanmaya bağlı olarak daha açık renge bürünmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Petrol türevi bitümlü bağlayıcılar; üretildiği ilk andan kullanıldıkları yerdeki hizmet ömrünün son anına kadar farklı hızlarda yaşlanmaktadır. Bitüm yaşlanmasında bağlayıcının fiziksel ve kimyasal yapısı gibi intrinsek faktörlerin yanı sıra güneş ışınları, iklim koşulları ve çevresel faktörler gibi çok önemli ekstrinsek faktörler de rol almaktadır. Bu çalışmada Türkiye’de sıcak asfalt kaplamalı ve sathî kaplamalı yollarda sıkça kullanılan 4 farklı penetrasyon dereceli bitümlü bağlayıcının (B50/70, B70/100, B100/150 ve B160/220) yaşlanmaya bağlı olarak

reolojik ve morfolojik yapılarının nasıl değiştiği incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre;

- Yaşlanma ile birlikte en az kütle kaybı B50/70 grubu bitümde; en çok kütle kaybı ise B160/220’de görülmüştür. Zaten diğer bağlayıcılara nazaran asfalten oranı yüksek olan B50/70 numunesinde kütle kaybının sınırlı olacağı beklenen sonuçlar arasındadır. Yaşlanma öncesi ve sonrasında akışkanlıktaki ve işlenebilirlik derecesindeki en büyük değişim B160/220 bağlayıcısında görüldüğünden viskozite açısından yaşlanmaya en duyarlı bitüm B160/220’dir.

- Yaşlanma sonrasında yüksek sıcaklıklarda sergilediği vizkoelastik davranış nedeniyle (yüksek kompleks modül, düşük faz açısı) elastik yapısını en çok muhafaza eden bağlayıcı grubunun B50/70 olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle tekerlek izi bozulmalarının en olası görüleceği sıcak iklimli yerlerde ve ağır taşıt trafiği altında servis verecek yollardaki asfalt kaplamalı yollarda bağlayıcı olarak B50/70 grubu bitümün kullanılması büyük önem arz etmektedir. Ancak oluklanmaya karşı yüksek dirençli bağlayıcıların düşük sıcaklık çatlaklarına ve yorulma çatlaklarına karşı daha hassas olabileceği unutulmamalıdır.

- Daha az sert yapısı nedeniyle yorulma çatlaklarına karşı en iyi performansı B160/220 grubu bitümün sergileyeceği görülmektedir. Ayrıca yaşlanmayla birlikte düşük sıcaklıklarda sergilediği performans nedeniyle (göreceli düşük sünme sertliği ve göreceli yüksek sünme oranı) soğuk iklimli bölgelerde B160/220 grubu bitümle hazırlanacak asfalt kaplamalı yollarda düşük sıcaklık çatlaklarının oluşma olasılığı da daha düşük olacaktır. Ancak küresel ısınma dünya yüzeyindeki ortalama sıcaklığın her geçen yıl artmasına bu nedenle soğuk iklimli bölgelerde bile yaz aylarında ekstrem sıcaklıkların görülmesine yol açabilmektedir. Dolayısıyla ülkemizde sıcak asfalt üretiminde kullanılacak bağlayıcıların modifiye edilmesi büyük önem arz etmektedir.

- Bu çalışmada 4 farklı bitümün yaşlanma sonrası tekerlek izi performansı ile yorulma ve düşük sıcaklıktaki çatlama dayanımı gibi reolojik davranışları irdelenmekle birlikte ülkemiz koşullarında (iklim ve trafik yükleri) BSK üretiminde en çok B50/70 ve B70/100 penetrasyonlu bağlayıcılar kullanılmaktadır. Ülkemizdeki sathî kaplamalı yollarda ise Karayolları Genel Müdürlüğü tarafından hazırlanan "Türkiye Karayolları Sathî Kaplamalı Yollar İçin Bitüm Sınıfı Seçim Haritası" üzerinden görüleceği üzere ağırlıklı olarak B70/100, B100/150 ve B160/220 grubu bağlayıcılar kullanılmaktadır. Dolayısıyla yaşlanmayla birlikte farklı türdeki bitümlü bağlayıcıların çeşitli bozulma ve deformasyonlara karşı davranışları kullanıldıkları yol kaplamasının cinsine (asfalt veya sathî) göre farklılık gösterecektir.

- Yaşlanmayla birlikte bağlayıcının opaklığının penetrasyon derecesi ile orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir.

Sonuç olarak ülkemizde asfalt kaplamalı ve sathî kaplamalı yollar tasarlandığında yolun yapılacağı yerin coğrafik koşulları, iklim koşulları ve bilhassa güneşli gün sayısı dikkate alınarak kullanılması gereken bitüm sınıfını gösteren haritalar belirlenmelidir. Sonraki çalışmalarda her bir bitüm sınıfına spesifik yaşlanma engelleyici/azaltıcı ajanlar araştırılmalı ve daha uzun servis ömürlü asfalt yollar belirlenen özgün yaşlanma karşıtı ajanlar ile birlikte tasarlanmalıdır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Airey, G.D., 2003. State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials. *International Journal of Pavement Engineering*, **4(3)**, 165-176.
<https://doi.org/10.1080/1029843042000198568>
- Androjić, I., 2016. Ageing of hot mix asphalt. *Grđevinar*, **68(6)**, 477-483.
<https://doi.org/10.14256/JCE.1420.2015>
- ASTM D 4402, 2015. Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer. *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
https://doi.org/10.1520/D4402_D4402M-15
- ASTM D 6648, 2016. Standard Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR). *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
<https://doi.org/10.1520/D6648-08R16>
- ASTM D 7175, 2015. Standard test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer. *ASTM International*, West Conshohocken, PA.
<https://doi.org/10.1520/D7175-15>
- Bocci, E., Prospero, E., Mair, V., and Bocci, M., 2020. Ageing and cooling of hot-mix-asphalt during hauling

- and paving—A laboratory and site study. *Sustainability*, **12(20)**, 8612.
<https://doi.org/10.3390/su12208612>
- Das, P.K., Kringos, N., and Birgisson, B., 2014. Microscale investigation of thin film surface ageing of bitumen. *Journal of microscopy*, **254(2)**, 95-107.
<https://doi.org/10.1111/jmi.12122>
- Eberhardsteiner, L., Füssl, J., Hofko, B., Handle, F., Hospodka, M., Blab, R., and Grothe, H., 2015. Influence of asphaltene content on mechanical bitumen behavior: experimental investigation and micromechanical modeling. *Materials and Structures*, **48**, 3099–3112.
<https://doi.org/10.1617/s11527-014-0383-7>
- Feng, Z.G., Yu, J.Y., and Kuang, D.L., 2013. The physical properties and photostability of bitumen with different ultraviolet absorbers. *Petroleum Science and Technology*, **31(2)**, 113-120.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2012.654573>
- Fernández-Gómez, W.D., Quintana, H.A.R., Daza, C.E., and Lizcano, F.A.R., 2014. The effects of environmental aging on Colombian asphalts. *Fuel*, **115**, 321-328.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.009>
- Frolov, I.N., Bashkirceva, N.Y., Ziganshin, M.A., Okhotnikova, E.S., and Firsin, A.A., 2016. The steric hardening and structuring of paraffinic hydrocarbons in bitumen. *Petroleum Science and Technology*, **34(20)**, 1675-1680.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1221962>
- Gómez, W.D.F., Quintana, H.A.R., and Lizcano, F.A.R., 2013. A review of asphalt and asphalt mixture aging. *Ingeniería e Investigación*, **33(1)**, 5-12.
- He, B., Yu, J., Du, W., Cao, Z., and Han, X., 2019. Preparation and characterization of lignosulfonate grafted layered double hydroxides and their applications as anti-ultraviolet additives for bitumen. *Construction and Building Materials*, **195**, 432-440.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.100>
- Hosseinnezhad, S., Zadshir, M., Yu, X., Yin, H., Sharma, B. K., and Fini, E., 2019. Differential effects of ultraviolet radiation and oxidative aging on bio-modified binders. *Fuel*, **251**, 45–56.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.029>
- Hunter, R.N., Self, A., Read, J., and Hobson, E., 2015. The Shell Bitumen Handbook, 6th ed.; ICE Publishing: London, UK.
- Karahancer, S., Enieb, M., Saltan, M., Terzi, S., Eriskin, E., Cengizhan, A., and Akbas, M.Y., 2020. Evaluating mechanical properties of bitumen and hot mix asphalt modified with nano ferric oxide. *Construction and Building Materials*, **234**, 117381.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117381>
- López-Montero, T., Crucho, J., Picado-Santos, L., and Miró, R., 2018. Effect of nanomaterials on ageing and moisture damage using the indirect tensile strength test. *Construction and Building Materials*, **168**, 31-40.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.110>
- Mirwald, J., Nura, D., Eberhardsteiner, L., and Hofko, B., 2022. Impact of UV–Vis light on the oxidation of bitumen in correlation to solar spectral irradiance data. *Construction and Building Materials*, **316**, 125816.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125816>
- Omar, H.A., Katman, H.Y., Bilema, M., Ahmed, M.K.A., Milad, A., and Md Yusoff, N.I., 2021. The effect of ageing on chemical and strength characteristics of nanoclay-modified bitumen and asphalt mixture. *Applied Sciences*, **11(15)**, 6709.
<https://doi.org/10.3390/app11156709>
- Peng, C., Yu, J., Dai, J., and Yin, J., 2015. Effect of Zn/Al Layered Double Hydroxide Containing 2-Hydroxy-4-n-octoxy-benzophenone on UV Aging Resistance of Asphalt. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2015**, 739831.
<https://doi.org/10.1155/2015/739831>
- Polo-Mendoza, R., Martínez-Arguelles, G., Walubita, L. F., Moreno-Navarro, F., Giustozzi, F., Fuentes, L., and Navarro-Donado, T., 2022. Ultraviolet ageing of bituminous materials: A comprehensive literature review from 2011 to 2022. *Construction and Building Materials*, **350**, 128889.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128889>
- Shui, H.F., 1998. Study on the aging kinetics of paving asphalt. *Journal of East China University of Science and Technology*, **24(4)**, 399.
- Tang, N., Yang, Y.L., Yu, M.L., Wang, W.L., Cao, S.Y., Wang, Q., and Pan, W.H., 2018. Investigation of ageing in bitumen using fluorescence spectrum. *Materials*, **11(8)**, 1325.
<https://doi.org/10.3390/ma11081325>
- Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., and Rubio-Gámez, M.C., 2018. Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review. *Construction and Building Materials*, **192**, 593-609.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.169>
- TS EN 12607-1, 2015. Bitüm ve bitümlü bağlayıcılar- Isı ve hava etkisi altında sertleşme direncinin tayini- Bölüm 1: RTFOT yöntemi, Türk Standartları Enstitüsü.
- TS EN 14769, 2012. Bitümler ve bitümlü bağlayıcılar-Basınçlı yaşlandırma kabı (PAV) ile hızlandırılmış uzun süreli yaşlandırma işlemi, Türk Standartları Enstitüsü.
- Wang, J.S., Wu, S.P., Han, J., and Liu, X., 2012. Study on preparation and UV ageing resistance effect of LDHs modified asphalt. *Key Engineering Materials*, **509**, 194-202.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.509.194>

Wei, C., Zhang, H., Duan, H., 2020. Effect of catalytic-reactive rejuvenator on structure and properties of aged SBS modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, **246**, 118531, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118531>

Zhang, H., Yu, J., Wang, H., and Xue, L., 2011. Investigation of microstructures and ultraviolet aging properties of organo-montmorillonite/SBS modified bitumen. *Materials Chemistry and Physics*, **129(3)**, 769–776. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.078>

Zupanick, M. and Baselice, V., 1997. Characterizing asphalt volatility. *Transportation research record: Journal of the Transportation Research Board*, **1586(1)**, 1-9. <https://doi.org/10.3141/1586-01>

Perovskit Güneş Hücrelerinde Li-TFSI Katkılı TiO₂ Elektron Transfer Tabakasının Optimizasyonu

Optimization of Li-TFSI Doped TiO₂ Electron Transfer Layer in Perovskite Solar Cells

Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 18.12.2023
Kabul/Accepted: 22.06.2024
Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Muhittin UNAL¹  Seckin AKIN^{1,2}  Bekir BAYNAL³  Murat EBİC^{1,4,*} 

¹ Necmettin Erbakan Üniversitesi, İleri Malzemeler ve Fotovoltaik Laboratuvarı (LAMPS), Konya, Türkiye.

² Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye.

³ Karaman İl Millî Eğitim Müdürlüğü, Karaman, Türkiye

⁴ Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Perovskit güneş hücrelerinin (PGH) performansını arttırmak için optimize edilmiş elektron transfer tabakaları (ETT) kritik bir rol oynamaktadır. ETT'nin optoelektronik özellikleri, bant enerjisi ve tuzak yoğunluğu, PGH'nin performansını belirleyici bir şekilde etkilemektedir. Ancak, genellikle PGH'lerinde kullanılan titanyum dioksit (TiO₂) ETT'nin düşük elektron hareketliliği iyileştirilmesi gereken bir sorundur. Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda (x: 0, 5, 10, 15 mg/ml) lityum bis(triflorometansülfonil)imid (Li-TFSI) tuzu döndürerek-kaplama tekniği ile TiO₂ tabanlı ETT'ye katkılanmıştır. TiO₂-Li-TFSI katkısının morfolojik, yapısal ve optik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂-Li-TFSI/CsFAMAPbI₂Br/spiro-OMeTAD/Ag hücre mimarisi kullanılarak elde edilen Li-TFSI katkılı PGH'nin fotovoltaik ve optoelektronik özellikleri katkısız hücreler ile karşılaştırılmıştır. Li-TFSI katkısı, hücrelerdeki elektron transferini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Saf PGH'de %18,16'lık bir güç dönüşüm verimliliği (GDV) elde edilirken, 10 mg/ml Li-TFSI katkılı PGH'de %19,98'lik en yüksek GDV değeri elde edilmiştir. Bu çalışma, Li-TFSI katkısıyla TiO₂ ETT'nin optoelektronik özelliklerinin optimize edildiği ve yüksek verimli PGH'lerin geliştirilmesi için umut vadeden bir çalışma olarak değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Perovskit güneş hücreleri; Elektron transfer tabakası; TiO₂; Katkılama; Li-TFSI,

Abstract

Optimized electron transfer layer (ETL) play a crucial role in achieving higher performance in perovskite solar cells (PSCs). The optoelectronic properties of ETL, such as band energy and trap density, significantly influence the performance of PSCs. However, the low electron mobility of commonly used titanium dioxide (TiO₂) ETL in PSCs remains a challenge that needs improvement. In this study, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI) salt is added to TiO₂-based ETL at different concentrations (x: 0, 5, 10, 15 mg/ml) by spin-coating technique. Photovoltaic and optoelectronic properties of Li-TFSI-modified PSCs were compared with bare PSCs using the FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂-Li-TFSI/CsFAMAPbI₂Br/spiro-OMeTAD/Ag cell architecture. The TiO₂-Li-TFSI modification shows a significant enhancement in the morphological, structural, and optical properties of the PSCs. The Li-TFSI contribution significantly improved the electron transfer. While bare PSC achieves a power conversion efficiency (PCE) of 18,16%, the 10 mg/ml Li-TFSI-modified PSCs reached the highest PCE of 19,98%. This study signifies a promising step towards the development and commercialization of highly efficient PSCs by optimizing the optoelectronic properties of TiO₂ ETL through Li-TFSI salt modification.

Keywords: Perovskite solar cells; Electron transfer layer; TiO₂; Doping; Li-TFSI.

1. Giriş

Organik-inorganik halojenür perovskit malzeme tabanlı perovskit güneş hücreleri (PGH'ler), on yıl gibi kısa bir sürede ulaştığı %26,1 güç dönüşüm verimliliği (GDV) ile olağanüstü bir gelişim sergileyerek umut verici fotovoltaik teknolojilerden biri haline gelmiştir (Min vd. 2021, Ozkaya vd. 2023, Chen vd. 2023). Bu değer, tek kristalli silikon (mc-Si) güneş hücrelerinin elde ettiği verim değerine yaklaşırsa da teorik olarak öngörülen Shockley-Queisser limitinden hala uzaktır (Wu vd. 2022, Akman vd. 2021). Hücrelerin GDV değerindeki ilerleme, kısa devre akım yoğunluğunun (J_{sc}) bu teorik değere yaklaşması nedeniyle

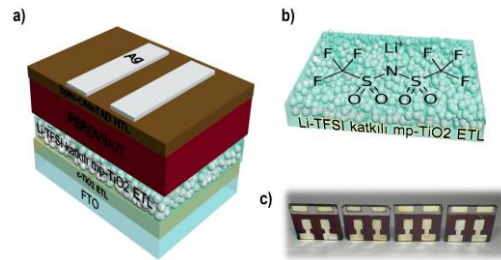
ağırlıklı olarak açık devre voltajı (V_{oc}) ve dolun faktörü (FF) parametreleri tarafından belirlenmektedir (Zhao vd. 2018, Ye vd. 2019, Jiang vd. 2019). Yük taşıma ve ekstraksiyon süreçlerinde istenmeyen yük kayıplarına bağlı olarak perovskit/elektron transfer tabakası (ETT) arayüzünde gerçekleşen yük taşıyıcıların yeniden birleşmesi (rekombinasyon) olayı V_{oc} ve FF parametrelerini düşüren olaylardan bir tanesidir. Bu bağlamda; mevcut sorunun çözümü konusunda yoğun ve ilerici çalışmalar rapor edilmektedir (Caprioglio vd. 2021, Zhang vd. 2021, Krishna vd. 2021, Chen vd. 2020). PGH'ler genellikle ETT, boşluk transfer tabakası (HTL), aktif

soğurucu perovskit tabakası ve metal kontaklar olmak üzere çeşitli tabakaların eklem oluşumundan meydana gelir (Ma vd. 2023). ETT ve perovskit tabakalar arasındaki arayüzey durumları, hücre performansı ve kararlılığı üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Kavan vd. 2014, İlyasov vd. 2015). Bu nedenle, ETT'nin optimize edilmesi, arayüzey durumlarının iyileştirilmesi ve perovskit soğurucu tabakanın enerji seviyeleriyle uyumlu yeni ETT malzemeleri geliştirilmesi, PGH performansını artırmak için önemlidir (Kruszyńska vd. 2022, Chavan vd. 2023, Gil vd. 2023). ETT hücre mimarisinde foton iletimi, yük çıkarma, elektron taşınması ve boşlukların engellenmesi gibi önemli işlevleri yerine getirir. Bu nedenle yüksek optik geçirgenlik, uygun enerji seviyesi hizalaması ve yüksek elektron hareketliliği ETT malzemeleri için en önemli parametrelerdir (Nagaraj vd. 2021, Valadi vd. 2021). Ayrıca, hücre mimarisinde ETT olarak kullanılan malzemelerin yüksek kararlılık sunması ve düşük maliyetli olması da beklenir (Akin vd. 2020). PGH'lerde bugüne kadar titanyum dioksit (TiO₂), kalay dioksit (SnO₂), çinko oksit (ZnO) gibi inorganik ve fenil-C61-bütrik asit metilester (PCBM) gibi organik ETT malzemeleri yoğun bir şekilde kullanılmıştır (Ebiç 2023). TiO₂, üstün özellikleri nedeniyle optoelektronik uygulamalarda en yaygın kullanılan inorganik ETT malzemelerinden biridir (Ebiç vd. 2022). Anataz formundaki TiO₂, geniş bir bant aralığına (~3,2 eV), uygun iletkenlik bant (CB) enerjisine, iyi termal ve kimyasal kararlılığa sahip bir *n*-tipi yarı iletken olarak bilinir (Iraj vd. 2016). Bu özelliklerinden dolayı güneş hücreleri başta olmak üzere birçok optoelektronik uygulamada kullanılır. Ancak, TiO₂ ETT'nin elektron mobilitesinin düşük olması (0,1 - 1 cm²/V¹ s¹), üretim sıcaklığının yüksek olması (~450 °C) ve uzun vadede hücrelerin kararlılığını zayıflatan yüksek fotokatalitik aktivite gibi belirgin dezavantajlara sahip olması, yüksek performanslı ve uzun dönem kararlı PGH'lerin elde edilmesini engellemektedir (Sadegh vd. 2016). TiO₂'nin ultraviyole (UV) ışın ile aktive olan fotokatalitik özelliği ve düşük elektron hareketliliği gibi dezavantajlarından kurtulmak amacıyla bugüne kadar katkılama mühendisliği temelinde birçok katkı maddesi (Ca⁺², Mg⁺², Cr⁺³, Zn⁺², Cu⁺², Y⁺³) kullanılarak optoelektronik ve morfolojik özellikleri geliştirilmiştir (Teimouri vd. 2020).

Son yıllarda ise hidrofilik özelliğe sahip Li-TFSI organik tuzunun ETT malzemesine katılanmasının, ETT'nin optoelektronik özelliklerini iyileştirerek PGH performansında etkili olması sebebiyle yaygın olarak kullanıldığı dikkati çekmektedir (Patel vd. 2023, Liu vd. 2017, Giordano vd. 2016). Liu ve arkadaşları Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT'nin, optik özellikleri olumsuz etkilemeden elektron tuzak yoğunluğunu önemli ölçüde azaltabildiğini

göstermiştir. Perovskit filmdeki elektronların Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT ile katkısız TiO₂'ye göre daha verimli bir şekilde ekstrakte edilebildiğini tespit etmiştir (Liu vd. 2017). Giordano ve arkadaşları Li-TFSI katkılı TiO₂ elektrotların elektronik tuzak durumlarını azaltarak, daha hızlı elektron taşınmasını sağlamış ve hücrenin GDV değerini ihmal edilebilir bir histerezis ile %17'den %19'a çıkararak üstün elektronik özellikler sergilediğini göstermiştir (Giordano vd. 2016).

Bu çalışmada ise, Li-TFSI tuzunun PGH mimarisindeki etkisini incelemek amacıyla gözenekli TiO₂ (mp-TiO₂) ETT malzemesine farklı oranlarda (5, 10, 15 mg/ml) katkılama işlemi yapılarak hücre üretimleri gerçekleştirilmiştir. Li-TFSI katkılı mp-TiO₂ kullanılarak üretilen PGH'lerin fotovoltaiik parametrelerinin yanı sıra üretilen filmlerin morfolojik, optik ve yapısal özellikleri katkı oranının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır.



Şekil 1. a) Hücre mimarisi ve b) Li-TFSI katkılama sürecinin şematik görüntüleri. c) Bu çalışma kapsamında üretilen hücrelere ait bir görüntü.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada üretilen hücre mimarisini ve Li-TFSI katkılama sürecinin şematik görünümü ile üretilen hücrelere ait görüntü Şekil 1'de sunulmuştur. Bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel süreçler aşağıda maddeler halinde detaylı olarak sunulmuştur.

2.1 LiTFSI Katkılı c-TiO₂ ve mp-TiO₂ ETT Filmlerin Hazırlanması

Hücre üretiminde kullanılan flor katkılı kalay oksit (FTO) altaşlar deterjanla temizlenmesinin ardından sırasıyla deiyonize su, izopropanol (IPA) ve etanol ile 15'şer dakika boyunca ultrasonik banyo içerisinde temizlenmiştir. Kurutulan altaşlar kaplanmadan önce 15 dakika boyunca ultraviyole- ozon (UV-O₃) işlemine tabi tutulmuştur. Kompakt TiO₂ (c-TiO₂) ETT filmleri elde etmek amacıyla susuz etanol içinde hazırlanan titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) öncü çözeltisi, 450 °C'de sprey proliz yöntemiyle FTO altaşlar üzerine kaplanmıştır. Püskürtme işlemi sonrasında FTO altaşlar 450 °C'de 30 dakika tavlansak oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen c-TiO₂ filmler üzerine mp-TiO₂ ETT filmler etanol içinde seyreltilmiş TiO₂ pasta kullanılarak 20 sn ve 4000

dev/dk hızında döndürerek kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Elde edilen mp-TiO₂ ETT tabakası 100 °C'de 10 dakika kurutulduktan sonra 450 °C'de 30 dakika tavlama işlemi yapılmıştır. ETT filmlere Li-TFSI katkılanma işlemi için Li-TFSI başlangıç malzemesi asetonitril içinde farklı konsantrasyonlarda çözülürülerek hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 1,8 x 2,6 cm² boyutlarındaki FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ filmler üzerine 3000 dev/dk dönme hızında döndürerek kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Li-TFSI katkılı filmler 450 °C'de 30 dakika süreyle ikinci bir tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. 150 °C'ye kadar soğutulan filmler perovskit çözeltilisinin kaplanması için azot atmosferli kapalı bir ortam (glovebox) içerisine transfer edilmiştir.

2.2 Perovskit Tabakasının Hazırlanması

CsI, MABr, PbBr₂, FAI ve Pbl₂ perovskit öncülleri stokiometrik oranlarda hazırlanarak, 4:1 hacim oranına sahip 1 ml N,N-dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde çözülürülmüştür. Elde edilen saf ve Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT filmler üzerine CsFAMAPbI₂Br kompozisyonundaki üçlü katyon perovskit çözeltisi tek adımda döndürerek kaplama işlemiyle 1000 dev/dk dönme hızında 10 saniye ve 4000 dev/dk dönme hızında 30 saniye olacak şekilde kaplanmıştır. Dönme işleminin bitimine son 10 saniye kala 150 µl anti-solvent (klorobenzen) damlatılarak kristallenme süreci kontrol edilmiştir. Kplama işlemi tamamlanan filmler 100 °C'de 45 dakika boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilerek siyah fazlı perovskit filmler elde edilmiştir.

2.3 HTL ve Ag Tabakalarının Hazırlanması

Oda sıcaklığına soğutulan perovskit filmler üzerine büyütülecek HTL film için Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-p-metoksifenil-amin)9,9'-spirobiuoren) başlangıç malzemesi 1 mL klorobenzen içerisinde Li-TFSI (1 mL asetonitril içinde 520 mg Li-TFSI stok çözeltisi) ve 4-tert-Butilpiridin (TBP) katkı maddelerinin katkılanmasıyla hazırlanmıştır. Elde edilen Spiro-OMeTAD çözeltisi 20 saniye sürede ve 4000 dev/dk hız ile döndürerek kaplama tekniğiyle perovskit tabakasının üzerine kaplanmıştır. En son üst kontak malzemesi olarak gümüş (Ag) karşıt elektrot malzemesi yüksek vakum altında termal buharlaştırma yoluyla Spiro-OMeTAD HTL üzerine ~100 nm kalınlıkta kaplanarak PGH üretimi tamamlanmıştır.

2.4 Karakterizasyon Çalışmaları

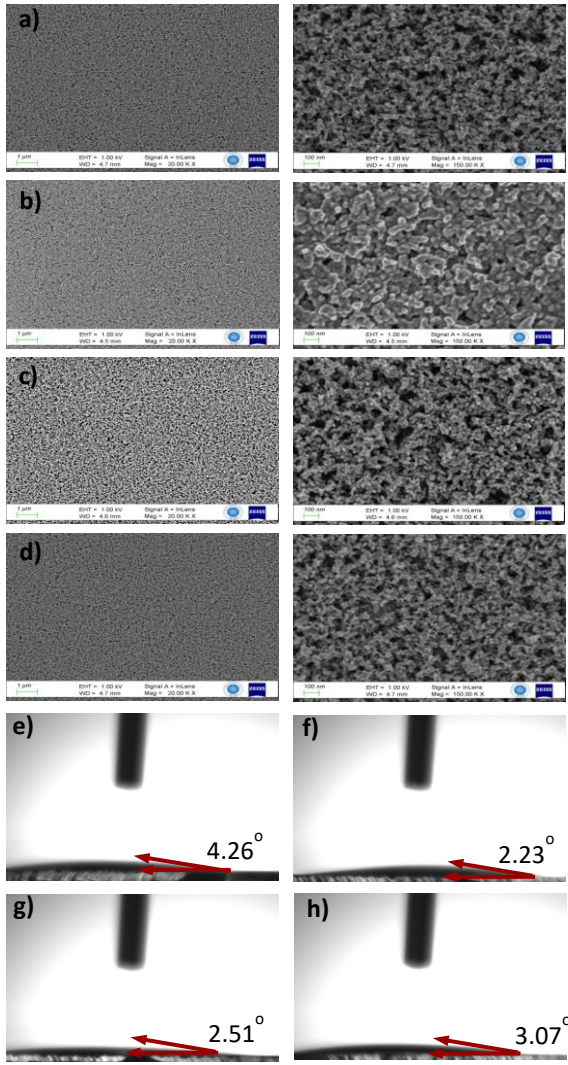
UV-vis-NIR spektrometresi (LAMBDA 1050, Perkin Elmer) ile saf ve Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT ve filmlerin ve CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin optik geçirgenlik ve soğurum spektrumları kaydedilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) (Bruker D8 ADVANCE) sistemi ile perovskit filmlerin

kristal özellikleri incelenmiştir. İnce filmlerin yüzeyleri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (S5500, Hitachi) ile analiz edilmiştir. Damla şekli analizörü (DSA100, KRÜSS) kullanılarak temas açısı ölçümü ile ETT filmlerin yüzey hidrofiliği değerlendirilmiştir. Hücrelere ait akım yoğunluğu-voltaj (J-V) karakteristikleri ABET Sun3000 güneş simülatörü ile 100 mW/cm² aydınlatma şiddeti altında Keithley 2400 sourcemeter kullanılarak ölçülmüştür.

3. Bulgular

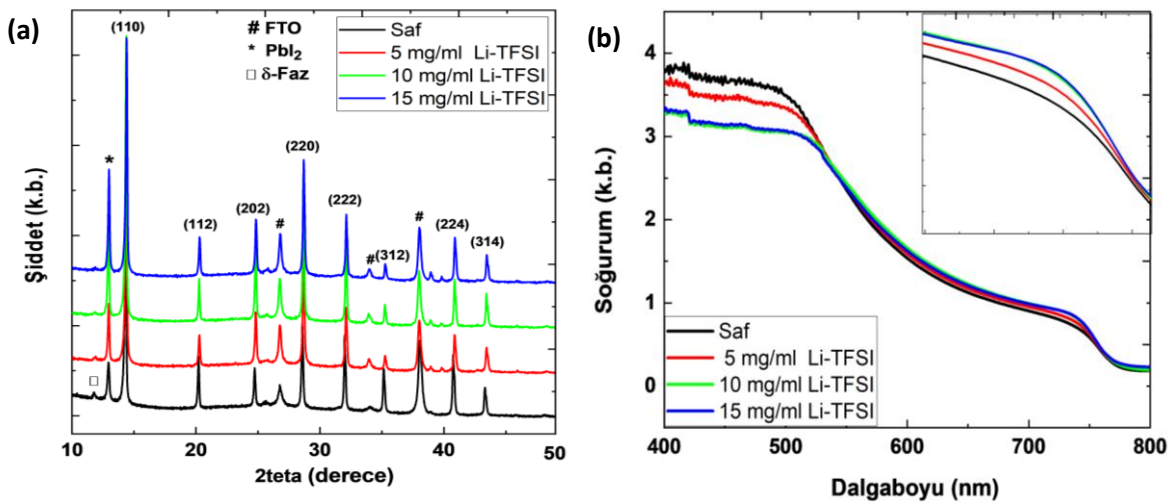
Üretilen saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmlerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 2 (a-d)). Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinden ETT filmlerin gözenekli yapıda olması nedeniyle belirgin bir farklılık görülmemektedir. Ayrıca, filmlerin yüzey görüntüsünde akım kaçığına sebep olabilecek iğne deliklerinin ve/veya aglomerasyonların bulunmadığı da görülmektedir. ETT filmlerin ıslanabilirlik davranışları üzerine büyütülecek perovskit filmlerin büyüme kinetikleri açısından önemli bir rol oynamaktadır. Ortam koşullarında gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri Şekil 2 (e-h)'de sunulmuştur. Saf ve Li-TFSI:TiO₂ katkılı ETT filmlerin temas açısı görüntüleri incelendiğinde saf TiO₂ ETT filmin 4,26° açı ile en yüksek değeri verdiği görülürken Li-TFSI:TiO₂ katkılı ETT filmlerde bu değer 2°-3° arasında değişmektedir. Bu durum Li-TFSI:TiO₂ katkılı ETT filmlerin yüzeyinin kısmen daha iyi hidrofilik davranışa sahip olduğunu göstermekte olup, perovskit tabakanın ETT yüzeyinde daha iyi bir ıslanabilirlik sergileme potansiyeli olduğu anlamına gelmektedir. Bir diğer ifade ile üçlü katyon CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin Li-TFSI:TiO₂ ETT yüzeylerine homojen olarak büyütülebilmesi için oldukça elverişli olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek faz saflığı ve kristalliğin yanı sıra daha düşük tane sınırı yoğunluğu hücre performansını ve kararlılığını önemli ölçüde artırmaktadır (Akman vd. 2021, Sadegh vd. 2023). Li-TFSI katkısının kristal yapıya etkisini tespit etmek amacıyla saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine kaplanan CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlere ait kristal özellikler XRD analizi ile belirlenmiştir. Şekil 3 (a)'da görüleceği üzere 2θ: 11,8°'de saf TiO₂ ETT /perovskit filmde baskın olarak görülen ve istenmeyen sarı faz olarak bilinen delta (δ) fazına ait pikin artan Li-TFSI katkısı ile azalarak 10 mg/ml değerinden sonra kaybolduğu görülmektedir. Bu durum δ fazının yok olmasıyla hem hücre performansının iyileşeceği hem de daha kararlı yapıların elde edileceğini işaret etmektedir. 2θ: 12,8° değerinde ise perovskit filmin kimyasal kompozisyonundan kaynaklanan Pbl₂ fazına ait pik görülmektedir. Artan Li-TFSI katkısı ile baskın hale gelen bu pikin hücre verimine olumlu katkı sunduğu literatürden bilinmektedir (Ma vd. 2022).



Şekil 2. a) Saf, b) 5 mg/ml, c) 10 mg/ml, d) 15 mg/ml konsantrasyona sahip Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT filmlerin farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri. e) Saf, f) 5 mg/ml, g) 10 mg/ml, h) 15 mg/ml konsantrasyona sahip Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT filmlerin temas açısı görüntüleri.

Tüm filmlerin CsFAMAPbI₂Br perovskit fazı ile eşleşen literatür ile uyumlu olarak 2θ: 14,6°, 20,3°, 24,8°, 28,7°, 32,1°, 35,2°, 40,9° ve 43,4° değerlerinde sırasıyla (110), (112), (202), (220), (222), (312), (224) ve (314) yönelimlerinde kırınım pikleri verdiği görülmektedir (Bu vd. 2017, Liv vd. 2018, Tien vd. 2023). Ayrıca, kırınım desenlerinde 2θ: 26,8°, 34,2° ve 37,9° de görülen piklerin ise FTO alttaş kaynaklı olduğu bilinmektedir (Cid vd. 2013, Xia vd. 2016). Li-TFSI:TiO₂ filmler saf TiO₂ filmler ile karşılaştırıldığında daha iyi bir kristal kaliteye işaret eden daha şiddetli kırınım pikleri sunduğu görülmektedir. Saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmlerin üzerine kaplanan CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin optik özelliklerini incelemek amacıyla 400-800 nm dalga boyu aralığında soğurum spektrumları alınmış ve Şekil 3 (b)'de sunulmuştur. Tüm perovskit filmlerin yaklaşık 770 nm dalga boyunda ilgili perovskit kompozisyonu ile uyumlu olacak şekilde karakteristik soğurum kenarı verdiği görülmektedir. Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine büyütülen perovskit filmlerin saf TiO₂ ETT üzerine büyütülen perovskit filme kıyasla uzun dalga boyu değerlerinde (>500 nm) kısmen daha yüksek bir soğurum şiddeti sunduğu tespit edilmiştir. Bu durum Li-TFSI katkısının perovskit filmin büyüme kinetiğini değiştirmesi ve daha iyi bir kristalografik kalite sunması ile ilişkilendirilebilir. Bu sonuç, Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine büyütülen perovskit filmlerin hücre mimarisinde önemli bir avantaj sunabileceğini göstermektedir, çünkü güneş spektrumunun en etkin olduğu bölgede daha yüksek bir soğurum sağlamaktadır. Diğer taraftan, <500 nm dalga boyu altında Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine büyütülen perovskit filmlerin saf film ile kıyaslandığında daha düşük soğurum şiddeti sergilediği görülmektedir.



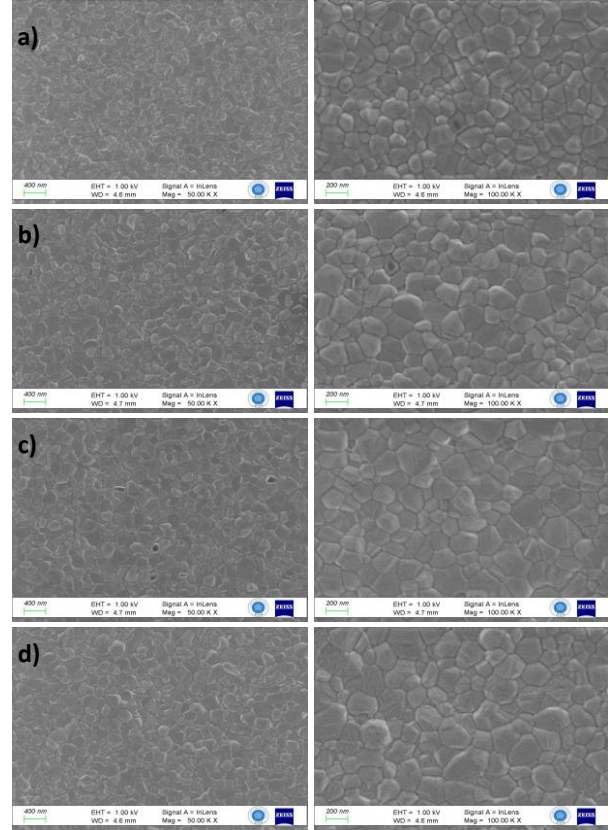
Şekil 3. Saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin a) XRD desenleri ve b) soğurum spektrumları.

Her ne kadar 400-500 nm aralığı görünür bölgede kalsa da <400 nm altındaki yüksek enerjili UV bölge perovskit filmlerin bozunumunu tetiklemesi sebebiyle perovskit mimarisinde soğurumun tercih edilmediği bölge olarak bilinmektedir (Han vd. 2020, Zhao vd. 2024). Bu sebeple hedef filmlerin kontrol filmlere kıyasla daha iyi bir UV ışık kararlılığı sunma potansiyeli olduğu da söylenebilir. Sonuç olarak uzun dalga boyu değerlerinde soğurumun artması önemli bir kazanım olsa da düşük dalga boyu değerlerinde bir miktar düşüş görülmektedir. Bu durum, hücreye ait fotovoltaiik parametrelerde (özellikle J_{sc}) önemli bir değişim beklenmediği şeklinde yorumlanabilir.

CsFAMAPbI₂Br perovskit soğurucu tabakanın saf TiO₂ ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmlerin yüzeyindeki büyüme kinetiğini anlamak amacıyla ilgili filmlere ait farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri Şekil 4'te sunulmuştur. Yüzey SEM görüntülerinden görüleceği üzere CsFAMAPbI₂Br soğurucu tabakası saf ve Li-TFSI:TiO₂ tabakaları üzerine homojen bir şekilde kaplanmıştır. Şekil 4 (a)'da verilen saf perovskit filme ait SEM görüntüsünün akım kaçaklarına sebep olacak şekilde derin tane sınırları içerdiği görülürken; Li-TFSI:TiO₂ ETT üzerine büyütülen perovskit filmlerin daha sıkı bir morfolojide büyüdüğü söylenebilir. Ayrıca Li-TFSI:TiO₂ ETT üzerine büyütülen perovskit filmlerin tane boyutunun kontrol filmine kıyasla kısmen daha büyük olduğu görülmektedir. Filmlere ait tüm analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin Li-TFSI:TiO₂ ETT yüzeyinde daha iyi optik, morfolojik ve yapısal özellikler sunacak şekilde bir büyüme sergilediği sonucuna varılmaktadır.

FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsFAMAPbI₂Br/Spiro-OMeTAD/Ag hücre mimarisinde üretilen PGH'lerin fotovoltaiik özellikleri 100 mW/cm² ışık altında test edilmiştir. Li-TFSI:TiO₂ katkısının hücre performansı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla saf ve Li-TFSI:TiO₂ katkılı ETT filmler üzerine hazırlanan hücrelerin fotovoltaiik performansı Şekil 5'te sunulmuştur. Şekil 5(a)'da sunulan J-V karakteristiklerinden elde edilen saf ve Li-TFSI:TiO₂ katkılı hücrelerin fotovoltaiik performans değerleri Çizelge 1'de özetlenmiştir. Saf TiO₂ ETT ile üretilen hücreden 23,98 mA.cm⁻² J_{sc} değeri ile %18,16 GDV elde edilirken, en yüksek verim değerine (%19,98) 24,13 mA.cm⁻² J_{sc} değeri ile 10 mg/ml konsantrasyona sahip Li-TFSI:TiO₂ tabanlı hücre ile ulaşılmıştır. Hücre performansının artan Li-TFSI katkısı ile belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Li-TFSI katkısı ile hücrelerin açık V_{oc} ve FF parametrelerinde de belirgin bir artış gözlenmiştir. Saf hücrede V_{oc} değeri 1,03 V iken Li-TFSI:TiO₂ katkılı hücrelerde bu değer 1,07 V

değerine ulaşmıştır. Benzer şekilde, saf TiO₂ ETT tabanlı hücre %73,75 FF değeri sunarken 10 mg/ml Li-TFSI:TiO₂ ETT tabanlı hücre için bu değer %78,69 olarak elde edilmiştir. Li-TFSI:TiO₂ katkılı PGH'nin performansındaki bu artış Li⁺ ve TFSI⁻ iyonlarının ETT/perovskit arayüzeyinde ve perovskit filmler üzerinde etkili bir şekilde kusurları pasifleştirerek yük transferini iyileştirmesine atfedilebilir.



Şekil 4. a) Saf, b) 5 mg/ml, c) 10 mg/ml ve d) 15 mg/ml konsantrasyona sahip Li-TFSI katkılı ETT filmler üzerine büyütülen perovskit filmlerin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri.

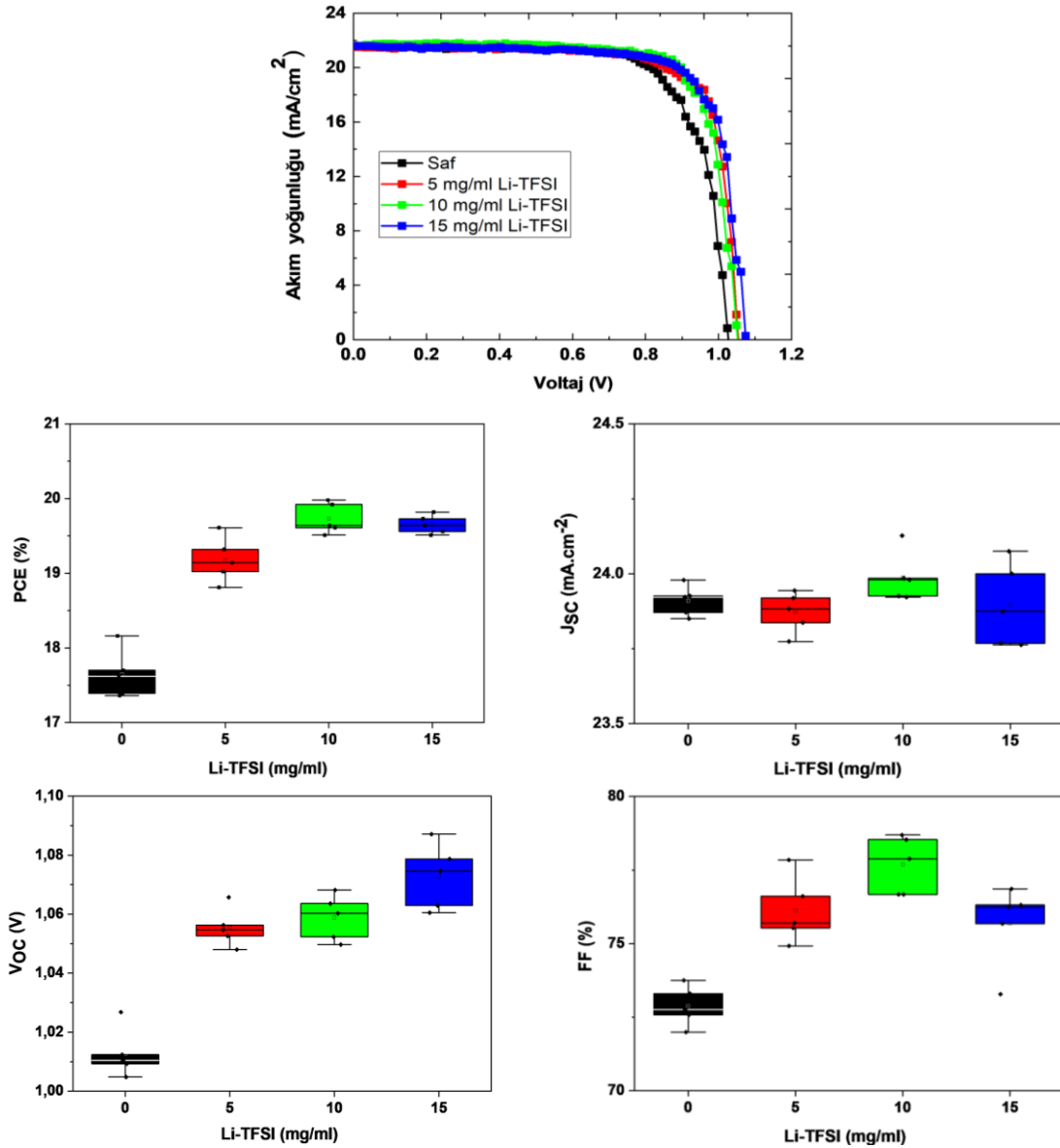
Çizelge 1. Saf ve farklı konsantrasyonlarda Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT tabanlı hücrelere ait fotovoltaiik parametreler.

ETT	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	GDV (%)
Saf TiO ₂	23,98±	1,03±	73,75±	18,2±
	0,05	0,01	0,68	0,3
5 mg/ml Li-TFSI	23,88±	1,05±	77,84±	19,6±
	0,07	0,01	1,14	0,3
10 mg/ml Li-TFSI	24,13±	1,05±	78,69±	20,0±
	0,08	0,01	0,98	0,2
15 mg/ml Li-TFSI	24,00±	1,07±	76,86±	19,8±
	0,14	0,01	1,40	0,1

Son olarak elde edilen fotovoltaiik performans değerlerinin tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla her oran için en az 4 hücre üretilerek fotovoltaiik parametreleri analiz edilmiştir.

Çizelge 2. Farklı katkı maddeleri kullanılarak hazırlanan TiO₂ ETT tabanlı hücelere ait fotovoltaik performans parametreleri (2019-2023 yılları arasında rapor edilen çalışmalar).

Katkı	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	GDV (%)	Ref.
B	23,71	1,10	78,6	20,5	Shi vd., 2019
Li-TFSI	24,13	1,05	78,7	20,0	Bu çalışmada
Ta	22,45	1,13	77,0	19,6	Chen vd., 2022
Ce	22,26	1,11	78,1	19,3	Jin vd., 2022
Ga	21,88	1,14	77,0	19,2	Mali vd., 2019
W	24,24	1,12	69,2	18,9	Wang vd., 2021
Re	23,15	0,93	50,0	18,6	Afzali vd., 2020
Ag	21,70	1,00	75,4	16,5	Chen vd., 2019
Sn	20,80	1,07	74,0	16,4	Su vd., 2020
Co	24,08	1,03	65,0	15,8	Nguyen vd., 2020
Al	24,06	0,97	67,0	15,3	Moshfeghi vd., 2022
Zr	23,66	0,92	56,8	12,4	Qureshi vd., 2021
Er	18,22	0,96	66,0	11,5	Venkatachalam vd., 2019
Nd	7,51	1,60	83,5	10,1	Gao vd., 2023
Ca	19,28	0,83	61,2	9,8	Arshad vd., 2022
Mg	16,02	0,98	59,0	9,4	Ghazanfarpour vd., 2023
Nb	16,98	0,78	54,0	7,2	Bidaki vd., 2022
S	13,90	1,00	43,2	6,0	Abd Mutalib vd., 2022



Şekil 5. Saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT tabanlı hücelere ait a) J-V karakteristikleri. Her oran için elde edilen parametrelerinin tekrarlanabilirliğini gösteren histogram verileri: b) GDV, c) J_{sc}, d) V_{oc}, e) FF değerleri.

Şekil 5 (b-e)'de verilen histogram verilerinden tüm hücrelerin iyi bir tekrarlanabilirlik sunduğu ve parametrelerdeki değişimin en iyi performans sunan hücreler ile aynı trendi sergilediği görülmektedir. Bu durum yüksek güvenilirlik ve tekrarlanabilirlik sunan perovskit hücrelerin büyük ölçekli üretimi ve ticarileşme potansiyeli açısından ümit vericidir.

Çizelge 2'de farklı katkı maddeleri katkılanarak hazırlanan TiO₂ ETT tabanlı hücrelere ait fotovoltaik performans parametreleri sunulmuştur. Li-TFSI:TiO₂ ETT ile %19,98'lik bir GDV değeri elde edilen bu çalışmanın literatürde yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında oldukça iyi bir performans sergilediği değerlendirilmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, Li-TFSI katkısının mp-TiO₂ ETT filmlerin optik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin yanı sıra üretilen hücrelerin fotovoltaik performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT filmlerde taşıyıcıların rekombinasyonunun azaldığı ve yük transferinin iyileştiği elde edilen fotovoltaik sonuçlardan gözlemlenmiştir. Saf TiO₂ ETT ile üretilen CsFAMAPbI₂Br hücre mimarisinde %18,16'lık bir GDV elde edilirken, 10 mg/ml Li-TFSI katkılı hücrede %19,98'lik bir GDV değerine ulaşılmıştır. Bu çalışmanın, katkılama mühendisliği ile optimize edilen ETT'lerin daha yüksek performans sunan PGH'lerin geliştirilmesine yönelik ilerici çalışmaları teşvik edebileceği öngörülmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Deney, Fikir Sahibi Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak
Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Deney, Fikir Sahibi Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak
Yazar 3: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Deney, Fikir Sahibi Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak
Yazar 4: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Deney, Fikir Sahibi Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

Abd Mutalib, M.; Ahmad Ludin, N.; Su'ait, M.S.; Davies, M.; Sepeai, S.; Mat Teridi, M.A.; Mohamad Noh, M.F.; Ibrahim, M.A., 2022. Performance-enhancing sulfur-doped TiO₂ photoanodes for perovskite solar cells. *Applied Sciences*, **12(1)**, 429. <https://doi.org/10.3390/app12010429>

Afzali, M., Mostafavi, A., & Shamspur, T., 2020. Performance enhancement of perovskite solar cells by rhenium doping in nano-TiO₂ compact layer. *Organic Electronics*, **86**, 105907. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105907>

Akin, S., Arora, N., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Friend, R. H., & Dar, M. I., 2020. New strategies for defect passivation in high-efficiency perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, **10(13)**, 1903090. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903090>

Akman, E., & Akin, S., 2021. Poly (N, N'-bis-4-butylphenyl-N, N'-bisphenyl) benzidine-based interfacial passivation strategy promoting efficiency and operational stability of perovskite solar cells in regular architecture. *Advanced Materials*, **33(2)**, 2006087. <https://doi.org/10.1002/adma.202006087>

Akman, E., Shalan, A. E., Sadegh, F., Akin, S., 2021. Moisture-resistant FAPbI₃ perovskite solar cell with 22.25% power conversion efficiency through pentafluorobenzyl phosphonic acid passivation. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, **14(4)**, 1176-1183. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002707>

Arshad, Z., Shakir, S., Khoja, A. H., Javed, A. H., Anwar, M., Rehman, A., Farrukh, S., 2022. Performance analysis of calcium-doped titania (TiO₂) as an effective electron transport layer (ETL) for perovskite solar cells. *Energies*, **15(4)**, 1408. <https://doi.org/10.3390/en15041408>

Bu, T., Liu, X., Zhou, Y., Yi, J., Huang, X., Luo, L., Xiao, J., Ku, Z., Peng, Y., Huang, F., Zhong, J., 2017. A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, **10(12)**, 2509-2515. <https://doi.org/10.1039/C7EE02634J>

Bidaki, A. Z., Abdizadeh, H., Pourshaban, E., Shadabroo, M. S., & Golobostanfard, M. R., 2022. Comparing the planar and porous Nb-doped TiO₂ photoanode of triple cation perovskite solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **138**, 106259. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106259>

Caprioglio, P., Cruz, D. S., Caicedo-Dávila, S., Zu, F., Sutanto, A. A., Peña-Camargo, F., Neher, D., 2021. Bi-functional interfaces by poly (ionic liquid) treatment in efficient pin and nip perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, **14(8)**, 4508-4522. <https://doi.org/10.1039/D1EE00869B>

Chavan, R. D., Bończak, B., Kruszyńska, J., Mahapatra, A., Ans, M., Nawrocki, J., Prochowicz, D., 2023. Molecular engineering of azahomofullerene-based electron transporting materials for efficient and stable perovskite solar cells. *Chemistry of Materials*, **35(19)**, 8309-8320. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903090>

- Chen, S. H., Chan, S. H., Lin, Y. T., & Wu, M. C., 2019. Enhanced power conversion efficiency of perovskite solar cells based on mesoscopic Ag-doped TiO₂ electron transport layer. *Applied Surface Science*, **469**, 18-26.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.256>
- Chen, H., Liu, T., Zhou, P., Li, S., Ren, J., He, H., Guo, S., 2020. Efficient bifacial passivation with crosslinked thioctic acid for high-performance methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *Advanced Materials*, **32(6)**, 1905661.
<https://doi.org/10.1002/adma.201905661>
- Chen, K. T., Hsu, C. H., Jiang, S. C., Liang, L. S., Gao, P., Qiu, Y., Lien, S. Y., 2022. Effect of annealing temperature on tantalum-doped TiO₂ as electron transport layer in perovskite solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **69(3)**, 1149-1154.
<https://doi.org/10.1109/TED.2022.3142652>
- Chen, L., Li, C., Xian, Y., Fu, S., Abudulimu, A., Li, D. B., Yan, Y., 2023. Incorporating potassium citrate to improve the performance of tin-lead perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, **13(32)**, 2301218.
<http://doi.org/10.1002/aenm.202301218>
- Cid, C. P., Spada, E. R., & Sartorelli, M. L., 2013. Effect of the cathodic polarization on structural and morphological properties of FTO and ITO thin films. *Applied Surface Science*, **273**, 603-606.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.085>
- Deng, X., Wang, Y., Chen, Y., Cui, Z., & Shi, C., 2019. Yttrium-doped TiO₂ compact layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*, **275**, 206-209.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.022>
- Ebiç, M., 2023. Perovskite güneş hücreleri için EMIMBF₄ iyonik sıvı katkılı SnO₂ elektron transfer tabakasının düşük sıcaklıkta üretimi ve optimizasyonu. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **13 (3)**, 2130-2142.
<https://doi.org/10.21597/jist.1273053>
- Ebiç, M., Akar, Ş., Akman, E., Özel, F., Akin, S., 2022. SnO₂ elektron transfer tabakasının slot-die tekniği ile üretimi ve optimizasyonu. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, **6 (1)**, 170-182.
<https://doi.org/10.46460/ijiea.1086169>
- Fuyuki, T., & Matsunami, H., 1986. Electronic properties of the interface between Si and TiO₂ deposited at very low temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics*, **25(9R)**, 1288.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.25.1288>
- Gao, T., Sui, H., Zhu, J., Chen, H., Tang, Q., & He, B., 2023. Enhanced electron extraction using neodymium ions doped TiO₂ for all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **965**, 171496.
<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171496>
- Ghazanfarpour, S., and Dehaj, M. S., 2023. Improvement of the photovoltaic performance of perovskite solar cells by modification of electron transport layer using Mg-doped TiO₂, Cs₂Co₃, and bilayer Mg-doped TiO₂/Cs₂Co₃. *Optical Materials*, **144**, 114312.
<http://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.017>
- Gil, B., Yun, A. J., Lim, J., Cho, J., Kim, B., Ryu, S., Park, B., 2023. Design of SnO₂ electron transport layer in perovskite solar cells to achieve 2000 h stability under 1 sun illumination and 85°C. *Advanced Materials Interfaces*, **10(11)**, 2202148.
<https://doi.org/10.1002/admi.202202148>
- Giordano, F., Abate, A., Correa Baena, J.P., Saliba, M., Matsui, T., Im, S.H., et al., 2016. Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Communications*, **7**, 10379.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10379>
- Han, C., Zhu, X., Martin, J. S., Lin, Y., Spears, S., & Yan, Y., 2020. Recent progress in engineering metal halide perovskites for efficient visible-light-driven photocatalysis. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, **13(16)**, 4005-4025.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202000953>
- Hui, W., Yang, Y., Xu, Q., Gu, H., Feng, S., Su, Z., Zhang, M., Wang, J., Li, X., Fang, J., Xia, F., Huang, W., 2020. Red-carbon-quantum-dot-doped SnO₂ composite with enhanced electron mobility for efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Materials*, **32(4)**, 1906374.
<https://doi.org/10.1002/adma.201906374>
- Ilyassov, B., Ibrayev, N., & Nuraje, N., 2015. Hierarchically assembled nanostructures and their photovoltaic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40**, 885-889.
<http://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.087>
- Iraj, M., Kolahdouz, M., Asl-Soleimani, E., Esmaeili, E., and Kolahdouz, Z., 2016. TiO₂ nanotube formation by Ti film anodization and their transport properties for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**, 6496-6501.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-4591-5>
- Jiang, Q., Zhao, Y., Zhang, X., Yang, X., Chen, Y., Chu, Z., Ye, Q., Li, X., Yin, Z., You, J., 2019. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nature Photonics*, **13(7)**, 500.
<https://doi.org/10.1038/s41566-019-0398-2>
- Jin, J., Li, H., Bi, W., Chen, C., Zhang, B., Xu, L., Biao, Dong., Song, H., Dai, Q., 2020. Efficient and stable perovskite solar cells through e-beam preparation of cerium doped TiO₂ electron transport layer, ultraviolet conversion layer CsPbBr₃ and the encapsulation layer Al₂O₃. *Solar Energy*, **198**, 187-193.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.048>

- Kavan, L., Tétreault, N., Moehl, T., & Grätzel, M., 2014. Electrochemical characterization of TiO₂ blocking layers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118(30)**, 16408-16418. <http://doi.org/10.1021/jp4103614>
- Krishna, A., Zhang, H., Zhou, Z., Gallet, T., Dankl, M., Ouellette, O., Hagfeldt, A., 2021. Nanoscale interfacial engineering enables highly stable and efficient perovskite photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, **14(10)**, 5552-5562. <https://doi.org/10.1039/D1EE02454J>
- Kruszyńska, J., Ostapko, J., Ozkaya, V., Surucu, B., Szawcow, O., Nikiforow, K., Holdynski, M., Tavakoli, M., Yadav, P., Satapathi, S., Akin, S., Prochowicz, D., 2022. Atomic layer engineering of aluminum-doped zinc oxide films for efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Materials Interfaces*, **9(17)**, 2200575. <https://doi.org/10.1002/admi.202200575>
- Liu, D., Li, S., Zhang, P., Wang, Y., Zhang, R., Sarvari, H., et al., 2017. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with Li-doped compact TiO₂ layer. *Nano Energy* **31**, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.028>
- Li, X., Chen, Y., Li, L., & Huang, J., 2018. Perovskite thin film consisting with one-dimensional nanowires. *Materials*, **11(9)**, 1759. <https://doi.org/10.3390%2Fma11091759>
- Ma, Z., Huang, D., Liu, Q., Yan, G., Xiao, Z., Chen, D., Huang, Y., 2022. Excess PbI₂ evolution for triple-cation based perovskite solar cells with 21.9% efficiency. *Journal of Energy Chemistry*, **66**, 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.07.030>
- Mali, S. S., Patil, J. V., Kim, H., & Hong, C. K., 2019. Gallium cationic incorporated compact TiO₂ as an efficient electron-transporting layer for stable perovskite solar cells, *Matter* **1**, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.04.001>
- Min, H., Lee, D. Y., Kim, J., Kim, G., Lee, K. S., Kim, J., Paik, J. M., Kim, K. Y., Kim, K., Kim, M., Shin, T., Il Seok, S., 2021. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature*, **598(7881)**, 444-450. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>
- Moshfeghi, E., and Entezari, M. H., 2022. Enhancement of the photovoltaic performance of perovskite solar cells via sono-synthesis of Al-doped TiO₂ as the electron transport layer. *International Journal of Energy Research*, **46(15)**, 23465-23479. <https://doi.org/10.1002/er.8643>
- Nagaraj, G., Mohammed, M. K., Shekargoftar, M., Sasikumar, P., Sakthivel, P., Ravi, G., Shalan, A. E., 2021. High-performance perovskite solar cells using the graphene quantum dot–modified SnO₂/ZnO photoelectrode. *Materials Today Energy*, **22**, 100853. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100853>
- Nguyen, T. M. H., & Bark, C. W., 2020. Synthesis of cobalt-doped TiO₂ based on metal–organic frameworks as an effective electron transport material in perovskite solar cells. *ACS Omega*, **5(5)**, 2280-2286. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03507>
- Ozkaya, V., Sadegh, F., Unal, M., Alkan, B., Ebic, M., Ozturk, T., Yilmaz, M., Akin, S., 2023. Eco-friendly boost for perovskite photovoltaics: harnessing cellulose-modified SnO₂ as a high-performance electron transporting material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15(49)**, 57338-57349. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c12698>
- Patel, K., Prochowicz, D., Akin, S., Kalam, A., Tavakoli, M. M., & Yadav, P., 2023. Applications of carbon-based materials for improving the performance and stability of perovskite solar cells. *Energy Technology*, **11(10)**, 2300228. <https://doi.org/10.1002/ente.202300228>
- Sadegh, F., Akin, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., Ruiz–Preciado, M. A., Wang, Z., Tavakoli, Graetzel, M., Hagfeldt, A., M., Tress, W., 2020. Highly efficient, stable and hysteresis–less planar perovskite solar cell based on chemical bath treated Zn₂SnO₄ electron transport layer. *Nano Energy*, **75**, 105038. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105038>
- Sadegh, F., Akman, E., Prochowicz, D., Tavakoli, M. M., Yadav, P., & Akin, S., 2022. Facile NaF treatment achieves 20% efficient ETL-free perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14(34)**, 38631-38641. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c06110>
- Sadegh, F., Ebic, M., Prochowicz, D., Ans, M., Kruszyńska, J., Satapathi, S., Moghadam, M., Yadav, P., Akin, S., 2023. Acetate-based ionic liquid engineering for efficient and stable CsPbI₂Br perovskite solar cells with an unprecedented fill factor over 83%. *Materials Today Physics*, **40**, 101301. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101301>
- Shi, X., Ding, Y., Zhou, S., Zhang, B., Cai, M., Yao, J., Nazeeruddin, M. K., 2019. Enhanced interfacial binding and electron extraction using boron-doped TiO₂ for highly efficient hysteresis-free perovskite solar cells. *Advanced Science*, **6(21)**, 1901213. <https://doi.org/10.1002/advs.201901213>
- Su, T. S., & Wei, T. C., 2020. Co-electrodeposition of Sn-doped TiO₂ electron-transporting layer for perovskite solar cells. *Physica Status Solidi (a)*, **217(1)**, 1900491. <http://doi.org/10.1002/pssa.201900491>
- Tien, C. H., Lai, H. Y., & Chen, L. C., 2023. Methylammonium halide salt interfacial modification of perovskite quantum dots/triple-cation perovskites

- enable efficient solar cells. *Scientific Reports*, **13(1)**, 5387.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-32697-z>
- Qureshi, A. A., Javed, H. M. A., Javed, S., Bashir, A., Usman, M., Akram, A., Raza, S. A., 2021. Incorporation of Zr-doped TiO₂ nanoparticles in electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells. *Surfaces and Interfaces*, **25**, 101299.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101299>
- Wang, H., Li, Y., Ba, X., Huang, L., & Yu, Y., 2015. TiO₂ thin films with rutile phase prepared by DC magnetron co-sputtering at room temperature: Effect of Cu incorporation. *Applied Surface Science*, **345**, 49-56.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.106>
- Wang, S., Liu, B., Zhu, Y., Ma, Z., Liu, B., Miao, X., Ma, R., Wang, C., 2018. Enhanced performance of TiO₂-based perovskite solar cells with Ru-doped TiO₂ electron transport layer. *Solar Energy*, **169**, 335-342.
<http://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.005>
- Wang, H., Zhao, C., Yin, L., Li, X., Tu, X., Lim, E. G., Zhao, C. Z., 2021. W-doped TiO₂ as electron transport layer for high performance solution-processed perovskite solar cells. *Applied Surface Science*, **563**, 150298.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150298>
- Wu, Y., Zhu, H., Yu, B. B., Akin, S., Liu, Y., Shen, Z., Pan, L., Cai, H., 2022. Interface modification to achieve high-efficiency and stable perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, **433**, 134613.
<http://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134613>
- Xia, R., Wang, S., Wang, X., Dong, W., & Fang, X. 2016., Fabrication of hierarchical anatase TiO₂ nanostructure for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16(6)**, 5810-5814.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12053>
- Valadi, K., Gharibi, S., Taheri-Ledari, R., Akin, S., Maleki, A., & Shalan, A. E., 2021. Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **19(3)**, 2185-2207.
<http://doi.org/10.1007/s10311-020-01171-x>
- Venkatachalam, P., Kalaivani, T., & Krishnakumar, N., 2019. Perovskite sensitized erbium doped TiO₂ photoanode solar cells with enhanced photovoltaic performance. *Optical Materials*, **94**, 1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.039>
- Ye, Q., Zhao, Y., Mu, S., Ma, F., Gao, F., Chu, Z., Yin, Z., Gao, P., Zhang, X., You, J., 2019. Cesium lead inorganic solar cell with efficiency beyond 18% via reduced charge recombination. *Advanced materials*, **31(49)**, 1905143.
<https://doi.org/10.1002/adma.201905143>
- Zhang, H., Shi, J., Xu, X., Zhu, L., Luo, Y., Li, D., & Meng, Q., 2016. Mg-doped TiO₂ boosts the efficiency of planar perovskite solar cells to exceed 19%. *Journal of Materials Chemistry A*, **4(40)**, 15383-15389.
<https://doi.org/10.1039/C6TA06879K>
- Zhang, Z., Gao, Y., Li, Z., Qiao, L., Xiong, Q., Deng, L., Gao, P., 2021. Marked passivation effect of naphthalene-1, 8-dicarboximides in high-performance perovskite solar cells. *Advanced Materials*, **33(31)**, 2008405.
<https://doi.org/10.1002/adma.202008405>
- Zhao, Y., Tan, H., Yuan, H., Yang, Z., Fan, J. Z., Kim, J., Voznyy, O., Gong, X., Quan, L., Tan, C. S., Hofkens, J., Yu, D., Zhao, Q., Sargent, E. H., 2018. Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells. *Nature Communications*, **9(1)**, 1607.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04029-7>
- Zhao, N., & Wang, J., 2024. Solar full spectrum management in low and medium temperature light-driven chemical hydrogen synthesis-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **196**, 114368.
<http://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114368>

Daldırmalı kaplama yöntemi ile ZnO Nanoparçacıkların Kenevir Dokuma Kumaşlara Emdirilmesi ve Karakterizasyonu

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 03.01.2024

Kabul/Accepted: 20.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Impregnation and Characterization of ZnO Nanoparticles on Hemp Woven Fabrics by Dip Coating Method

Abdullah GÜL* 

Yozgat Bozok Üniversitesi, Kenevir Araştırmaları Enstitüsü, Malzeme ve Enerji ABD, Yozgat, Türkiye

© Ayfon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada %100 kenevir ipliklerinden elde edilmiş dokuma kumaşlara daldırmalı kaplama (dip-coating) yöntemi ile çinko oksit (ZnO) nanoparçacıklar emdirilmiştir. Ham ve modifiyeli kenevir dokuma kumaşların yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özellikleri karşılaştırılmıştır. Yapılan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) analizleri sonucunda modifiyeli kenevir dokuma kumaşlarında ZnO metal oksit varlığı tespit edilmiştir. ZnO nanoparçacık emdirilmiş kumaşların tarama elektron mikroskopu (SEM) ile morfolojik özellikleri incelenmiş ve kumaş yapısı üzerinde yer yer boşluklu olsa da homojen kaplama elde edildiği gözlemlenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ZnO nanoparçacık ihtiva eden kumaşların sıcaklıkla kütle değişimlerinin ham kumaşa göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kopma mukavemeti analizi ile ZnO nanoparçacık içeren kumaşın mukavemet ve kopma uzama değerlerinde belirgin bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. ZnO nanoparçacık emdirilen kumaşların temas açısının (56.95o) ham kumaş temas açısından (62.83o) daha küçük olduğu, bunun sonucu olarak kumaş hidrofilik özelliğinin arttığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, ZnO nanoparçacıkların daldırmalı kaplama ile kumaşa emdirilmesi yaklaşımının yüksek performanslı kenevir tekstil ürünlerinin geliştirilmesi için umut verici olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kenevir, Çinko oksit, ZnO, SEM, Mukavemet, Temas açısı.

Abstract

In this study, woven fabrics made from 100% hemp yarns were impregnated with zinc oxide (ZnO) nanoparticles using the dip-coating method. Structural, morphological, physical, mechanical and thermal properties of raw and modified hemp woven fabrics were compared. As a result of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses, the presence of ZnO metal oxide in modified hemp woven fabrics was detected. The morphological properties of ZnO nanoparticle impregnated fabrics were examined with scanning electron microscopy (SEM) and it was observed that a homogeneous coating was obtained, although there were gaps on the fabric structure. Thermogravimetric analysis (TGA) results showed that the mass changes of fabrics containing ZnO nanoparticles with temperature were higher than the raw fabric. With the breaking strength analysis, it was determined that there was no significant change in the strength and breaking elongation values of the fabric containing ZnO nanoparticles. It was determined that the contact angle of ZnO nanoparticle impregnated fabrics (56.95o) was smaller than the raw fabric contact angle (62.83o), and as a result, the fabric hydrophilicity increased. The results obtained in this study showed that the approach of impregnating ZnO nanoparticles into fabric by dip coating is promising for the development of high-performance hemp textile products.

Keywords: Hemp, Zinc oxide, ZnO, SEM, Strength, Contact angle.

1. Giriş

Petrol fiyatlarının artışı, endüstriyel atık sorunları ve insanlardaki çevre hassasiyeti, araştırmacıları ve sektörleri sürdürülebilir kaynaklar ile yenilenebilirlik üzerine ciddi araştırmalar ortaya koymaya itmektedir (Dai and Fan 2010). Gerçekleştirilen çalışmalarla birlikte yenilenebilir ve sürdürülebilir nitelikte olması ile beraber sahip olduğu üstün performans özellikleri nedeniyle kenevir; medikal ve endüstriyel uygulamalarıyla her geçen gün önemli bir malzeme konumuna gelmiştir. Kenevir, cannabaceae familyasına ait olup odunsu ve bir yıllık bir bitki türüdür. Anavatani Asya bölgesi olmakla beraber değişik nedenlerle tüm dünyaya yayılmış bulunmaktadır.

Günümüzde iki önemli alt türü bulunmaktadır. Bunlar; Cannabis sativa ve Cannabis indica'dır. Cannabis sativa, lif verimi bakımından üstün olmasından dolayı endüstriyel uygulamalar için daha çok kullanılmaktadır. Diğer bir tür olan Cannabis indica ise daha çok narkotik hammaddesi olarak kullanılabilmesi nedeniyle tüm dünyada ekimi yasaklanmış bir türdür. Kenevir, insanlık tarihindeki ekimi yapılan ilk kültür bitkisi türlerinden biridir (Şekil 1). Pamuk teknolojisinin ilerlemesi, kenevir karışı yaptırımlar ve yapay liflerin pazara çıkması sonucunda 20.yy'dan itibaren kenevir önemini kaybetmiştir. Son yıllarda ise pandeminin etkisil ve çevresel sorunlar nedeniyle kenevir lifi eski önemini tekrar kazanmaya

başlamış ve bu doğrultuda doğal ve sentetik liflerle kompozit karışımlar elde edilerek üstün özellikli, sürdürülebilir ürünlerinin üretimi ivme kazanmıştır (Acar ve Dönmez 2016).



Şekil 1. Kenevir sakındaki tekstil üretimine uygun primer lifleri

Günümüzde doğal, biyo-bozunur ve sürdürülebilir malzemelerin önemli hale gelmesiyle, kenevir elyafı da, hidrokarbon kaynaklı yapay elyaflarla kıyaslandığında, yüksek çevreci özellikleri ve doğal proses potansiyeli ile fark yaratmaktadır. Ekolojik ve sürdürülebilirlik algısının büyük önem kazanması ile dünyada ve ülkemizde kenevir elyafı işlenmesinde kayda değer artış görülmektedir. Kenevir bitkisi yetiştirilmesi esnasında, pamuk ve ketenden farklı olarak gübre ve tarım ilacına ihtiyaç duymadığından, sürdürülebilir ve çevre dostu olarak üretilebilmektedir. Geldiğimiz nokta itibarıyla ülkemizde Yozgat, Samsun, Amasya, Sinop, Antalya, Bartın, Çorum, Kastamonu, İzmir, Kayseri, Malatya, Ordu, Rize, Burdur, Karabük, Tokat, Uşak, Şanlıurfa, Kütahya ve Zonguldak olmak üzere 20 ilde izne ve denetime bağlı olarak endüstriyel kenevir yetiştiriciliği yapılabilmektedir. Birçok araştırma ve projeler dahilinde kenevir esaslı üretilen tekstil ürünlerinin tasarlanması, katma değer yaratan ürünler elde edilmesi ve prosesin sürdürülebilmesi ile ilgili çalışmalar devam etmektedir (Şahinbaşkan 2019).

Bir malzemenin kimyasal ve fiziksel özellikleri kütleden nanometre ölçeğine doğru değişmektedir. Bu nedenle, bir nanoparçacık, yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle daha fazla reaktivite ve diğer bazı benzersiz özellikler gösterebilmektedir (Selvam et al. 2010, Simoncic et al. 2010.. Nanoteknoloji uygulamaları, muazzam ekonomik potansiyelinin bir sonucu olarak hemen hemen her sektöre yaygın olarak kullanılmaktadır (Salem et al. 2020). Tekstil sektörü de nanopartiküllerin sayısız faydasını uygulayan bu sektörlerden biridir. Ayrıca tüketicilerin uzun ömürlü ve sürdürülebilir pratik giysilere olan talebi, nano materyallerin tekstilde kullanılmasına kapı açmıştır (Yetişen et al. 2016). Farklı nanopartiküllerin spesifik faydaları, tekstil alanında, fonksiyonel tekstiller üretmek için kullanılmaktadır.

Farklı nanopartiküllerle kaplanmış çok fonksiyonlu tekstil malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Gümüş (Ag), çinko oksit (ZnO), titanyum

dioksit (TiO₂) ve silikon dioksit (SiO₂) gibi nanopartiküller, araştırmacılar tarafından fonksiyonel özellik kazandırmak ve modern pazarların talebini karşılamak için kullanılmıştır (Dastjerdi and Montazer 2010, Tania et al. 2019, Pan and Wang 2001). Örneğin gümüş nanopartiküllerin potansiyelinden yararlanılarak antibakteriyel aktivitesi yüksek bir kumaş üretilmiştir (Tania et al. 2021, Zahran et al. 2014, Tania et al. 2019). ZnO; geniş yüzey alanı, yüksek verim, kimyasal kararlılık ve yüzey fonksiyonel grupları gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler içerir (Kataria et al. 2017). ZnO, geniş bant aralığına, yüksek elektron hareketliliğine ve iyi optik ve elektriksel özelliklere sahip bir yarı iletkenidir. Çevre dostu olması, biyoyoumluluğu ve düşük fiyatı nedeniyle (opto)elektronik uygulamalara ek olarak tekstil malzemelerinin modifiye edilmesi için de uygun bir metal oksit yarıiletken malzemedir (Salari et al. 2019). Bununla birlikte, ZnO nanopartiküllerinin; güneşten koruyucular, UV emiciler, yansıma önleyici kaplamalar, fotokataliz, katalizör, güneş pilleri, sensörler, ekranlar, piezoelektrik cihazlar, elektro-akustik, ışık yayan diyot, fotodiyotlar ve UV ışığı gibi diğer dikkate değer potansiyel uygulamalar nedeniyle oldukça ilgi çekici uygulamalarda kullanılmaktadır (Dastjerdi and Montazer 2010, Arnold et al. 2003, Baltakesmez et al. 2011). ZnO'nun bireysel özellikler kazandıran etki mekanizmalarının yanı sıra ZnO'nun tekstil elyafları üzerindeki performansını ve verimliliğini etkileyen çeşitli parametreler de dikkat çekicidir (Şekil 2). Ancak literatürde, ZnO tabanlı nano yapı malzemelerin tekstilde kullanım potansiyeline yönelik çalışmalar sınırlıdır.



Şekil 2. ZnO'nun tekstil malzemeleri üzerindeki fonksiyonel özelliklerinin şematik gösterimi.

Tekstil endüstrisinde, kumaşlara çok işlevli özellikler kazandırmak için ZnO nanopartikülleri uygulanmıştır. Ayrıca ZnO nanopartikülleri biyolojik olarak uyumlu, toksik olmayan ve çevre dostu olup, onları tekstil

uygulamaları için umut verici bir malzeme haline getirmektedir (Mohammadipour-Nodoushan et al. 2023). ZnO nanoyapılarını tekstil malzemelerine uygulamak için; hidrotermal yol, ultrasonik ışınlama tekniği, katman katman biriktirme, emdirme kurutma ve sol-jel işlemi uygulanabilmektedir (Majumdar et al. 2018, Pintarić et al. 2020, Li et al. 2011, Uğur vd.2010). Yapılan literatür araştırmalarında nano boyutta çinko oksit kaplama yapılmış %100 kenevir dokuma kumaş yapılarının özelliklerinin incelenmesine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada, %2,5 ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım çalışmalarında çözücü için saf su kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH, sıcaklık ve yoğunluk değerleri ölçülmüş ve daldırmalı kaplama yöntemi ile kenevir kumaşa emdirilmiştir. ZnO emdirilmiş kenevir dokuma kumaşın yapısal karakterizasyonu için FTIR, morfolojik analiz için SEM-EDX, termal karakterizasyonu için TGA, mekanik özellikleri için mukavemet, su emicilik özelliği için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

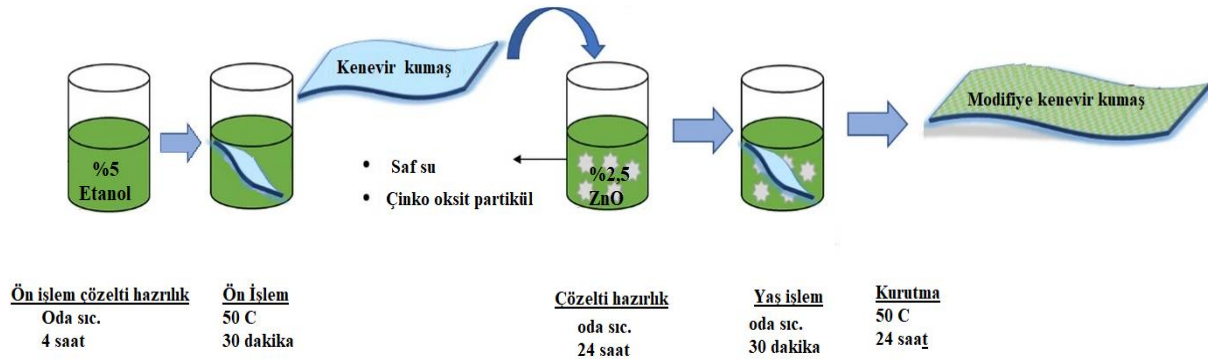
2. Materyal ve Metot

2.1 Malzemeler

Bu çalışmada %100 kenevir dokuma kumaş Filofibra şirketinden temin edilmiştir. Atkı ve çözgü iplik numarası aynı olup Nm36'dır. Çözgü ve atkı sıklıkları sırası ile 58 ve 56 tel/cm olup kumaş gramajı 127 GSM'dir ve bezayağı dokuma örgüsüne sahiptir. Etanol (>%98) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Sulu çözeltide yeşil sentez yöntemiyle elde edilmiş yaklaşık 38 nm boyutunda ZnO nanoparçacık tozu kullanılmıştır).

2.2 Metot

İlk olarak, etanol yıkama (ön işlem) ve ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirme (yaş işlem) işlemleri için %100 kenevir dokuma kumaşı 20x20 cm boyutlarında kesildi. Ardından Şekil 3'de verildiği gibi kenevir kumaşı olası safsızlıklardan arındırmak için %5'lik etanol çözeltisi içerisinde 50°C'de 30 dakika ön işleme alındı. Ön işlem sonrası kenevir kumaş 50°C'de 24 saat etüvde kurutmaya bırakılarak yaş işleme hazır hale getirildi.



Şekil 3. Kenevir kumaşa ZnO nanoparçacık sulu çözelti emdirme işlemine ait adımlar

Şekil 4'de gözüktüğü gibi ZnO nanoparçacıklı sulu çözelti %2,5 konsantrasyona sahip olacak şekilde hazırlandı. Çözelti ilk önce 50 °C'de 30 dakika bir manyetik karıştırıcı ısıtıcıda karıştırıldı, ardından oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Hazırlanan çözeltilere ait parametreler Çizelge 1 verilmiştir. Hazırlanan ZnO nanoparçacık sulu çözeltisinin kenevir kumaşa emdirilmesinde daldırmalı kaplama yöntemi kullanıldı.

Çizelge 1. Nano partikül çinko oksit çözelti parametreleri

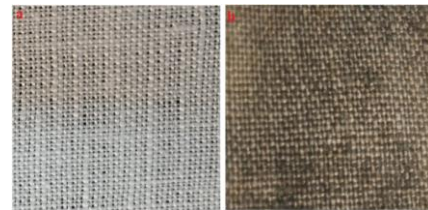
Çinko oksit oranı (%)	Çözelti pH	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (gr/cm ³)
2,5	10,56	29,7	1,14

Süreç sonrası elde edilen modifiyeli ve ham kenevir kumaşlara ait fotoğraf görüntüleri Şekil 5'de verilmiştir. Daldırmalı kaplama yöntemi ile yapılan yaş işlem çalışmasında ön işlem görmüş ve kurutulmuş kenevir kumaş oda sıcaklığında 30 dakika boyunca emdirme işlemi görmüştür. Daha sonra ise yüzey suyu kuru bez yardımı ile uzaklaştırıldıktan sonra etüvde 50 °C 24 saat kurutmaya

bırakılmıştır. Yaş işlem öncesi ve sonrası olarak kenevir kumaşlara ait görseller Şekil 5'de paylaşılmıştır.



Şekil 4. ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi



Şekil 5. (a) İşlem görmemiş kenevir kumaş, (b) ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir kumaş

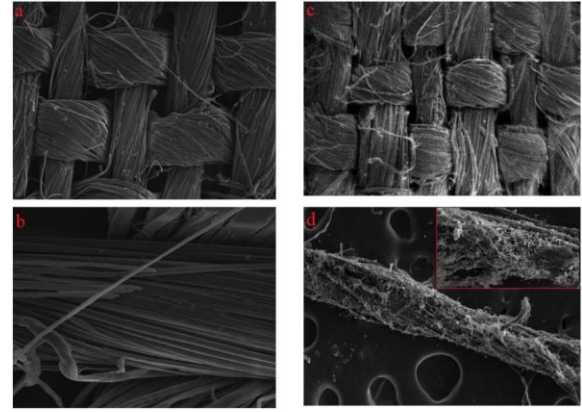
ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir dokuma kumaşın morfolojik ve yüzey yapısının incelenmesi için öncelikle Cressington 108auto altın kaplama cihazında kumaş örneklerine altın film kaplama yapıldı ve yüzey ZEISS marka EVO/LS10 model SEM cihazı ile görüntülendi.

Mukavemet testleri EN ISO 2062 standardına göre 50 mm/dk çene hızında ve çeneler arası 12 cm olacak şekilde 0,05 MPa ön gerilim ile gerçekleştirildi. Her numune için üç mukavemet testi yapıldı. Modifiye edilen kenevir kumaşın yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Yozgat Bozok Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarındaki Perkin Elmer Spectrum-400 FTIR cihazı ile ASTM-E168 standardına göre 4000-450 cm^{-1} dalga boyu aralığında FTIR analizleri yapıldı. Kimyasal kinetik ve bozunma sistematığının belirlenmesi için KSÜ Fen Fakültesi-Analitik Kimya Laboratuvarında bulunan SII marka TG/DTA 6300 model TGA cihazı ile azot gazı (N_2) varlığında 10 $^{\circ}\text{C}$ /dakika ısıtma hızında ve 30-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında TGA analizleri yapıldı. Termal analiz yöntemi ASTM-D3417 standardına göre gerçekleştirildi. İşlem öncesi ve sonrası kumaşların su emicilik özelliklerine ZnO nanoparçacıkların etkisini görmek için KSÜ-ÜSKİM laboratuvarında KSV Attansion marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı ve her numune için ölçüm 10 kez tekrarlandı.

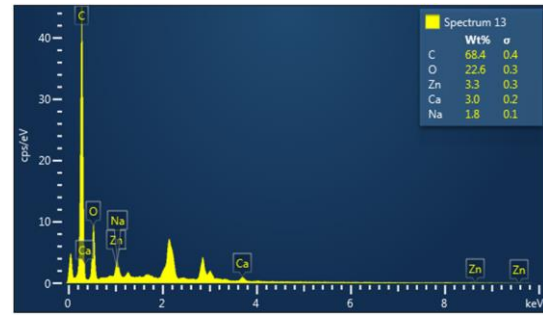
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. SEM analizi

Kenevir dokuma kumaşa ZnO nanoparçacık sulu çözelti emdirilmesinden sonra kumaş/iplik yüzeyinin morfolojik SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Şekil 6(a-d)'de verilen SEM görüntüleri kumaş için $\times 200$ (a ve c), iplik için $\times 3000$ (b ve d) büyütme ile alınmıştır. Ham kumaşa ait SEM görüntüleri (kumaş Şekil 6(a) ve iplik Şekil 6(b)) dikkate alındığında ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir kumaş ipliklerinde (Şekil 6(c) ve iplik Şekil 6(d)) çözelti kalıntıları açık bir şekilde gözükmemektedir. Böylece, ZnO nanoparçacıklarının kenevir kumaş ipliklerinin içinde ve yüzeyinde varlığından söz edilebilir. Bunun kanıtı olarak, her iki kumaş örneğine EDS analizi uygulanmış ve spektrumlar Şekil 7'de elementel kütle yüzdeleri ise Çizelge 2'de verilmiştir. EDS analizinden elde edilen elementel kütle kompozisyonu verilerinde kenevir kumaş yüzeyine emdirilen çinko nanopartiküllerinin kütle yüzdesini %3,3 oranında bulunmuştur. EDS analiz sonuçları karbon (C) elementinin yüzdesinin azaldığını ve oksijen (O) elementinin yüzdesinin ise arttığı göstermiştir. ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir dokuma kumaşta çinko (Zn) varlığı da tespit edilmiştir.



Şekil 6. Ham kenevir kumaş (a) ve iplik (b), ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir kumaş (c) ve iplik (d)



Şekil 7. ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir kumaş EDS spektrumu.

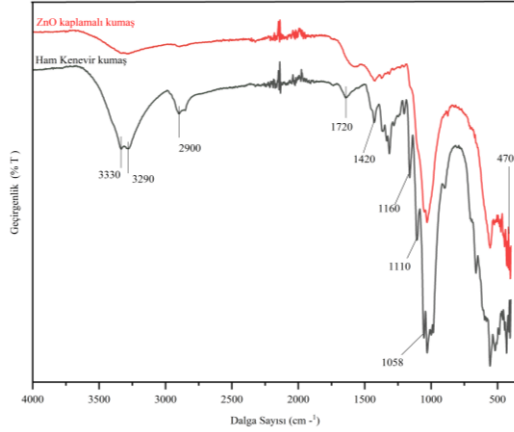
Çizelge 2. Ham ve ZnO nanoparçacık emdirilmiş kenevir kumaş elementel kütle yüzdeleri

Numune	Elementler (Wt %)		
	C	O	Zn
Ham Kumaş	69,4	22,1	-
ZnO emdirilmiş kumaş	68,4	22,6	3,3

3.2. FTIR analizi

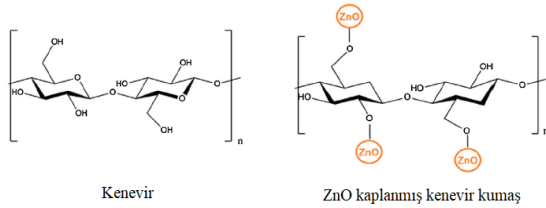
Kenevir dokuma kumaşların ham ve ZnO nanoparçacık sulu çözelti emdirilme sonrası mevcut fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile incelenmiştir. Şekil 8'de kenevir dokuma kumaşların 3800-600 cm^{-1} dalga boyları arasındaki FTIR spektrumları verilmiştir ve dış yüzeyindeki -OH fonksiyonel grubunun modifikasyon derecesini belirlenmiştir. Kenevir liflerinden elde edilen spektrumlarda diğer lignoselülozik liflere benzer şekilde selüloz ve lignin kombinasyonlarında belirli piklerin izleri görülmektedir. Örneğin 3330 ve 3290 cm^{-1} 'deki geniş pikler selülozun hidroksil grubuna (-OH), 2900 ve 1420 cm^{-1} 'deki kısa pikler ise metilen gruplarına (-CH₂) aittir (Arik ve Karaman 2020). Bu bölgedeki karakteristik piklerin şiddeti, kenevir liflerinin yüzeyi üzerine ZnO nanoparçacıklarının kaplanmasıyla azaldığı görülmektedir. Bu azalma, kenevir lifi yüzeyinin O-H grubunun ZnO nanoparçacıkları ile reaksiyonuna atfedilebilir (Arik ve Karaman 2020). 1720 cm^{-1} 'deki kısa pik, asetil ester ve karbonil aldehit gruplarından oluşan

karbonil grubuna (C=O) aittir. 1160 ve 1110 cm^{-1} deki orta pikler $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ asimetrik bağlanmasından kaynaklanmaktadır. 1058 cm^{-1} deki baskın pik ise hemiselüloz ve lignindeki $-\text{C}-\text{O}-$ gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Arik ve Karaman 2020). Bunula birlikte ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilen modifiye kenevir dokuma kumaşa ait spektrumda 470 cm^{-1} e yakın ZnO absorpsiyon band piki açıkça gözükmemektedir (Kathirvelu and Dhurai 2009). Sonuç olarak FTIR spektrumu SEM ve EDS analizleri ile uyumlu olup ZnO varlığının O-H grupları ile ilişkili olabileceğini göstermiştir.



Şekil 8. Ham ve ZnO kaplanmış kenevir kumaşların FTIR spektrumları

Kenevir liflerinin yüzeyinde bulunan OH grupları ile kaplama yapılacak çözeltideki Zn katyonları arasındaki güçlü kombinasyon kuvveti nedeniyle çinko kumaş üzerine kolaylıkla kaplanması kuvvetle muhtemeldir (Şekil 9).



Şekil 9. ZnO kaplı kenevir kumaşın olası reaksiyon yolu.

3.3. TGA analizi

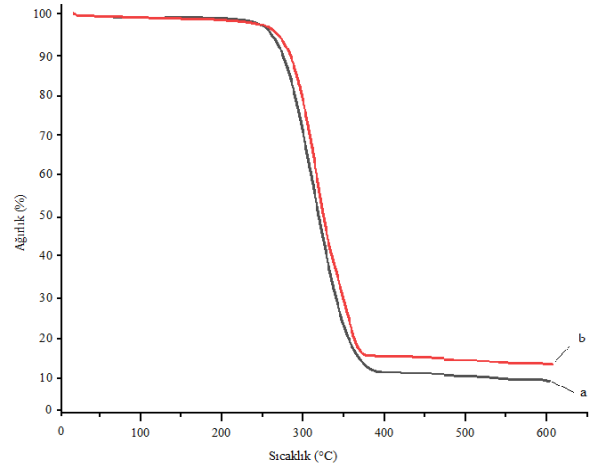
Ham ve ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir dokuma kumaş numunelerine ait azot ortamında

Çizelge 3. Ham ve ZnO kaplanmış kenevir kumaşları için termogravimetrik sonuçlar

Numune	Bozunma Başl. Sic. (°C)	Bozunma Bitiş Sic. (°C)	Ağırlıkça %10 Kayıp (°C)	Ağırlıkça %50 Kayıp (°C)	Ağırlıkça %90 Kayıp (°C)	600 °C kütle kayıp oranı (%)
Ham Kenevir Kumaş	207	467	257	310	543	90,08
ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir kumaş	216	482	283	322	551	87,30

Çizelge 3 incelendiğinde, ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir dokuma kumaşın bozunma sıcaklığının yaklaşık %10 oranında artmıştır. Elde edilen TGA sonuçları

gerçekleştirilen TGA analizine ait Ağırlık-Sıcaklık eğrisi Şekil 10'da verilmiştir. Elde edilen grafikler sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kayıplarını göstermektedir.



Şekil 10. Ham (a) ve ZnO kaplanmış kenevir kumaş (b) numunelerinin TGA termogramı.

Paylaşılan grafikte gözüktüğü her iki kenevir dokuma kumaş numunelerinde yaklaşık 75 °C'de başlayan ve devam eden sıcaklıklarda %3±0,5 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kütle kaybı, doğal liflerin hidrofilik karakteristiğine atfedilen doğal liflerde mevcut olan nemin buharlaşmasından atfedilebilir. 325-400 °C arasındaki ağırlık kaybı bölgeleri ise selüloz, 250-350 °C arasındaki ağırlık kaybı bölgeleri ise hemiselüloz ayrışmasına atfedilmektedir (Hajiha et al. 2014). Spesifik olarak ağırlık kaybı, hemiselülozların termal ayrışmasından ve selüloz moleküllerinin glikozit bağının kopmasından kaynaklanmaktadır. Üstelik bu kayıp, ligninin termal bozunmasından kaynaklanan α ve β aril-alkil-eter bağlantılarının kopmasıyla ilişkilendirilebilir. Ligninin ise 200-720 °C'de kademeli olarak gerçekleştiği bilinmektedir (Hajiha et al. 2014).

600°C civarında ham kenevir dokuma kumaş %9,92, ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kumaşın ise %12,7 kalıntı bıraktığı tespit edilmiştir. Ayrıca, TGA eğrilerinden elde edilen ağırlıkça %10, %50, %90 kayıplarına ait sıcaklık değerleri (°C) cinsinden Çizelge 3'de verilmiştir.

literatürde yapılan selüloz esaslı tekstil malzemeleri üzerine çalışmalarla uyumludur (Barani 2014). Dolayısıyla, ZnO nanoparçacıkların varlığında termal kararlılığın arttığı

ve 600 °C'ye kadar ısınmalarda daha az kayıp meydana geldiği sonucuna varılmıştır (Barani 2014, Thi and Lee 2017).

3.4 Mukavemet analizi

Ham ve ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir dokuma kumaş numuneleri için çekme mukavemeti ve uzama özellikleri incelenmiştir. Yapılan testlere ait Kuvvet-Uzama eğrileri Şekil 11'de verilmiştir. Eğrilerden elde edilen Kuvvet-Uzama ve Elastisite modül değerleri Çizelge 4'de paylaşılmıştır.

ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir dokuma kumaş numunesinin kopma kuvveti atkı yönünde yaklaşık %7, çözümlü yönünde ise %5 artmıştır. Kopma uzama değerleri ise atkı yönünde %4, çözümlü yönünde ise %1 oranında artmıştır. Sonuç olarak, modifiyeli kenevir dokuma kumaşlar için hem çekme kuvveti hem de kopma uzama değerleri, ham kumaşa göre artmıştır. ZnO nanoparçacıklarının selülozik esaslı lifler arasında kümelenemediğini ve bir dolgu maddesi olarak hareket edebildiğini, böylece gerilme mukavemetini arttırdığı rapor edilmiştir (Aladpoosh and Montazer 2015). Dolayısıyla, elde edilen sonuçlar kenevir dokuma kumaş yüzeyinde mevcut ZnO nanoparçacıkların kümelenme şeklinde ince film yapısı oluşturmalarına atfedilebilir. Diğer taraftan, mukavemet analizi ZnO nanoparçacıkların

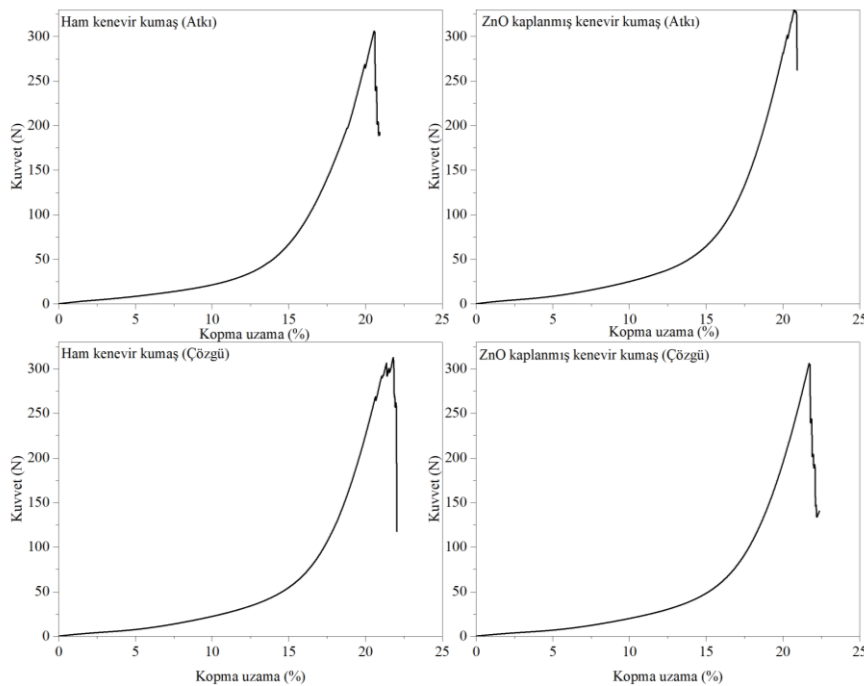
kenevir dokuma kumaş yapısında bir hasara neden olmadığını da göstermektedir (Shaheen et al. 2016, Becheri et al. 2008).

3.5 Temas açısı analizi

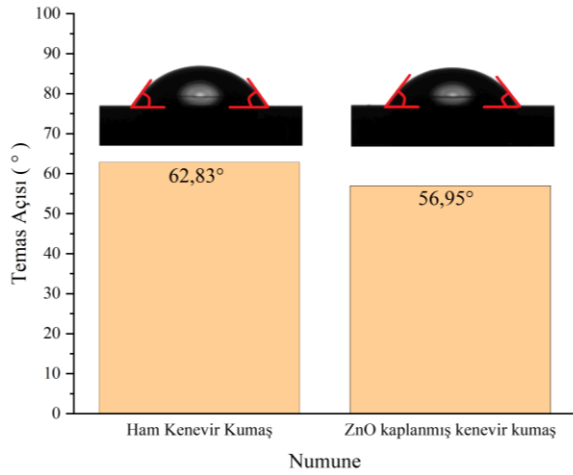
Temas açısı analizi, her bir numune için ayrı ayrı 4 µL'lik bir su damlası ile 3 kez tekrarlanarak yapılmıştır. Temas açısı olarak aritmetik ortalama açı değeri kullanılmıştır. Ham ve ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir dokuma kumaş numunelerin su temas açısı ölçümüne ait damlacık görseli ve histogram grafiği Şekil 12'de verilmiştir. Şekil 12'de de gözüktüğü gibi, ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir dokuma kumaşın temas açısı yaklaşık %9 daha küçüktür, suyla düşük temas açısı yüksek hidrofilitik özellik ile ilişkilidir (Pintarić et al.). Kumaşlarda hidrofilitik özelliğin yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olduğu iyi bilinmektedir (Qu et al. 2010, Bico et al. 2002). Dolayısıyla, kenevir dokuma kumaş yüzeyine kaplanan nanoparçacık ZnO katmanı kenevir kumaşın yüzey alanı ve pürüzlülüğünün artmasına neden olmuştur. Bu da su damlacıkları ile polar etkileşimi arttırmış ve dolayısıyla temas açısının düşürmüştür. Elde edilen bu sonuç ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirme ile kenevir dokuma kumaşın hidrofilitik özelliğinin kontrol edilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4. Ham ve ZnO kaplanmış kenevir kumaşların çekme mukavemet değerleri

Numune	Kuvvet (N)		Kop. Uz.(%)		Elas. Mod (N/mm ²)
	Atkı	Çözümlü	Atkı	Çözümlü	
Ham Kenevir Kumaş	312,03	306,14	21,74	20,57	24,61
ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi emdirilmiş kenevir kumaş	332,45	321,81	21,82	20,87	24,16



Şekil 11. Ham kenevir kumaş ve ZnO kaplanmış kenevir kumaş numunelerine ait atkı/çözümlü kuvvet uzama grafikleri



Şekil 12. Ham ve ZnO kaplanmış numunelerin temas açısı grafiği

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada kenevir dokuma kumaşa ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi daldırmalı kaplama yöntemi ile emdirilerek başarılı bir şekilde kaplama yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- SEM, EDS ve FTIR analizleri ile kenevir dokuma kumaş ipliklerinde ZnO nanoparçacıkların kümelenme şeklinde varlığını ispatlamıştır.
- ZnO nanoparçacık varlığında kenevir kumaşların çekme mukavemeti ve kopma uzama değerleri artmıştır.
- ZnO nanoparçacık varlığında kenevir dokuma kumaşın termal olarak daha kararlı olduğu ve daha az ısı kayba uğradığı belirlenmiştir.
- ZnO nanoparçacık varlığında kenevir dokuma kumaşın temas açısı değeri ham kumaşa göre daha küçüktür ve hidrofilik yapı kazandırdığı saptanmıştır.
- ZnO nanoparçacık sulu çözeltisi daldırmalı kaplama yöntemi ile emdirilerek kumaşta fiziksel ve kimyasal deformasyon olmadan ZnO kaplama yapılmıştır.

Özetle, bu çalışmada sürdürülebilir, çevreci, yeşil ve çok fonksiyonel tekstil yapılarına yönelik kenevirden elde edilmiş kumaşlar üzerine yeni nesil yeşil sentez yöntemi ile elde edilmiş ZnO nanoparçacık ZnO kaplama ile kumaşın modifiye edilebilirliği ispatlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, ZnO'nun yüksek performanslı tekstil ürünlerinin geliştirilmesi için en umut verici malzemelerden biri olduğunu ve bu nedenle gelecekte yoğun bir şekilde araştırılacağını doğrulamaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazar tüm etik standartlara uyduklarını beyan eder.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Fikir Sahibi, Deney, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Hayata geçirilen bu çalışmada, 1919B012200897 proje koduna sahip TÜBİTAK 2209/A projesi ile desteklenmiş Yozgat Bozok Üniversitesi bünyesinde yürütücülüğünü Fatma Nur KAÇAN, danışmanlığı ise Doç. Dr. Nesrin KORKMAZ'ın yaptığı "Çevre Dostu Yeni Biyolojik Ajan; Çinko Oksit Nanopartikül" başlıklı proje çıktısı olan ZnO nanopartiküller kullanılmıştır. Bu kapsamda her iki araştırmacıya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Acar, M. & Dönmez, A., 2016. Kenevire Farklı Bir Bakış. 2. *Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 27-30 Eylül, Samsun, 265-270
- Aladpoosh, R., and Montazer, M., 2015. The role of cellulosic chains of cotton in biosynthesis of ZnO nanorods producing multifunctional properties: Mechanism, characterizations and features. *Carbohydrate polymers*, **126**, 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.036>
- Alhalili, Z., Romdhani, C., Chemingui, H., and Smiri, M., 2021. Removal of dithioerethiol (DTT) from water by membranes of cellulose acetate (AC) and AC doped ZnO and TiO2 nanoparticles. *Journal of Saudi Chemical Society*, **25**(8), 101282. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101282>
- Arik, B., Karaman Atmaca, O. D., 2020. The effects of sol-gel coatings doped with zinc salts and zinc oxide nanopowders on multifunctional performance of linen fabric. *Cellulose*, **27**, 8385-8403. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03322-3>
- Arnold, M.S.; Avouris, P.; Pan, Z.W.; Wang, Z.L., 2003. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**(3), 659-663. <https://doi.org/10.1021/jp0271054>
- Barani, H., 2014. Surface activation of cotton fiber by seeding silver nanoparticles and in situ synthesizing ZnO nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, **38**(9), 4365-4370. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00547C>
- Baltakesmez, A., Tekmen, S., & Tüzemen, S. 2011. ZnO homojunction white light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, **110**(5).

- <https://doi.org/10.1063/1.3627247>
- Becheri, A., Dürr, M., Lo Nostro, P., and Baglioni, P., 2008. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, **10**, 679-689. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9318-3>
- Bico, J., Thiele, U., and Quéré, D., 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **206**(1-3), 41-46. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00061-4)
- Dai, D. & Fan, M., 2010. Characteristic and Performance of Elementary Hemp Fibre. *Materials Sciences and Applications*, **1**, 336-342. <https://doi.org/10.4236/msa.2010.16049>
- Dastjerdi, R., & Montazer, M., 2010. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **79**(1), 5-18. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.03.029>
- Hajiha, H., Sain, M., & Mei, L. H., 2014. Modification and characterization of hemp and sisal fibers. *Journal of Natural Fibers*, **11**(2), 144-168. <https://doi.org/10.1080/15440478.2013.861779>
- Kathirvelu, S., D'souza, L., & Dhurai, B., 2009. UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian Journal of Fiber & Textile Resarch* **34**: 267-273.
- Kataria, N., & Garg, V.K., 2017. Removal of Congo red and Brilliant green dye from aqueous solution using flower shaped ZnO nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**(6), pp. 5420-5428. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.035>
- Li, Y., Zou, Y., & Hou, Y., 2011. Fabrication and UV-blocking property of nano-ZnO assembled cotton fibers via a two-step hydrothermal method. *Cellulose*, **18**, 1643-1649. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9600-5>
- Majumdar, A.; Singh Butola, B.; Awasthi, N., 2018. Chauhan, I.; Hatua, P. Improving the mechanical properties of p-aramid fabrics and composites by developing ZnO nanostructures. *Polym. Compos.*, **39**, 3300-3306. <https://doi.org/10.1002/pc.24346>
- Mohammadipour-Nodoushan, R., Shekarriz, S., Shariatnia, Z., Heydari, A., & Montazer, M., 2023. Improved cotton fabrics properties using zinc oxide-based nanomaterials: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124916. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124916>
- Pan, Z.W.; Wang, Z.L., 2001. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, **291**, 1947-1949. <https://doi.org/10.1126/science.1058120>
- Pintarić, L.M.; Škoc, M.S.; Bilić, V.L.; Pokrovac, I.; Kosalec, I.; Rezić, I., 2020. Synthesis, Modification and Characterization of Antimicrobial Textile Surface Containing ZnO Nanoparticles. *Polymers*, **12**, 1210. <https://doi.org/10.3390/polym12061210>
- Qu, M., He, J., & Zhang, J., 2010. Superhydrophobicity, learn from the lotus leaf. In *Biomimetics learning from nature*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/8789>
- Şahinbaşkan, B. Y., 2019. Kenevir Dokuma Kumaşa Enzimatik Ön İşlemlerin Etkisi. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, **31**(3), 208-213. <https://doi.org/10.7240/jeps.508952>
- Saleem, H. Zaidi, S.J., 2020. Sustainable Use of Nanomaterials in Textiles and Their Environmental Impact. *Materials*, **13**, 5134. <https://doi.org/10.3390/ma13225134>
- Salari, M.A., Sağlam, M., Baltakesmez, A. et al. 2019. Effect of electron radiation on electrical parameters of Zn/n-Si/Au-Sb and Zn/ZnO/n-Si/Au-Sb diodes. *J Radioanal Nucl Chem* **319**, 667-678. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-06401-9>
- Selvam, S.; Rajiv Gandhi, R.; Suresh, J.; Gowri, S.; Ravikumar, S.; Sundrarajan, M., 2012. Antibacterial effect of novel synthesized sulfated β-cyclodextrin crosslinked cotton fabric and its improved antibacterial activities with ZnO, TiO₂ and Ag nanoparticles coating. *Int. J. Pharm.*, **434**, 366-374. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.04.069>
- Shaheen, T. I., El-Naggar, M. E., Abdelgawad, A. M., & Hebeish, A., 2016. Durable antibacterial and UV protections of in situ synthesized zinc oxide nanoparticles onto cotton fabrics. *International journal of biological macromolecules*, **83**, 426-432. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.003>
- Simoncic, B.; Tomsic, B. 2010. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles—A Review. *Text. Res. J.*, **80**, 1721-1737. <https://doi.org/10.1177/0040517510363193>
- Tania, I.S.; Ali, M.; Azam, M.S., 2019. In-situ synthesis and characterization of silver nanoparticle decorated cotton knitted fabric for antibacterial activity and improved dyeing performance. *SN Appl. Sci.*, **1**, 64. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0068-x>

- Tania, I.S.; Ali, M.; Azam, M.S., 2021. Mussel-Inspired Deposition of Ag Nanoparticles on Dopamine-Modified Cotton Fabric and Analysis of its Functional, Mechanical and Dyeing Properties. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 1–12.
<https://doi.org/10.1007/s10904-021-02034-w>
- Tania, I.S.; Ali, M.; Islam, Z., 2019. Solaiman Development of antimicrobial activity and mechanical performances of cotton fabric treated with silver nano particles (AgNPs). *AIP Conf. Proc.*, 2121, 15003.
<https://doi.org/10.1063/1.5115968>
- Thi, V. H. T., & Lee, B. K., 2017. Development of multifunctional self-cleaning and UV blocking cotton fabric with modification of photoactive ZnO coating via microwave method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **338**, 13-22.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.01.020>
- Uğur, Ş.S.; Sarişik, M.; Aktaş, A.H.; Uçar, M.Ç.; Erden, E. 2010. Modifying of cotton fabric surface with Nano-ZnO multilayer films by Layer-by-Layer deposition method. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1204.
<https://doi.org/10.1007/s11671-010-9627-9>
- Yetisen, A.K.; Qu, H.; Manbachi, A.; Butt, H.; Dokmeci, M.R. 2016. Hinestroza, J.P.; Skorobogatiy, M.; Khademhosseini, A.; Yun, S.H. *Nanotechnology in Textiles. ACS Nano*, **10**, 3042–3068.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08176>
- Zahran, M. K., Ahmed, H. B., and El-Rafie, M. H., 2014. Surface modification of cotton fabrics for antibacterial application by coating with AgNPs–alginate composite. *Carbohydrate polymers*, **108**, 145-152.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.005>



Air Atmosphere Sintering and Characterization of Dense Si₃N₄ Ceramics

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 25.01.2024

Kabul/Accepted: 09.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Yoğun Si₃N₄ Seramiklerinin Hava Atmosferinde Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu

Gülsüm TOPATEŞ

Ankara Yıldırım Beyazıt University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ankara, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Air atmosphere sintering was successfully applied for Si₃N₄ ceramics at 1550°C by using a double crucible setup. Low weight loss values showed that this setup eliminated the risk of oxidation. Both sintering time and type of starting Si₃N₄ powder affected the final properties of samples. Sintered densities reached 3.04 and 2.86 g/cm³ at 3 h for Ube and SicoNide sources, respectively. Around 10 wt. % of β-Si₃N₄ is existing in SicoNide powder according to XRD analysis. FTIR study also proved the presence of this phase. This directly retards densification owing to the lower reactivity of β-phase compare to α. The major phase formed was β-Si₃N₄ with a minor amount of α-Si₃N₄ and Si₂N₂O. Large β-grains were also observed by SEM images from both samples sintered at 3 h. Hardness, fracture toughness, and dielectric constant values were 12.5 GPa, 5.8 MPa.m^{-1/2}, and 7.84, respectively. These results showed that air sintering may be a suitable alternative for the low-cost production of Si₃N₄ ceramics.

Keywords: Si₃N₄; Air sintering; Starting powder; Sintering time; Densification.

Öz

Si₃N₄ seramikleri, çift pota düzeneği kullanılarak 1550°C'de hava atmosferi altında başarılı bir şekilde sinterlenmiştir. Düşük ağırlık kayıpları, düzeneğin oksidasyon riskini ortadan kaldırdığını göstermiştir. Sinterleme süresi ve Si₃N₄ başlangıç tozu türü numunelerin nihai özelliklerini doğrudan etkilemiştir. Ube ve SicoNide tozu için sinterlenmiş yoğunluklar 3 saat sonunda sırasıyla 3.04 ve 2.86 g/cm³ olarak elde edilmiştir. XRD analizi SicoNide tozunun ağırlıkça % 10 civarında β-Si₃N₄ içerdiğini göstermiştir. FTIR çalışması da bu fazın varlığını desteklemektedir. β fazının α'ya kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olması nedeniyle yoğunlaşma gecikmiştir. Ana faz β-Si₃N₄, α-Si₃N₄ ve Si₂N₂O ise ikincil fazlar olarak oluşmuştur. Üç saat sinterlenen numunelere yapılan SEM analizinde büyük β taneleri gözlemlenmiştir. Sertlik, kırılma tokluğu ve dielektrik sabiti değerleri sırasıyla 12.5 GPa, 5.8 MPa.m^{-1/2} ve 7.84 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar düşük maliyetli Si₃N₄ üretimi için havada sinterlemenin uygun bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Si₃N₄, Havada sinterleme; Başlangıç tozu; Sinterleme süresi; Yoğunlaşma.

1. Introduction

Several difficulties have been encountered during the sintering of dense Si₃N₄ ceramics; the necessity for a protective atmosphere, the demand of high temperature-pressure values, and the risk of decomposition into Si (l,g) and N₂ (g) at elevated temperatures. Therefore, sintering is performed in specific furnaces that operate at high temperature-pressure and provide N₂ or other protective atmospheres. This limits the widespread production and application of Si₃N₄ ceramics. One solution to overcome this problem is performing air sintering. However, the presence of O₂ in the air is very detrimental at high temperatures for Si₃N₄ ceramics (Luo et al. 2021, Wada 2001, Wada et al. 2004, Zhao et al. 2019). If the partial pressure of oxygen is high, passive oxidation takes place. In the case of lowering the pressure, the oxidation process is changed to an active one. This change from passive to active occurs around 10² Pa (Wangmooklang et al. 2007).

In passive oxidation, a protective layer has been formed with nm thickness whose composed of SiO₂ or Si₂N₂O. Volatile suboxide has been produced during active oxidation (Long et al. 2017). Mass reduction and delamination of the surface layer could be examined.

Some researchers investigate the feasibility of sintering Si₃N₄ ceramics under air conditions at moderate temperatures. Wada et al. (2001) proposed using a basic double crucible setup to completely isolate Si₃N₄ from air. Al₂O₃ had been preferred as the crucible material owing to its inert, antioxidant nature and resistance against high temperatures. During double crucible sintering, Si₃N₄ can react with O₂ from two sources; O₂ from the Al₂O₃ crucible and O₂ from the gap between the crucible and lid. Therefore, crucibles must be filled with powder bed to avoid reaction with O₂. A tight-fitting lid also could be used to ensure the isolation of Si₃N₄ from O₂ presence. Stability is another problem that must be overcome

during the sintering. Dense Si₃N₄ is generally sintered higher than 1650°C and atmospheric pressure. According to the stability diagram of Si₃N₄, the sinterability region diminishes as temperature increases and it tends to decompose. This can be suppressed by increasing N₂ pressure (Wada 2001). Since air sintering is done under atmospheric conditions, lower sintering temperatures must be selected. This may limit the consolidation of ceramic and therefore a high amount of sintering agents up to 15 wt. % has been used in air sintering studies. The other critical parameter is the type of sintering agent. To decrease the densification temperature, agents providing lower eutectics must be chosen. By using alkali and alkaline-earth oxides, a low melting point and a liquid phase with low viscosity can be achieved which are advantageous for densification. However, the risk of instability and evaporation of these agents must be taken into account (Matovic 2003). Matovic (2003) concluded that the sintering temperature can be decreased to 1500°C from 1900°C by using various amounts of Al₂O₃ and Y₂O₃. Osahi et al. (1991) showed that the Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ system has a eutectic point at 1470°C. The eutectic temperature of the binary Y₂O₃-SiO₂ system is 1660°C, the addition of Si₃N₄ lowers the temperature to 1550°C (Plucknett et al, 2008). Therefore, Al₂O₃ and Y₂O₃ are the most common sintering agents preferred in air sintering studies.

Besides initial powder and sintering agents, parameters like size and type of packing powder, using open or closed crucible, and sintering temperature/duration have been studied in air sintering studies (Wada 2001, Wada *et al.* 2001, Wada *et al.* 2004, Plucknett and Lin 2005).

This study aims to sinter Si₃N₄ ceramics in an air atmosphere at a moderate temperature. Two different Si₃N₄ powders have been used to investigate the effect of starting powder type on the final properties. The density and mechanical and dielectric properties of produced samples are very promising for low-cost and widespread fabrication of high-quality Si₃N₄ ceramics.

2. Materials and Methods

Two types of Si₃N₄ powders were used to observe the effect of Si₃N₄ source on the final properties. Ube E-10 (Ube Industries, specific surface area 9-13 m²/g, < 2.0 wt. % O, > 95 wt. % α-Si₃N₄) and Siconide P95H (Vesta Si Ceramics, specific surface area 10-12 m²/g, < 1.5 wt. % O₂, >91 wt. % α-Si₃N₄) were selected. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis (Perkin Elmer, Spectrum 100) of both powders was done to identify functional groups. 90 wt. % of Si₃N₄ source was mixed

with 8 wt. % of Al₂O₃ (Honeywell, Fluka) and 2 wt. % of Y₂O₃ (Grade C, H.C. Starck) with a ball mill at 180 rpm for 24 h in isopropyl alcohol. Compositions are given in Table 1. The rotary evaporation process was used to obtain finely dispersed powders. Samples were compacted by using a uniaxial dry pressing (MSE Technology) under 100 MPa pressure. Samples were completely isolated by using a double crucible setup (Figure 1.) during sintering. They are put into an inner crucible filled with Si₃N₄ powder whose content is identical to the samples. Since the presence of oxygen is critical for passive oxidation, Al₂O₃ powder was used as the second powder bed. Sintering was done in an air atmosphere furnace with MoSi₂ heating element (MSE Technology) at 1550°C for 1 and 3 h.

Table 1. Compositions used in this study

Composition	Si ₃ N ₄ powder type	Si ₃ N ₄ (wt. %)	Al ₂ O ₃ (wt. %)	Y ₂ O ₃ (wt. %)
U	Ube E-10	90	8	2
S	SicoNide P95H	90	8	2

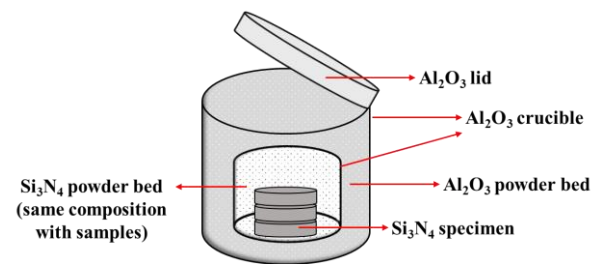


Figure 1. Schematic description of double crucible setup

Archimedes' displacement method was used for density measurement (Elsen and Ramesh, 2016). X-ray diffraction (XRD) (Rigaku MiniFlex-600, Japan) analysis was done for both powders and all samples. The weight ratio of β-Si₃N₄ was calculated by Equation 1. (Pigeon and Varma, 1992). Intensities of (101) and (210) planes from β-Si₃N₄, and (102) and (210) planes from α-Si₃N₄ were used as seen in Eq. 1.

$$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = \frac{\beta(101) + \beta(210)}{\beta(101) + \beta(210) + \alpha(102) + \alpha(210)} \times 100 \quad (1)$$

A scanning electron microscope (SEM) (Zeiss Supra 40 VP, Germany) was used to observe the microstructural development of samples. The dielectric constant was measured using an inductance-capacitance-resistance meter (Agilent 4294A) at 5 MHz. The hardness and fracture toughness were measured by the indentation method (Shimadzu HMV-G, Japan) with a 10 N load for ten seconds from the polished surface of the samples.

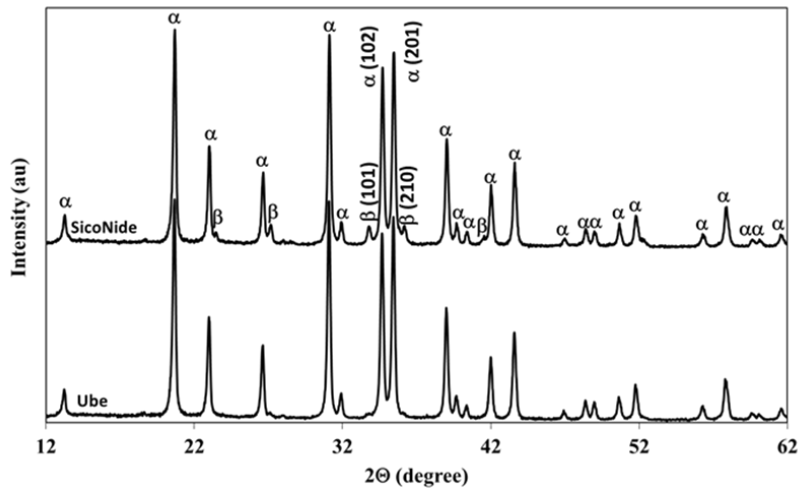


Figure 2. XRD patterns of initial Si_3N_4 powders

3. Results and Discussion

XRD patterns of initial Si_3N_4 powders can be seen in Figure 2. The major phase of both powders was identified as α - Si_3N_4 while the presence of β - Si_3N_4 was detected in SicoNide powder. The amount of β phase was found as 10.73 % according to Eq. 1. Negligible amount of β is present in Ube powder.

The IR spectra of the initial Si_3N_4 powders are given in Figure 3. For both powders, frequency variations are small, frequency and intensity of IR bands are nearly the same. The main differences are; a) intensity of broad band between $750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$, b) formation of new peak at 576 cm^{-1} for SicoNide and c) peak intensity around 480 cm^{-1} .

Amorphous Si_3N_4 has an intense broad band centered at 840 cm^{-1} , for Ube powder, this band is greater (Trout *et al.* 1989).

Mazdiyasi and Cooke (1973) produced Si_3N_4 powder by thermal decomposition of $\text{Si}(\text{NH})_2$ between $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ and examined the powder by IR spectroscopy. They concluded that as the decomposition temperature was increased, IR peaks shifted to lower frequencies, and additional peaks at near 570 and 440 cm^{-1} were found as a result of β - Si_3N_4 formation. Skoop *et al.* (1990) proved the presence of β phase for the lines at 400 and 575 cm^{-1} . Therefore, the band observed at 576 cm^{-1} in SicoNide proved the presence of β -phase. Also, this result is consistent with the XRD pattern of SicoNide where β phase appeared. Si–N symmetric stretching mode at 480 cm^{-1} is higher for SicoNide. Signals around 458 , 510 , 599 , 675 and 685 cm^{-1} belong to vibrations in α - Si_3N_4 . The IR peaks between $800\text{--}1050$ belong to antisymmetrical Si–N stretching greater (Trout *et al.* 1989).

Table 2. shows properties related to densification. Weight loss values measured were less than 1% that are

consistent with previous studies (Wada 2001, Wada *et al.* 2001, Plucknett 2009). Values proved the prevention of oxidation where high weight gains are observed in both passive and active forms. Higher shrinkage values were achieved with high bulk density and low apparent porosity.

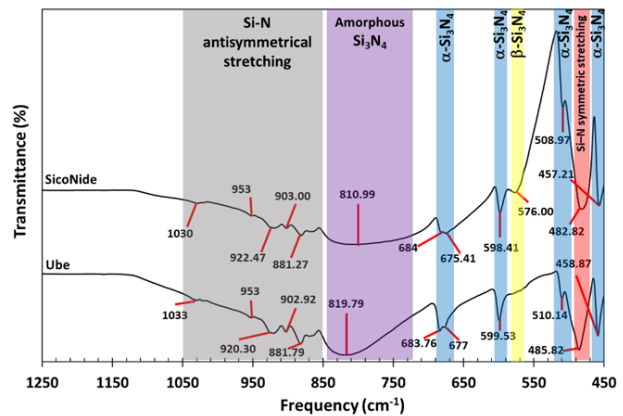


Figure 3. IR spectra of initial Si_3N_4 powders

Wada *et al.* (2004) showed a lag between furnace and crucible temperatures at the early stage of sintering and concluded that the crucible reached the furnace temperature after 3 h. Therefore, denser samples were produced from U3 and S3. The apparent porosity reached to 0.37% for sample U3. Although S samples have higher green density, the final bulk densities of these samples were lower for both temperatures. The main reason was the amount of β phase present in SicoNide powder.

Densification of Si_3N_4 occurs by a liquid-phase sintering into three stages; rearrangement, solution–precipitation and microstructure coarsening Sintering agents react with the oxygen layer that exists on the surface of each Si_3N_4 particle and form a liquid phase, which is responsible for the rearrangement process. Si_3N_4 particles dissolve in this liquid, and as it reaches the supersaturation, β phase

precipitates which is responsible for densification. Compare to α -Si₃N₄, β phase has fewer defects, less oxygen content and higher stability which retard dissolution, hence densification was delayed for S samples (Xie *et al.* 2019 Peng 2004, Björklund *et al.* 1997). U3 has the lowest apparent porosity among all samples, but its bulk density is still smaller than that of the theoretical density of Si₃N₄ (3.19 g/cm³).

XRD patterns of samples are given in Figure 4. For U1, the major phase was α -Si₃N₄, Si₂N₂O, and β -Si₃N₄ were detected as the other phases. As the sintering time increased to 3 h, β -Si₃N₄ had the highest intensity with a small amount of Si₂N₂O and α -Si₃N₄. Since crucible and furnace temperatures became equal at 3 h, a larger volume of liquid phase was present that enhanced the development of β -Si₃N₄. Also, the higher content of sintering additives affected α to β transformation.

Table 2. Density characteristics of samples

Sample	Green density (g/cm ³)	Weight Loss (%)	Linear Shrinkage (%)	Bulk Density (g/cm ³)	Apparent Porosity (%)
Ube-1550-1 (U1)	1.46	0.56 (\pm 0.05)	22.09 (\pm 0.61)	2.97 (\pm 0.01)	2.40 (\pm 0.16)
Ube-1550-3 (U3)		0.94 (\pm 0.04)	22.58 (\pm 0.08)	3.04 (\pm 0.03)	0.37 (\pm 0.22)
Siconide-1550-1 (S1)	1.50	0.37 (\pm 0.14)	19.39 (\pm 0.36)	2.78 (\pm 0.03)	3.57 (\pm 0.95)
Siconide-1550-3 (S3)		0.81 (\pm 0.23)	20.48 (\pm 0.14)	2.86 (\pm 0.02)	1.44 (\pm 0.14)

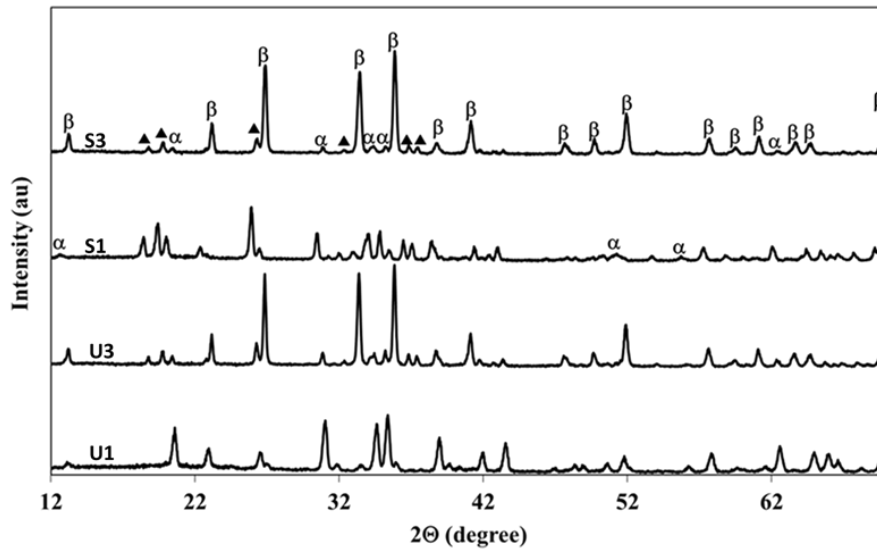


Figure 4. XRD patterns of Si₃N₄ samples (α : α -Si₃N₄, β : β -Si₃N₄ and \blacktriangle : Si₂N₂O)

A higher percentage of sintering aids in Si₃N₄ ceramics is favorable for polymorphic transformation since α -Si₃N₄ dissolves more readily in the liquid phase and transforms to β -Si₃N₄ through the dissolution–precipitation reaction. (Kim *et al.* 2022) Si₂N₂O was the major phase with a considerable amount of α and β -Si₃N₄ for S1. S3 has the same behavior as U3, the major phase formed was β -Si₃N₄ with Si₂N₂O and α -Si₃N₄. Lower bulk density values for U3 and S3 samples can be explained by the presence of Si₂N₂O. Since the density of this phase is 2.82-2.85 g/cm³, it reduced the bulk densities even with low apparent porosity values (Sekercioglu and Willis 1979, Wada *et al.* 2001).

The calculated β wt. % is given in Table 3. Due to the presence of β phase in Siconide powder, samples S have higher β ratios. Around a 5-fold increase in β content was obtained for sample U3 as the sintering temperature was

raised to 3 h. The rise was just 3.5-fold for sample S3. The sluggish reactivity of β -Si₃N₄ also resulted in a lower increase in β ratios as well as lower densities.

Table 3. Calculated β -Si₃N₄ ratios (wt. %)

Sample	β -Si ₃ N ₄ ratio (wt. %)
U1	16.78
U3	86.28
S1	25.46
S3	90.04

SEM-SE images of samples are given in Figure 5 (a-d). A higher amount of residual porosity was apparent both in U1 and S1 compared to U3 and S3. Grain morphology is quite different in S1 compared to U1, microstructure consisting of fine, equiaxed grains in U1 (Figure 5a), coarse, sharp-edged, anisotropic grains (indicated by yellow arrows) are present which can be attributed to Si₂N₂O in S1 (Figure 5b).

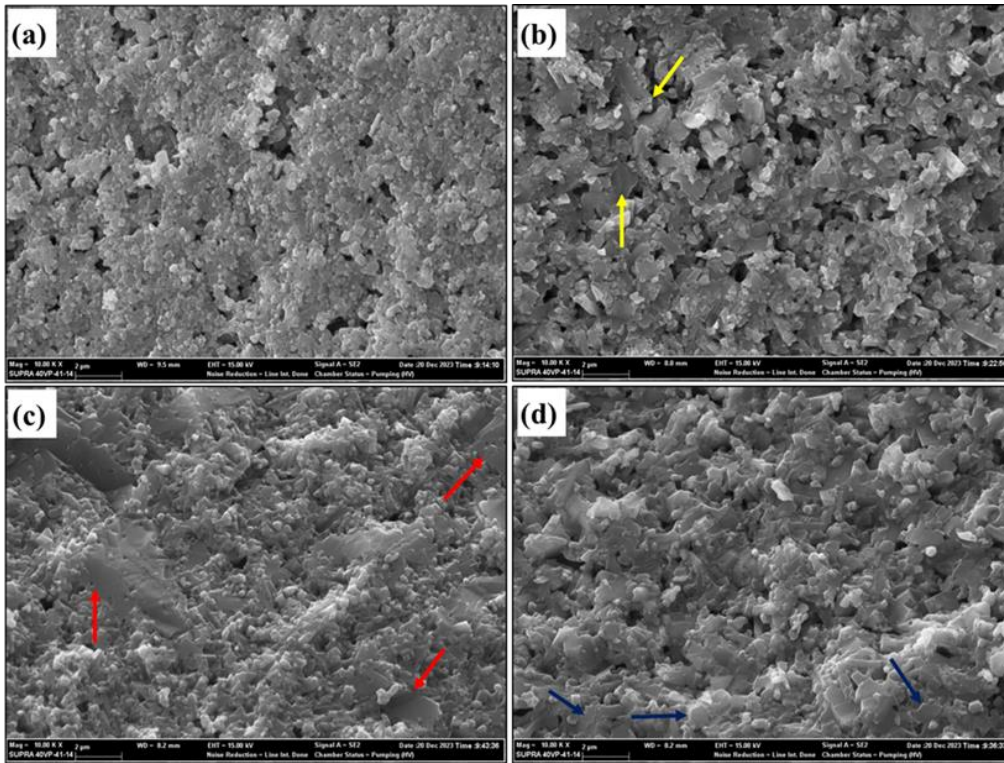


Figure 5. SEM-SE images of (a) U1, (b) S1, (c) U3 and (d) S3

The same morphology was concluded for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ in previous studies (Wada et al. 2004, Plucknett and Lin). At higher sintering times, the amount of liquid phase rose and enhanced consolidation. An obvious reduction in porosity was observed from both samples sintered at 3 h. Coarser and highly anisotropic β grains (indicated by the red arrow) are present in U3 with negligible residual porosity. Same grain morphology was obtained by Plucknett and Lin (2006) at 1600°C, Plucknett (2009) at 1700°C, Wada et al. (2004) and Wangmooklang et al. (2007) at 1700°C whose temperatures are relatively higher compared to this study. The sintering time was selected as 2 h for all studies and lower sintering time may result in insufficient densification.

The dielectric and mechanical properties of samples are given in Table 4. Dielectric constant values were between 6.84 to 7.84 which are compatible with density values. The highest constant was obtained for U3 whose density was also the highest. There is a large variation in dielectric constant values of Si_3N_4 according to the previous studies depending on the secondary phases, porosity and measurement frequency. Barta *et al.* (1985) measured the dielectric constant of dense Si_3N_4 as 8.5 at MHz range, Dai *et al.* (2021) found the value as 11 at 12.4 GHz. The same frequency was used by Lee and Baek (2016) and depending on the porosity content, constant reduced from 7.66 (porosity was 3.7%) to 4.76 (porosity was 24.5%) Porosity also affected the hardness of samples. Higher hardness values reached for U3 and S3 samples

were 12.5 and 12.8, respectively. Wangmooklang *et al.* (2007) measured the hardness as 12.07 and 13.4 GPa from the samples sintered at 1700°C in air and N_2 , respectively. A significant effect of microstructure on fracture toughness was observed between U1 and U3. As the amount of β - Si_3N_4 increased, values improved from 4.4 and to 5.8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. Since the polished surfaces of sample S are not suitable, toughness values were not measured. The same authors obtained the fracture toughness values 5.5 and 6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ for air and N_2 atmospheres (Wangmooklang *et al.* 2007). The result is very promising since nearly the same hardness value was achieved nearly 150°C lower for this study.

Table 4. Dielectric constant and mechanical properties of samples

Sample	Dielectric Constant @ 5 MHz	Hardness (GPa)	Fracture Toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$)
U-1	7.48	11.3 (± 0.9)	4.4 (± 0.3)
U-3	7.84	12.5 (± 0.1)	5.8 (± 0.2)
S-1	6.84	11.6 (± 0.6)	Not measured
S-3	7.39	12.8 (± 0.7)	Not measured

When the obtained mechanical properties are compared with the studies where high temperature and controlled atmosphere were used, significant differences were

observed. The hardness values of Si₃N₄ sintered at 1750°C for 1 h under 6 MPa N₂ pressure measured as 16.75 and 16.50 GPa when 5 wt. % Yb₂O₃-2wt.% Al₂O₃ and 5 wt. % CeO₂-2wt.% Al₂O₃ were used, respectively. The fracture toughness was 8.9 and 9.5 MPa.m^{-1/2} for the same samples (Yang et al, 2019). Du et al. produced Si₃N₄ from powders mixtures where the weight ratio of Si₃N₄: MgO: RE₂O₃ is 90:2:8 with a sintering process at 1800°C and under a N₂ pressure of 3 MPa for 8 h. The highest hardness value was almost 13 GPa from Nd₂O₃ doped sample, the highest fracture toughness was achieved as 7.75 MPa.m^{-1/2} where Gd₂O₃ was used as rare earth additives (Du et al. 2024).

Although the mechanical properties of air-sintered Si₃N₄ are relatively lower compared to high temperature and N₂ pressure sintered counterparts, these Si₃N₄ ceramics can be a good candidate for applications where moderate mechanical resistance is expected. Considering the dielectric constant, air-sintered Si₃N₄ can be a substrate material in electronic circuits and devices. The other promising application can be bioceramics. Moderate mechanical properties may minimize stress shielding by reducing the difference of mechanical properties between bone and Si₃N₄ implant.

4. Conclusions

Air sintering provides an economically feasible and straightforward process for the production of Si₃N₄ ceramics. Substantially lower porosity and higher density were achieved under atmospheric pressure and moderate sintering temperature (1550°C) by using a double crucible setup. Sintering time and type of Si₃N₄ powder influenced the final properties. As time increased to 3 h, densification improved via transformation from α to β-Si₃N₄ phase. The lowest apparent porosity value reached was 0.37%. Also, hardness and fracture toughness values were very close to samples that are sintered at higher temperatures and N₂ atmosphere. The presence of β-phase in SicoNide powder retards densification and lowers the density values of the samples.

Declaration of Ethical Standards

The author declares that she complies with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author 1- Conceptualization, Methodology/Study design, Investigation, Writing-original draft.

Declaration of Competing Interest

The author declares that she has no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability Statement

The author declares that the main data supporting the findings of this work are available within the article.

5. References

- Barta, J., Manela, M. and Fischer, R., 1985. Si₃N₄ and Si₂N₂O for high performance radomes. *Materials Science and Engineering*, **71**, 265-272.
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90236-8](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90236-8)
- Björklund, H., Falk, L. K. L., Rundgren, K., and Wasén, J. 1997. β-Si₃N₄ grain growth, part I: Effect of metal oxide sintering additives. *Journal of the European Ceramic Society*, **17(11)**, 1285-1299.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00237-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00237-3)
- Dai, Q., He, D., Meng, F., Liu, P. and Liu, X., 2021. Dielectric constant, dielectric loss and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics by hot pressing with CeO₂-MgO as sintering aid. *Materials science in semiconductor processing*, **121**, 105409.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105409>
- Du, S., Li, F., Zhang, J., Chen, Z., Zhang, S., Zhao, S., Zhao D., Fan, B., Chen, K. and Liu, G. 2024. Effects of sintering additives and sintering methods on the mechanical, antimicrobial and optical properties of Si₃N₄ bioceramics. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **154**, 106529.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2024.106529>
- Elsen, S. R., and Ramesh, T., 2016. Analysis and optimization of dry sliding wear characteristics of zirconia reinforced alumina composites formed by conventional sintering using response surface method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **58**, 92-103.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.04.007>
- Kim, K. A., Lysenkov, A. S., Fedorov, S. V., Petrakova, N. V., Frolova, M. G., Perevislov, S. N. and Kargin, Y. F., 2022. Effect of CaO-Al₂O₃ (48: 52 wt%) Sintering Aids on the Phase Composition and Properties of Si₃N₄-Based Ceramics. *Inorganic Materials*, **58 (8)**, 877-885.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522080040>
- Lee, S. J. and Baek, S., 2016. Effect of SiO₂ content on the microstructure, mechanical and dielectric properties of Si₃N₄ ceramics. *Ceramics International*, **42 (8)**, 9921-9925.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.092>
- Long, M., Li, Y., Qin, H., Xue, W., Jiang, P., Sun, J. and Kumar, R. V., 2017. Mechanism of active and passive oxidation of reaction-bonded Si₃N₄-SiC refractories. *Ceramics International*, **43 (14)**, 10720-10725.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.044>
- Luo, C., Zhang, Y., and Deng, T., 2021. Pressureless sintering of high performance silicon nitride ceramics at 1620 °C. *Ceramics International*, **47 (20)**, 29371-29378.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.104>
- Matovic, B., 2003. Low Temperature Sintering Additives for Silicon Nitride. Ph.D. Dissertation, Stuttgart University, Institute of Non-metallic Anorganic Materials, Stuttgart, 34.
- Mazdiyasi, K. S. and Cooke, C. M., 1973. Synthesis, characterization, and consolidation of Si₃N₄ obtained from ammonolysis of SiCl₄. *Journal of the American Ceramic Society*, **56** (12), 628-633
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12440.x>
- Ohashi, M., Kanzaki, S., and Tabata, H. 1991. Effect of additives on some properties of silicon oxynitride ceramics. *Journal of materials science*, **26**, 2608-2614.
<https://doi.org/10.1007/BF00545544>
- Peng, H. 2004. Spark Plasma Sintering of Si₃N₄-Based Ceramics: Sintering mechanism-Tailoring microstructure-Evaluating properties, Ph.D. Dissertation, Stockholm University, Department of Inorganic Chemistry, 8-17.
- Pigeon, R. G., and Varma, A. 1992. Quantitative phase Analysis of Si₃N₄ by X-ray diffraction. *Journal of materials science letters*, **11**, 1370-1372.
<https://doi.org/10.1007/BF00729365>
- Plucknett, K., 2009. Sintering Behavior and Microstructure Development of Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared in an Air Atmosphere Furnace. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **6** (6), 702-716.
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02309.x>
- Plucknett, K. P. and Lin, H. T., 2005. Sintering silicon nitride ceramics in air. *Journal of the American Ceramic Society*, **88** (12), 3538-3541.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00631.x>
- Sekercioglu, I. and Wills, R. R., 1979. Effect of Si₃N₄ Powder Reactivity on the Preparation of the Si₂N₂O-Al₂O₃ Silicon Aluminum Oxynitride Solid Solution. *Journal of the American Ceramic Society*, **62** (11-12), 590-593.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb12738.x>
- Trout, T. K., Bellama, J. M., Brinckman, F. E. and Faltynek, R. A., 1989. Fourier transform infrared analysis of ceramic powders: Quantitative determination of alpha, beta, and amorphous phases of silicon nitride. *Journal of Materials Research*, **4** (2), 399-403.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0399>
- Wada, S. (2001). Control of instability of Si₃N₄ during pressureless sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **109** (1274), 803-808.
https://doi.org/10.2109/jcersj.109.1274_803
- Wada S., Chaipayak, P., Jinawath, S. and Wasanapiarnpong, T., 2004. Sintering of Si₃N₄ ceramics in air atmosphere furnace (Part 2)-Agglomeration of packing powder and deterioration of Al₂O₃ crucible. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **112** (1304), 234-237.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.112.234>
- Wada S. Hattori T. and Yokoyama K., 2001. Sintering of Si₃N₄ ceramics in air atmosphere furnace, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100** (3) 281-283.
https://doi.org/10.2109/jcersj.109.1267_281
- Wangmooklang, N., Sujirote, K., Jinawath, S. and Wada, S. 2007. Gas/solid reaction during sintering of Si₃N₄ ceramics in an air furnace. *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (4), 2111-2117.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.004>
- Xie, L., Yao, D., Xia, Y., Yin, J., Liang, H., Zuo, K., and Zeng, Y. 2019. High porosity Ca-α-SiAlON ceramics with rod-like grains fabricated by freeze casting and pressureless sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, **39**(6), 2036-2041.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.027>
- Yang, L., Ditta, A., Feng, B., Zhang, Y., and Xie, Z. 2019. Study of the comparative effect of sintering methods and sintering additives on the microstructure and performance of Si₃N₄ ceramic. *Materials*, **12**(13), 2142.
<https://doi.org/10.3390/ma12132142>
- Zhao, S., Wang, Z., Li, L., Guo, A., Wang, G. and Li, H., 2019. Sintering Behavior of Si₃N₄ Ceramics at Low Temperature in Air Atmosphere Furnace. *IOP Conference Series, Materials Science and Engineering*, Kunming, China, 012045.



Synthesis and Characterization of Novel Selenium N,S-Heterocyclic Carbene Compounds

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 31.01.2024

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Yeni Selenyum N,S-heterosiklik Karben Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Deniz DEMİR ATLI*

Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü, Türkiye

Öz

Benzotiyazol ve ilgili benzil halojenürler kullanılarak iki yeni benzotiyazolium tuzu N-(4-metoksibenzil)benzotiyazolium klorür (1a) ve N-(4-tert-bütilbenzil)benzotiyazolium bromür (1b) hazırlandı. Selenoüre N,S-heterosiklik bazlı türevler (2a ve 2b), tuzların KOBu^t bazı varlığında selenyum ile reaksiyonu sonucu elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu için ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR ve elementel analiz kullanıldı. Ayrıca, selenyum katılma ürünlerinin molekül ağırlıkları LC-MS/MS analizi ile doğrulandı.

Abstract

Two novel benzothiazolium salts, N-(4-methoxybenzyl)-benzothiazolium chloride (1a) and N-(4-tert-butylbenzyl)-benzothiazolium bromide (1b), were prepared by using benzothiazole and related benzyl halides. Selenourea N,S-heterocyclic-based derivatives (2a and 2b) were obtained by the reaction of the salts with selenium in the presence of KOBu^t base. ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR and elemental analysis were used for characterization of the synthesized compounds. Also, molecular weights of the selenium adducts were validated by LC-MS/MS analysis.

Anahtar Kelimeler: Benzotiyazolium; N,S-Heterosiklik Karben; Selenyum; Selenoüre

Keywords: Benzothiazolium; N,S-Heterocyclic Carbene; Selenium; Selenourea

1. Introduction

Strongly σ -basic N-heterocyclic carbenes (NHCs) and their stable organometallic compounds are of great importance in organometallic chemistry. NHCs have numerous applications, especially in homogeneous catalysis. While studies of NHCs mainly concern N,N-heterocyclic carbenes (Zhao et al. 2021, Huang et al. 2021, Demir Atli 2021), studies of N,S-heterocyclic carbenes (NSHCs) are less common. In an earlier study on NSHCs, vitamin B1 was used as a catalyst for the condensation reactions of benzoin (Breslow 1958). The first NSHC, a thiazol-2-ylidene compound, was isolated in 1997 (Arduengo et al. 1997). The use of electron-rich olefins can be mentioned as the first applied method when listing the synthesis methods of NSHC complexes. The first nucleophilic compounds were synthesized by this method (Cardin et al. 1973). Another one is transmetallation of lithiated thiazoles (Fraser et al. 1974). Nowadays, direct or indirect metallation methods have been used to prepare many transition metal complexes (Huynh et al. 2006, Han et al. 2009, Yen et al. 2009, Purohit et al. 2016). NSHC ligands have become an alternative in catalysis due to the presence of more

electropositive and softer sulphur compared to nitrogen. For this reason, the use of metal complexes as effective catalysts has been the subject of much research. The reactions catalysed by NSHC complexes are as follows: Multicomponent Click reaction catalyzed by copper(I) complexes (Purohit et al. 2014), Ullmann coupling catalyzed by nickel(II) complexes (Ding et al. 2009), hydroalkoxylation of allenes catalyzed by gold(I) complexes (Dince et al. 2017), transfer hydrogenation of carbonyls catalyzed by ruthenium(II) complexes (Ding and Hor 2010, Oruc et al. 2016, Karakaş et al. 2022), Heck and Suzuki coupling catalyzed by palladium(II) complexes (Calo et al. 2000, Yen et al. 2006, Yen et al. 2007, Yen et al. 2008). In addition, gold(I) NSHC compounds derived from peptides with excellent cytotoxicity have been prepared (Gutiérrez et al. 2014).

Selenium is one of the most important trace elements in human biology and health. The main source of supply is food. Selenium, which is toxic in high amounts, is essential for the body. It is essential for the cellular metabolism of seleno-proteins such as thioredoxin reductase, glutathione peroxidase, etc., which are involved in maintaining antioxidant functions (Sun et al.

2017, Spengler et al. 2019, Papp et al. 2007). Selenium adducts are potent anti-carcinogens (Banerjee and Koketsu 2017, Rafique et al. 2015, Liang et al. 2016, Cierpiat et al. 2016).

In this work, two new benzothiazolium salts and their selenium adducts were synthesized and characterized.

2. Experimental

2.1. General Remarks

Benzothiazole was used as freshly distilled. THF was distilled over sodium/benzophenone. Other solvents and chemicals were purchased commercially and used without any pre-treatment. Elemental analysis was carried out on a CHNS-932 (LECO) elemental analyser. A BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN GmbH Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, Agilent LC-MS/MS device and Perkin Elmer Spectrophotometer were used for NMR, LC-MS/MS and FT-IR measurements. The measurements of the melting point (mp) were carried out with an Electrothermal 9100 instrument.

2.2. Synthesis of N-(4-methoxybenzyl)benzothiazolium chloride (1a)

The mixture of benzothiazole (0.48 g, 3.58 mmol) and 4-methoxybenzyl chloride (0.5 mL, 3.58 mmol) was stirred at 80 °C for 24h. The solidified mixture was dissolved in a small amount of methanol and the solids were precipitated with the addition of Et₂O. After filtration, the product was abundantly washed with Et₂O. Yield: 1.03 g, 98%. mp: 134-135 °C. FT-IR (KBr) ν_{CN} : 1423 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = 3.68 (s, 3H, OCH₃), 6.09 (s, 2H, NCH₂), 6.92 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (dt, J = 27.5, 7.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.53 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 10.99 (s, 1H, NCHS) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 55.19, 55.64 (NCH₂, OCH₃), 114.85, 117.96, 125.06, 125.94, 128.82, 129.94, 130.36, 132.35, 140.41, 160.13 (Ar-C), 165.45 (NCS) ppm. Anal. Calcd. for C₁₅H₁₄NSOCl (%): C, 65.33; H, 5.13; N, 5.08; S, 11.61. Found: C, 65.21; H, 5.10; N, 5.01; S, 11.53.

2.3. Synthesis of N-(4-tert-butylbenzyl)benzothiazolium bromide (1b)

Benzothiazole (0.32 g, 2.39 mmol) ve 4-tert-butylbenzyl bromide (0.46 mL, 2.39 mmol) in DMF (2 mL) were stirred at 80 °C for 24h. After cooling to room temperature, Et₂O was added to the orange solution for precipitation. Filtration and washing with Et₂O processes were performed. Yield: 0.75 g, 87%. mp: 192-193 °C. FT-IR (KBr) ν_{CN} : 1430 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = 1.21 (s,

9H, Bu^t), 6.09 (s, 2H, NCH₂), 7.38 – 7.48 (m, 4H, Ar-H), 7.78 – 7.90 (m, 2H, Ar-H), 8.35 (d, J = 9.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.53 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 10.79 (s, 1H, NCHS) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 31.40, 34.84 (Bu^t), 55.30 (NCH₂), 117.90, 125.93, 126.35, 128.67, 128.93, 130.10, 130.35, 132.34, 140.50, 152.83 (Ar-C), 165.91 (NCS) ppm. Anal. Calcd. for C₁₈H₂₀NSBr (%): C, 59.67; H, 5.58; N, 3.87; S, 8.83. Found: C, 58.89; H, 5.83; N, 3.75; S, 8.84.

2.4. General procedure for the synthesis of NSHC-based selenoureas

The mixture of benzothiazolium salt (1 mmol), KOBu^t (2 mmol) and Se (2.5 mmol) was stirred in dry THF (10 mL) for 24h at room temperature under argon atmosphere. The post-reaction processes were carried out in air. THF was removed. CH₂Cl₂ (20 mL) was added and the suspension was filtrated through celite. After removing of CH₂Cl₂, the residue was purified by column chromatography on silica gel.

2.4.1. N-(4-methoxybenzyl)benzothiazole-2-selenone (2a)

For the column chromatography, CH₂Cl₂ was used as eluent. Then, the obtained product was recrystallized CH₂Cl₂ / n-hexane (1/4) at room temperature. Yield: 40%. mp: 157-158 °C. FT-IR (KBr) ν_{CN} : 1366 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=Se}}$: 963 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = 3.71 (s, 3H, OCH₃), 5.81 (s, 2H, NCH₂), 6.88 – 6.93 (m, 2H, Ar-H), 7.33 – 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.39 – 7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.57 (dd, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.86 (dd, J = 7.7, 1.2 Hz, 1H, Ar-H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 50.21, 55.09 (NCH₂, OCH₃), 114.15, 114.35, 121.94, 125.38, 126.39, 127.43, 128.72, 129.55, 142.01, 158.87 (Ar-C), 184.80 (C=Se) ppm. Anal. Calcd. for C₁₅H₁₃NOSse (%): C, 53.86; H, 3.93; N, 4.19; S, 9.57. Found: C, 53.99; H, 3.78; N, 4.16; S, 9.57. LC-MS/MS (CH₂Cl₂): [M + H + Na]⁺ at m/z 358.30, [4-methoxybenzyl]⁺ at 121.24.

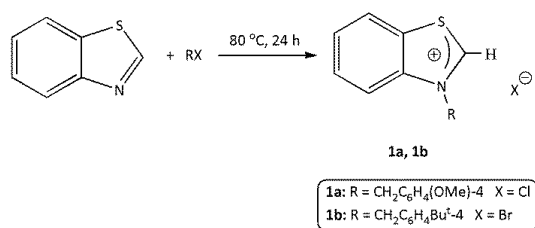
2.4.2. N-(4-tert-butylbenzyl)benzothiazole-2-selenone (2b)

For the column chromatography, CH₂Cl₂ / n-hexane (4/1) mixture was used as eluent. Yield: 36%. mp: 203-204 °C. FT-IR (KBr) ν_{CN} : 1368 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=Se}}$: 950 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, dms_o-d₆): δ = 1.23 (s, 9H, Bu^t), 5.84 (s, 2H, NCH₂), 7.28 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 – 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.39 – 7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.55 (d, J = 7.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (dd, J = 7.4, 1.7 Hz, 1H, Ar-H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, dms_o-d₆): δ = 31.02, 34.23 (Bu^t), 50.39 (NCH₂), 114.34, 121.97, 125.40, 125.51, 126.88, 127.52, 129.53, 131.47, 142.10, 150.24 (Ar-C), 184.96 (C=Se) ppm. Anal. Calcd. for C₁₈H₁₉NSSe (%): C, 59.99; H, 5.32; N, 3.89; S,

8.88. Found: C, 59.70; H, 5.09; N, 3.88; S, 8.80. LC-MS/MS (CH_2Cl_2): $[\text{M} + \text{H} + \text{Na}]^+$ at m/z 384.30, [4-tert-butylbenzyl] $^+$ at 147.30.

3. Results and Discussion

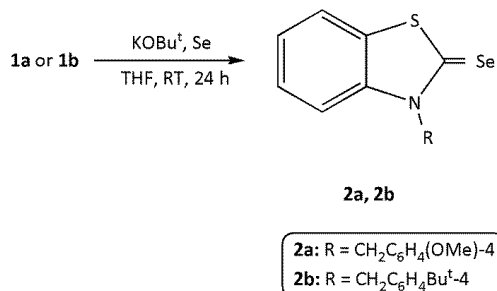
The synthetic routes are presented in Scheme 1 and Scheme 2. Benzothiazolium salts **1a** and **1b** were prepared according to the literature (Oruc et al. 2016, Karakaş et al. 2022, Ding et al. 2009, Gutierrez et al. 2014, Yen et al. 2007). The reaction of benzothiazole with 4-tert-butylbenzyl bromide in DMF gave **1b** in 87% yield. When the same reaction was repeated with 4-methoxybenzyl chloride, the product **1a** was obtained in very low yield. Therefore, this reaction was carried out in solvent-free condition rather than in DMF and it was observed that the product was formed in very high yield. The salts formed in high yields are air stable. They are soluble in methanol, water, dimethylformamide and insoluble diethyl ether and n-hexane.



Scheme 1. Synthesis of **1a** and **1b**

The selenium adducts of the salts (**2a** and **2b**) were obtained by the reactions with excess selenium. KOBU^t was used as base for deprotonation in these reactions. After column chromatography, pure products were obtained, albeit with slightly lower yields. They are soluble in most of the organic solvents.

Since the experimental elemental analysis results of all the compounds synthesized are in agreement with the theoretical ones, this is an indication that the target compounds have been obtained.



Scheme 2. Synthesis of **2a** and **2b**

NMR spectra are shown in Figures 1 to 4. Analysis of the ^1H NMR spectra of **1a** and **1b** reveals that the acidic C2 proton is present at 10.99 and 10.79 ppm, respectively. These downfield singlet signals are characteristic of such NSHC precursors (Karakas et al. 2022). In the ^1H NMR spectrum of **1a**, the signals at 3.68 and 6.09 ppm were observed for the methoxy group and for the methylene protons bonded to the nitrogen atom. In the case of compound **1b**, the signals associated with the tert-butyl group and the NCH_2 protons are located at 1.21 ppm and 5.84 ppm, respectively. The downfield signals seen in the ^1H NMR spectra of the salts are absent in the ^1H NMR spectra of the selenoureas (Kamal et al. 2019). This is an indication that the salts are undergoing deprotonation and the formation of a carbene-selenium bond. In the ^{13}C NMR spectra of the salts and of the selenourea compounds, the carbon atoms number 2 resonate at about 166 ppm and at about 185 ppm, respectively. The formation of selenium compounds is indicated by this difference in values. These ^{13}C NMR chemical shift values are consistent with the literature (Demir Atli 2020, Oruc et al. 2016, Ćasar et al. 2002, Yaqoob et al. 2020).

IR peaks concerning the stretching vibrations of $-\text{CN}$ groups for the salts are present at 1423 and 1430 cm^{-1} . These frequency values decrease to 1366 and 1368 cm^{-1} for the selenoureas. Considering the literature data, the peaks at 963 cm^{-1} and 950 cm^{-1} in the spectra of **2a** and **2b** are thought to be the stretching vibration frequencies related to the $\text{C}=\text{Se}$ bond (Devillanova et al. 1980). The proposed structures for the selenourea compounds **2a** and **2b** were also supported by LC-MS/MS spectra (Figures 5 and 6). In both spectra, signals were observed that were related to the $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$ and to the R group attached to the benzothiazole ring.

4. Conclusions

In this study, N-(4-methoxybenzyl)benzothiazolium chloride (**1a**) and N-(4-tert-butylbenzyl)benzothiazolium bromide (**1b**) salts were prepared. These compounds were used for the synthesis of the selenium adducts, N-(4-methoxybenzyl)benzothiazole-2-selenone (**2a**) and N-(4-tert-butylbenzyl)benzothiazole-2-selenone (**2b**). The structures of the prepared compounds were corroborated by NMR spectroscopy and elemental analysis. Also, formation of the selenium adducts were supported by LC-MS/MS analysis. Synthesis of new complexes derived from these adducts and their catalytic and biological studies proceed.

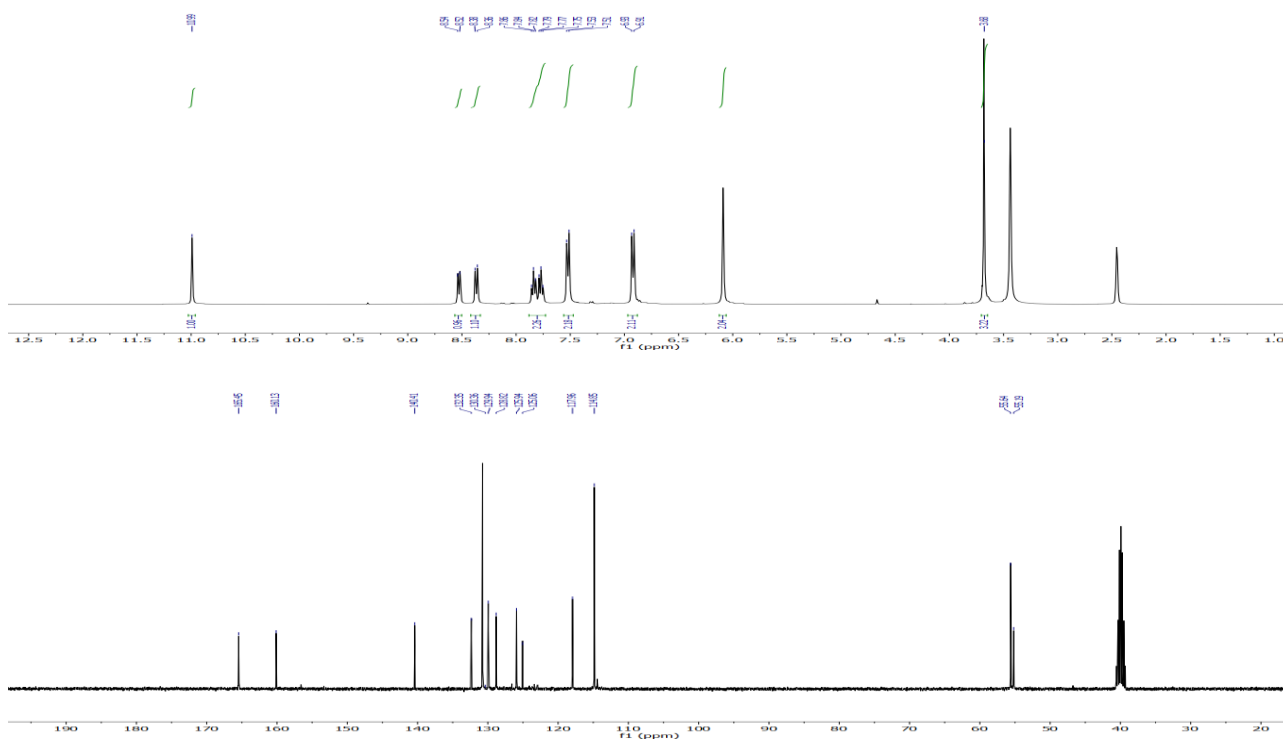


Figure 1. ¹H and ¹³C NMR spectra of 1a

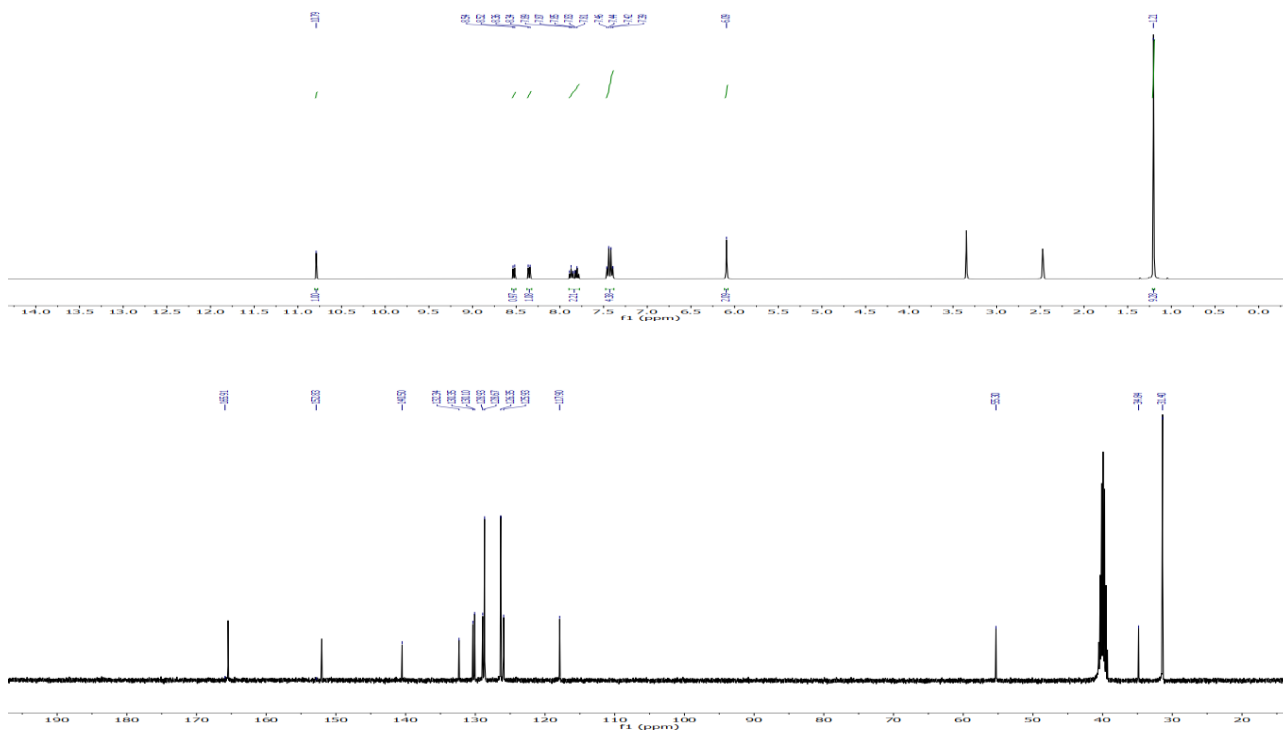


Figure 2. ¹H and ¹³C NMR spectra of 1b

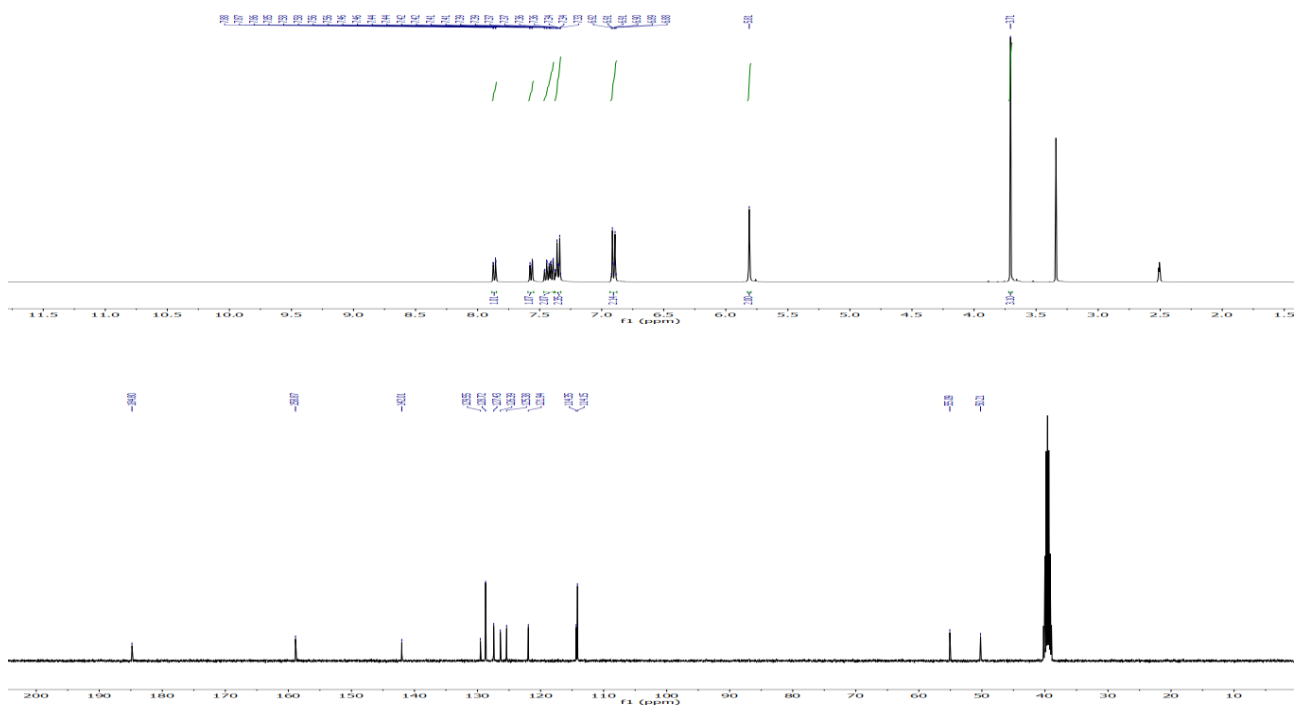


Figure 3. ^1H and ^{13}C NMR spectra of 2a

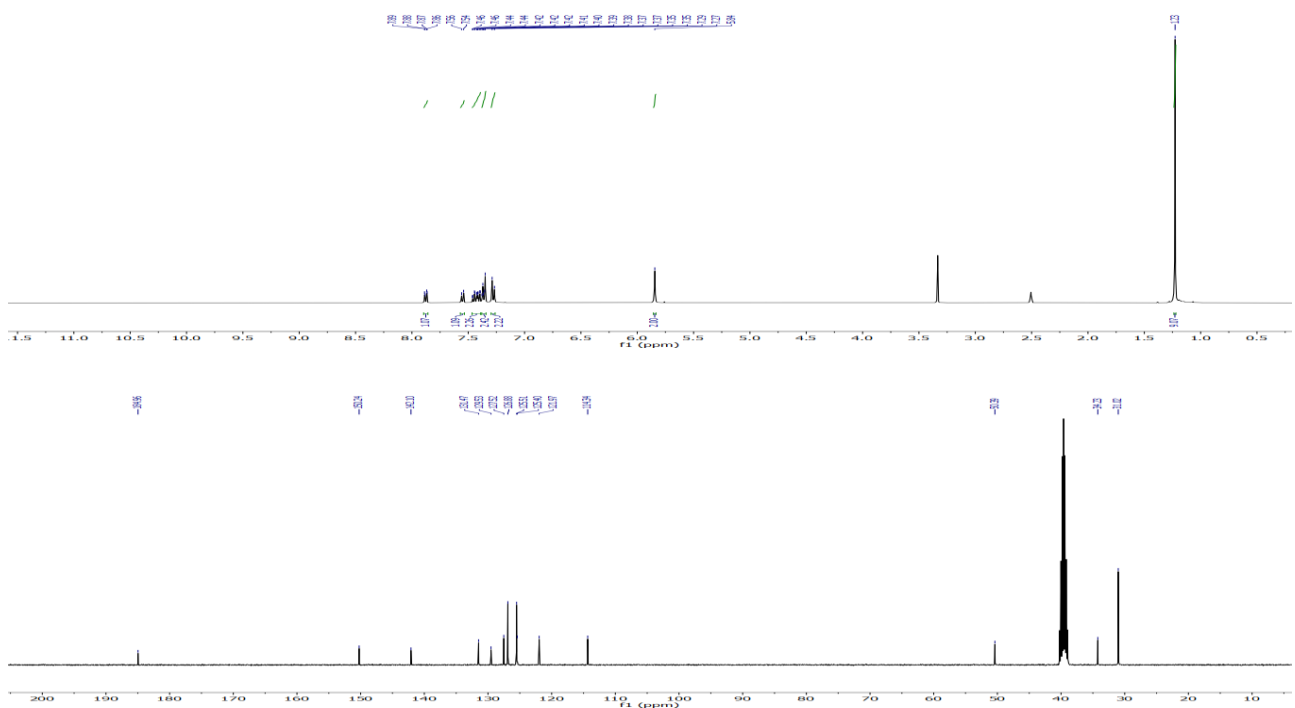


Figure 4. ^1H and ^{13}C NMR spectra of 2b

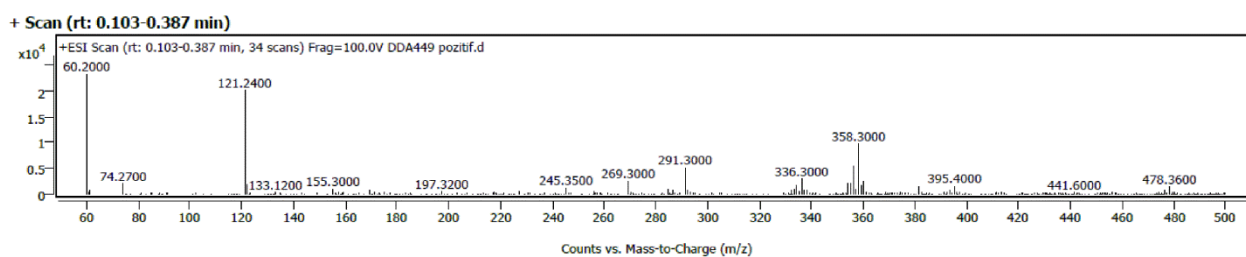


Figure 5. LC-MS/MS spectrum of 2a

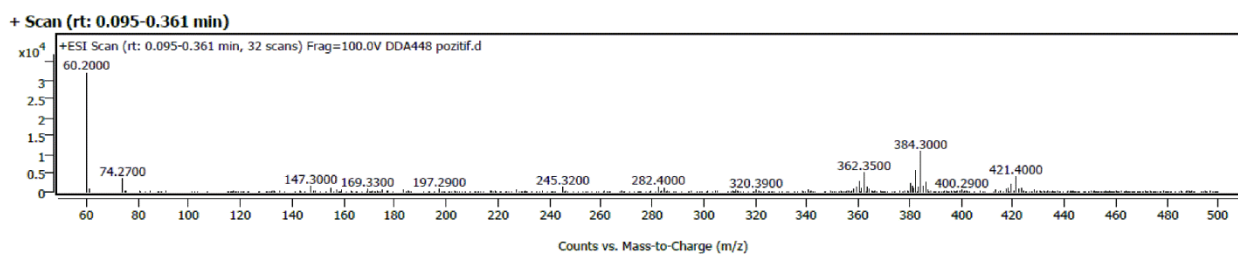


Figure 6. LC-MS/MS spectrum of **2b**

Declaration of Ethical Standards

All ethical rules regarding authorship, citation, reporting and publishing original research were followed.

Declaration of Competing Interest

The author has no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Acknowledgment

This work was supported by the Scientific Research Project Fund of Manisa Celal Bayar University under project number 2019-141.

5. References

- Arduengo III, A.J., Goerlich, J.R., Marshall, W.J., 1997. A stable thiazol-2-ylidene and its dimer. *Liebigs Annalen/ Recueil*, **1997**, 365–374. <https://doi.org/10.1002/jlac.199719970213>
- Banerjee, B., Koketsu, M., 2017. Recent developments in the synthesis of biologically relevant selenium-containing scaffolds. *Coordination Chemistry Reviews*, **339**, 104–127. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.008>
- Breslow, R., 1958. On the mechanism of thiamine action. IV. 1. Evidence from studies on model systems. *Journal of American Chemical Society*, **80**, 3719–3726. <https://doi.org/10.1021/ja01547a064>
- Calo, V., Del Sole, R., Nacci, A., Schingaro, E., Scordari, F., 2000. Synthesis and crystal structure of bis(2,3-dihydro-3-methylbenzothiazole-2-ylidene)-palladium (II) diiodide: The first palladium complex with benzothiazole carbene ligands suitable for homogeneous catalysis. *European Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 869–871. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0690\(200003\)2000:6%3C869::AID-EJOC869%3E3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(200003)2000:6%3C869::AID-EJOC869%3E3.0.CO;2-I)
- Cardin, D.J., Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Lappert, M.F., 1973. Carbene complexes. Part I. Electron-rich olefins as a source of carbene complexes of platinum(II) and palladium(II); and some experiments with (CF₃)₂CN₂. *Journal Of Chemical Society, Dalton Transactions*, 514–522. <https://doi.org/10.1039/DT9730000514>
- Časar, Z., Lorcy, D., Leban, I., Maréchal, A.M. 2002. A novel approach to N,N'-dimethyl and N,N'-ethylene bridged dibenzodithiadiazafulvalene. *Acta Chimica Slovenica*, **49**, 871–883.
- Cierpień, T., Łuczak, J., Kwiatkowska, M., Kielbasiński, P., Mielczarek, L., Wiktorska, K., Chiltonczyk, Z., Milczarek, M., Karwowska, K., 2016. Organofluorine isoselenocyanate analogues of sulforaphane: synthesis and anticancer activity. *ChemMedChem*, **11**, 2398–2409. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201600442>
- Demir Atli, D., 2020. Synthesis and Characterization of Benzothiazolium Salts containing substituted benzyl groups. Science and Mathematics Sciences. Mehtap Düz (ed.), IVPE, 1-11.
- Demir Atli, D., 2021. Synthesis, characterization and catalytic properties of cationic N-heterocyclic carbene silver complexes. *Turkish Journal of Chemistry*, **45**, 577-584. <https://doi.org/10.3906/kim-2010-26>
- Devillanova, F.A., Verani, G., 1980. 'Selenation' as a diagnostic aid to reinvestigate the infrared spectra of benzimidazole-, benzoxazole- and benzothiazole-2-thiones. *Australian Journal of Chemistry*, **33**, 279-286. <https://doi.org/10.1071/CH9800279>
- Dince, C.C., Meoded, R.A., Hilvert, D., 2017. Synthesis and characterization of catalytically active thiazolium gold(I)-carbenes. *Chemical Communications*, **53**, 7585–7587. <https://doi.org/10.1039/C7CC03791K>
- Ding, N., Zhang, J., Hor, A., 2009. Formation and crystallographic elucidation of stable [4+2]-coordinate nickel(II) N,S-heterocyclic carbene (NSHC) complexes. *Dalton Transactions*, **10**, 1853–1858. <https://doi.org/10.1039/B815876B>
- Ding, N., Hor, T.S.A., 2010. Ruthenium(II) N,S-heterocyclic carbene complexes and transfer hydrogenation of ketones. *Dalton Transactions*, **39**, 10179–10185. <https://doi.org/10.1039/C0DT00562B>
- Fraser, P.J., Roper, W.R., Stone F.G.A., 1974. Carbene complexes of iridium, rhodium, manganese, chromium, and iron containing thiazolidinylidene and

- pyridinyl- idene ligands. *Journal Of Chemical Society, Dalton Transactions*, **7**, 760-764.
<https://doi.org/10.1039/DT9740000760>
- Gutiérrez, A., Gimeno, M.C., Marzo, I., Metzler-Nolte, N., 2014. Synthesis, characterization, and cytotoxic activity of AuN,S-heterocyclic carbenes derived from peptides containing L-thiazolylalanine. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2014**, 2512–2519.
<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201402103>
- Han, X., Koh, L.L., Weng, Z., Hor, T.S.A., 2009. One-step formation of cyclometallated Au(III) N,S-heterocyclic carbene: crystallographic analysis. *Dalton Transactions*, 7248-7252.
<https://doi.org/10.1039/B909661B>
- Huang, M., Li, Y., Lan, X.B., Liu, J., Zhao, C., Liu, Y., Ke, Z., 2021. Ruthenium(II) complexes with N-heterocyclic carbene–phosphine ligands for the N-alkylation of amines with alcohols. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **19**, 3451-3461.
<https://doi.org/10.1039/D1OB00362C>
- Huynh, H.V., Meier, N., Pape, T., Hahn, F.E., 2006. Benzothiazolin-2-ylidene complexes of iridium(I). *Organometallics*, **25**, 3012-3018.
<https://doi.org/10.1021/om060006i>
- Kamal, A., Nazari V., M., Yaseen, M., Iqbal, M.A., Ahamed, M.B.K., Majid, A.S.A., Bhatti, H.N., 2019. Green synthesis of selenium-N-heterocyclic carbene compounds: Evaluation of antimicrobial and anticancer potential. *Bioorganic Chemistry*, **90**, 103042.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103042>
- Karakaş, H., Güzel, M., Ak, M., Kılıncarslan, R., Özdemir, N., 2022. N,S-heterocyclic carbene containing benzothiazol-2-ylidene-Ru(II) and Pd(II) new complexes functionalized with butyl linked carbazole moiety: Synthesis, characterization and their catalytic efficiency and electropolymerizations. *European Polymer Journal*, **181**, 111630.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111630>
- Liang, Y., Zhou, Y., Deng, S., Chen, T., 2016. Microwave-assisted syntheses of benzimidazole-containing selenadiazole derivatives that induce cell-cycle arrest and apoptosis in human breast cancer cells by activation of the ROS/AKT pathway. *ChemMedChem*, **11**, 2339–2346.
<https://doi.org/10.1002/cmdc.201600261>
- Oruc, Z.I., Gok, L., Turkmen, H., Sahin, O., Buyukgungor, O., Cetinkaya, B., 2016. Pianostool benzothiazol-2-ylidene Ru(II) complexes for effective transfer hydrogenation of carbonyls. *Journal of Organometallic Chemistry*, **807**, 36–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.02.003>
- Papp, L.V., Lu, J., Holmgren, A., Khanna, K.K., 2007. From selenium to selenoproteins: synthesis, identity, and their role in human health. *Antioxidant Redox Signaling*, **9**, 775–806.
<https://doi.org/10.1089/ars.2007.1528>
- Purohit, V.B., Karad, S.C., Patel, K.H., Raval, D.K., 2014. Cu(N-heterocyclic carbene) chloride: an efficient catalyst for multicomponent click reaction for the synthesis of 1,2,3-triazoles in water at room temperature. *RSC Advances*, **4**, 46002–46007.
<https://doi.org/10.1039/C4RA08412H>
- Purohit, V.B., Karad, S.C., Patel, K.H., Raval, D.K., 2016. Palladium N-heterocyclic carbene catalyzed regioselective thiolation of 1-aryl-3-methyl-1H-pyrazol-5(4H)-ones using aryl thiols. *Tetrahedron*, **72**, 1114-1119.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.01.012>
- Rafique, J., Saba, S., Canto, R.F.S., Frizon, T.E.A., Hassan, W., Waczuk, E.P., Jan, M., Back, D.F., Da Rocha, J.B.T., Braga, A.L., 2015. Synthesis and biological evaluation of 2-picolylamide-based diselenides with non-bonded interactions. *Molecules*, **20**, 10095–10109.
<https://doi.org/10.3390/molecules200610095>
- Spengler, G., Gajdács, M., Mar'c, M.A., Domínguez-Álvarez, E., Sanmartín, C., 2019. Organoselenium compounds as novel adjuvants of chemotherapy drugs—a promising approach to fight cancer drug resistance. *Molecules*, **24**, 336 .
<https://doi.org/10.3390/molecules24020336>
- Sun, J., Zheng, X., Li, H., Fan, D., Song, Z., Ma, H., Hua, X., Hui, J., 2017. Monodisperse selenium-substituted hydroxyapatite: controllable synthesis and biocompatibility. *Materials Science and Engineering: C*, **73**, 596–602.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.106>
- Yaqoob, M., Gul, S., Zubair, N.S., Iqbal, J., Iqbal, M.A., 2020. Theoretical calculation of selenium N-heterocyclic carbene compounds through DFT studies: Synthesis, characterization and biological potential. *Journal of Molecular Structure*, **1204**, 127462.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127462>
- Yen, S.K., Koh, L.L., Hahn, F.E., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., 2006. Convenient entry to mono and dinuclear palladium(II) benzothiazolin-2-ylidene complexes and their activities toward heck coupling. *Organometallics*, **25**, 5105–5112.
<https://doi.org/10.1021/om060510n>
- Yen, S.K., Koh, L.L., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., 2007. Pd(II) complexes of N,S-heterocyclic carbenes with pendant and coordinated allyl function and their Suzuki coupling activities. *Dalton Transactions*, **35**, 3952–3958.
<https://doi.org/10.1039/B706968E>

Yen, S.K., Koh, L.L., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., 2008. Pd(II) complexes with mixed benzothiazolin-2-ylidene and phosphine ligands and their catalytic activities toward C-C coupling reactions. *Dalton Transactions*, **5**, 699–706.

<https://doi.org/10.1039/B713152F>

Yen, S.K., Young, D.J., Huynh, H.V., Koh, L.L., Hor, T.S.A., 2009. Unexpected coordination difference in geometric-isomerism between N,S- and N,N-heterocyclic carbenes in cyclometallated platinum(II). *Chemical Communications*, 6831-6833.

<https://doi.org/10.1039/B914036K>

Zhao, S., Yang, Z., Jiang, G., Huang, S., Bian, M., Lu, Y., Liu, W., 2021. An overview of anticancer platinum N-heterocyclic carbene complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **449**, 214217.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214217>

Aşağıkurudere (Emirdağ, Afyonkarahisar) Bölgesinde Yer Alan Dolomitik Kireçtaşlarında Blok Verimliliğinin Hesaplanması Calculation of Block Productivity in Dolomitic Limestones Located in Aşağıkurudere (Emirdağ, Afyonkarahisar) Region

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 08.11.2023

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Bekir KUZU¹ , Metin BAĞCI² , Sami Serkan İŞOĞLU^{2*} , Ahmet YILDIZ² ¹ Afyon Jeotermal Turizm ve Ticaret A.Ş. (AFJET), Afyonkarahisar, Türkiye² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Çalışma alanı Emirdağ'ın (Afyonkarahisar) 13km GD'sunda bulunmaktadır. Çalışma alanının temelindeki Triyas yaşlı Tozludepe formasyonunun dolomitik kireçtaşları kendine has dokusal ve fizikomekanik özellikleri nedeniyle mermer sektörünün ilgisini çekmiştir. Çalışmada Triyas yaşlı dolomitik kireçtaşlarının ocak üretimini etkileyen blok verimliliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için 3 profil boyunca hat etüdü, 4 lokasyonda da pencere etüdü yöntemiyle süreksizliklerin yönelimi, aralıkları, devamlılıkları ve açıklıkları ölçülmüştür. Elde edilen veriler yardımıyla AutoCAD programı kullanılarak süreksizliklerin 3 boyutlu (3B) modellenmesi yapılmış, blok hacimleri ve blok verimliliği hesaplanmıştır. Yapılan gül diyagramları analizlerinde hakim süreksizlik yönelimleri hat 1 için yönleri 80°-90° ve 260°-270°, hat 2 için 70°-80° ve 250°-260° ve hat 3 için ise 100°-110° ve 290°-300° olarak tespit edilmiştir. K70°-80°D doğrultusundaki çatlaklar tansiyon çatlakları, buna dik konumda yer alan ve doğrultuları K20°B ve K50°B olan çatlaklar ise makaslama çatlağı olarak tanımlanmıştır. Pencere etüdü çalışması sonucunda 1,2,3 ve 4 numaralı pencere etütlerinin blok verimliliklerinin sırasıyla %32.64, %37, %36.71 ve % 32.96 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Afyonkarahisar; Kireçtaşı; Blok Hacmi; Modelleme.

Abstract

The study area is located at 13km SE of Emirdağ (Afyonkarahisar). Dolomitic limestones of the Triassic aged Tozludepe formation at the base of the study area have attracted the attention of the marble industry due to their unique textural and physico-mechanical properties. The aim of the study was to determine the block productivity of Triassic dolomitic limestones that affects quarry production. For this purpose, the orientation, spacing, persistency and openings of the discontinuities were measured using the line survey method along 3 profiles and the window survey method in 4 locations. With the help of the data obtained, 3D modeling of the discontinuities was made using the AutoCAD program, and block volumes and block efficiency were calculated. In the rose diagram analysis, the dominant discontinuity orientations were determined as 80°-90° and 260°-270° for line 1, 70°-80° and 250°-260° for line 2, and 100°-110° and 290°-300° for line 3. Cracks in the direction of N70o-80o E are defined as tension cracks, and cracks located perpendicular to it and with directions of N20°W and K50° W are defined as shear cracks. As a result of the window study, the block efficiencies of window studies numbered 1, 2, 3 and 4 were determined to be 32.64%, 37%, 36.71% and 32.96%, respectively.

Keywords: Afyonkarahisar; Limestone; Block Volume; Modeling.

1. Giriş

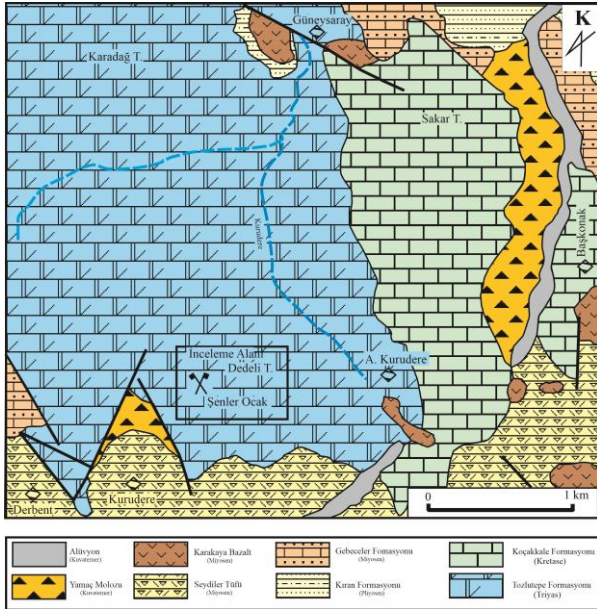
Mermer ocak işletmeciliğinde üretim öncesi mermer ocak işletmeciliğini etkileyen jeolojik parametrelerin (yayılım, kalınlık, süreksizlik, renk ve doku vb.) belirlenmesi oldukça önemlidir. Yayılım ve kalınlık mermerlerin rezervi; süreksizlik dağılımı blok verimliliği, renk ve doku ise mermerlerin piyasa değerini etkilemektedir. Ocak işletmeciliğinde mermerlerin renk ve doku gibi özelliklerini yansıtacak ve plaka haline gelmesine olanak sağlayacak bloklar halinde üretilmesi beklenmektedir.

Mermer ocaklarında blok verimliliği, blok olarak satılan mermer hacminin üretim amaçlı kazılan hacme oranı olarak tanımlanmaktadır (Şengün ve Bilgin, 2022). Mermer ocaklarının işletilebilmesi için blok verimliliğinin yüksek olması gerekmektedir. Jeolojik yapıları nedeniyle ülkemizde mermer olarak işletilen kayalarda üretim sırasında blok zıyatı yüksek olmaktadır. Ülkemizdeki mermer ocaklarında blok verimlilikleri bej mermerlerde % 1-2, metamorfik kökenli mermerlerde % 2-10 arasında değişebilmektedir (Küçük ve Onargan 2018).

Kurudere ve Derbent köyleri arasında bulunmaktadır (Şekil 1).

Çalışma alanının temelinde Triyas yaşlı dolomitik kireçtaşları ile temsil edilen Tozlutepe Formasyonu yer almaktadır. Çörtlü kristalize kireçtaşlarından oluşan Kretase yaşlı Koçakkale Formasyonu Tozlutepe Formasyonunu üzerine gelmektedir. Tüf, tüfit, marn, killi kireçtaşı ve aglomeradan oluşan Miyosen yaşlı Gebeceler Formasyonu ise Koçakkale Formasyonunun üzerine uyumsuzluk ile yerleşmiştir.

Miyosen yaşlı Seydiler tüf ve aglomerası Gebeceler formasyonu ile yanıl ve düşey yönde geçişli olarak bulunur. Andezit, trakit ve bazaltik bileşimli lavlardan oluşan Miyosen yaşlı Karakaya bazaltı Seydiler tüf ve aglomerası üzerinde bulunmaktadır. İnceleme alanının en genç birimleri ise Kuvaterner yaşlı yamaç molozu ve alüvyon birimlerinden oluşmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Çalışma alanının genel jeoloji haritası (Öcal vd. 2011'den revize edilmiştir).

3. Yöntem

Yaklaşık 60 km²'lik bir alanı kapsayan çalışma sahasında öncelikle bölgenin 1:25000 ölçekli jeolojik haritası güncellenmiştir. Jeolojik harita ile beraber çalışma alanı içerisinde bulunan ve aktif olarak işletilen kireçtaşı ocağı ve çevresinden laboratuvar analizleri için örnekler alınmıştır (Şekil 3). Kireçtaşı ocağının kuzeyindeki mostralar üzerinde lokasyonda her biri yaklaşık 250 m uzunluğunda olmak üzere toplam 3 adet hat etüdü çalışması yapılmıştır.

Bu çalışmada Bayat-Emirdağ bölgesinde yer alan kireçtaşlarının blok verimliliklerini hat etüdü, pencere

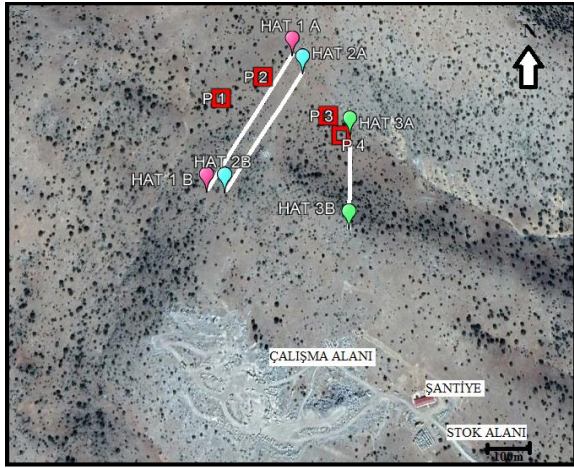
etüdü ve bilgisayarda modelleme programları yardımıyla belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda çalışmalar; saha, laboratuvar çalışmaları ile bilgisayar modelleme çalışmaları olmak üzere üç aşamada yürütülmüştür. Arazi çalışmaları kapsamında kireçtaşı ocağı ve çevresinde K8D doğrultulu ve 284 m uzunluğunda, K30D doğrultulu ve 265 m uzunluğunda ve son olarak K10B doğrultulu ve 210 m uzunluğunda 3 profil boyunca hat etüdü çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak hat etüdü noktaları arasında kalan alanların her birinde 100 m²'lik alanı kapsayan toplam 4 adet pencere etüdü çalışması yapılmıştır (Şekil 4).



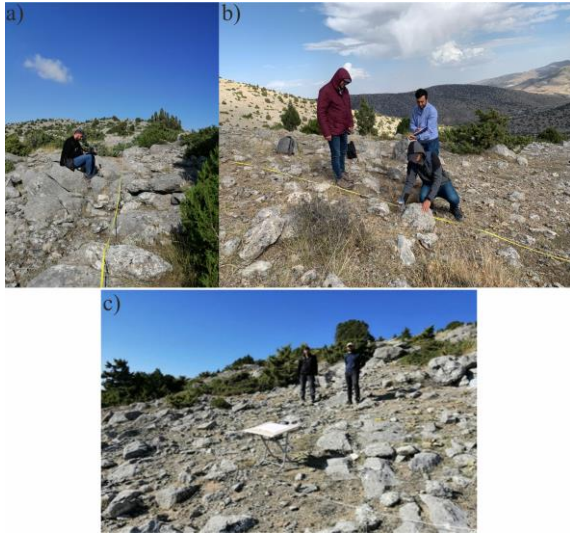
Şekil 3. a) Ocakta yapılan üretim çalışmaları. b) Çalışma yapılan ocağın genel görünümü.

Pencere etüdü çalışması için birbirine 5 m'lik iplerle bağlı olan 10 mx10 m (100 m²) boyutlarında kare şeklindeki bir alan oluşturulmuştur. Dört eşit parçaya bölünen 100 m²'lik alan içerisinde süreksizlik doğrultuları, uzunlukları milimetrik kağıt kullanılarak 1/50 ölçekte çizilmiştir (Şekil 5).

Bilgisayar modelleme çalışmalarında ilk olarak ölçülen süreksizlik verileri Dips programına aktarılmıştır. Dips programına aktarılan verilerin hakim süreksizlik yönleri ile eğim açıları tespit edilmiştir. Hakim süreksizlik yönleri tespit edilen verilerin modellemesini yapabilmek amacıyla AutoCAD programına aktarılmıştır.



Şekil 4. Hat etüdü ve pencere etüdü çalışmalarının Google Earth Görünümü (A: Hatların başlangıç noktası, B: Hatların bitiş noktası, P1: 1. Pencere etüdü, P2: 2. Pencere etüdü, P3: 3. Pencere etüdü, P4: 4. Pencere etüdü).



Şekil 5. Arazide yapılan hat etüdü ve pencere etüdü çalışmaları. a) Hat etüdü genel görünümü. b) Hat etüdü ölçüm yapılması. c) Pencere etüdü genel görünümü.

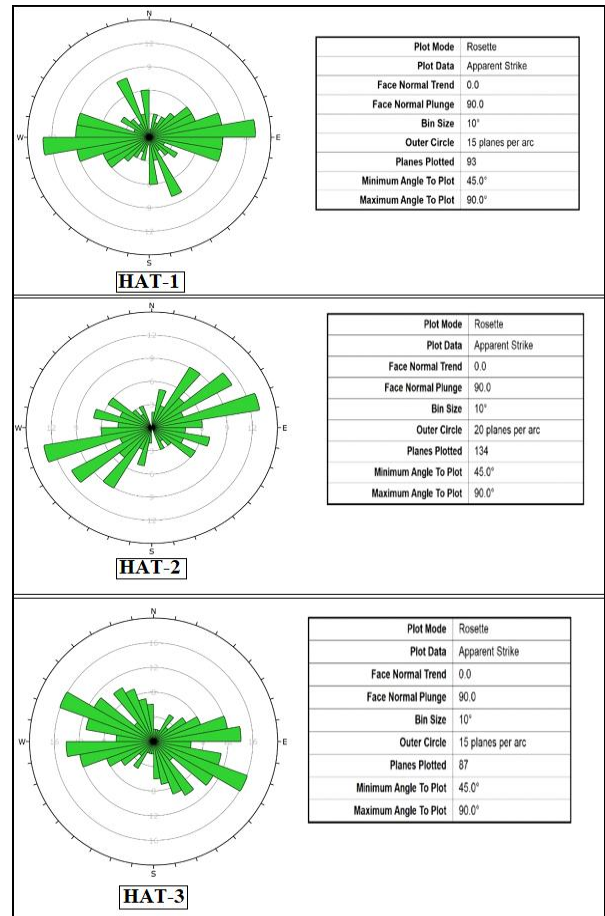
AutoCAD programına aktarılan veriler yardımıyla çalışma alanında yer alan süreksizliklerin ve eğim açılarının 3 boyutlu modellemesi çıkartılmıştır. 3 boyutlu model yardımıyla arazide yer alan süreksizliklerin mermer bloklarını hangi yönde kestiği, süreksizliklerin mermer bloklarının hacmini ne şekilde etkilediği belirlenmiştir. Kullanılan yöntem yardımı ile mermer blokların blok hacimleri belirlenmiştir. Blok hacimleri belirlenen bloklar yardımıyla çalışma alanında yer alan kireçtaşlarının blok verimliliği yüzdesel olarak hesaplanmıştır.

4. Bulgular

4.1 Blok Verimliliğini Etkileyen Süreksizlik Parametrelerinin Belirlenmesi

Arazi çalışmaları kapsamında hat etüdü ve pencere etüdü çalışmaları sırasında jeolog pusulası kullanılmıştır. Jeolog

pusulası yardımıyla mermer ocağında yer alan süreksizliklerin doğrultu, eğim yönü ve eğim açıları ölçülmüştür. Ölçülen bu parametreler vasıtasıyla süreksizliklerin yönelimleri hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır. Arazide ölçümü yapılan tabaka, çatlak, kırık gibi süreksizliklerin her biri "gül diyagramları" kullanılarak değerlendirilmektedir. Gül diyagramları yardımıyla tespit edilen ana süreksizlik yönelimleri ile eğim miktarları ve eğim yönleri arazide bulunan kireçtaşları için bize kırık-çatlak sistemlerini belirlemede yardımcı olmakta ve blok hacimlerinin hesaplanabilmesi hakkında fikir vermektedir (Şekil 6).



Şekil 6. Çalışma alanında yer alan kireçtaşlarındaki süreksizlik düzlemlerine ait gül diyagramları

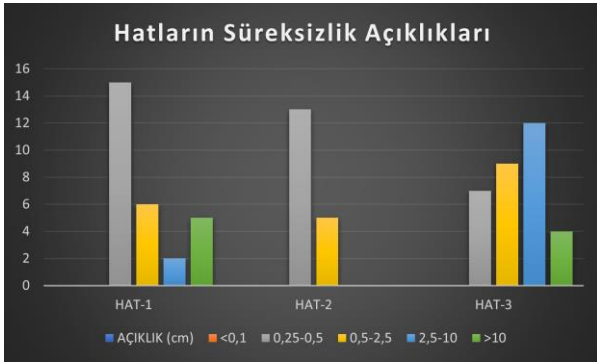
Hat 1 için tespit edilen eğim yönleri 80°-90° ve 260°-270°, hat 2 için tespit edilen eğim yönleri 70°-80° ve 250°-260°, hat 3 için ise 100°-110° ve 290°-300° olarak belirlenmiştir. K70°-80°D doğrultusunda yer alan çatlaklar tansiyon çatlakları olarak adlandırılmış, buna neredeyse dik konumda yer alan yaklaşık K20°B ve K50°B doğrultulu çatlaklar ise makaslama çatlağı olarak tanımlanmıştır.

Süreksizliklerin devamlılıkları incelendiğinde hat 1 ve hat 2'nin orta derecede (Tablo 1) devamlılığa sahip olduğu hat 3'ün ise çok yüksek devamlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7). Süreksizlik açıklıklarını gösteren

histogramlar incelendiğinde ise hat 1'in açık, hat 2'nin kısmen sıkı, hat 3'ün ise genel olarak sıkı olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 2). Tüm hat etüdü çalışmaları birlikte değerlendirildiğinde örneklerin boşluklu yapılar sınıfına girdiği belirlenmiştir (Şekil 8) (Tablo 1) (ISRM 1981).



Şekil 7. Hat etütlerine ait süreksizlik devamlılıklarını gösterir histogram.



Şekil 8. Hat etütlerine ait süreksizlik açıklıklarını gösterir histogram.

Tablo 1. Süreksizlik devamlılığının tanımlama ölçütü (ISRM, 1981).

Tanımlama	Süreksizlik izinin uzunluğu (m)
Çok düşük devamlılık	<1
Düşük derecede devamlılık	1-3
Orta derecede devamlılık	3-10
Yüksek devamlılık	10-20
Çok yüksek devamlılık	>20

Tablo 2. Süreksizlik açıklığının tanımlama ölçütleri (ISRM, 1981).

Açıklık	Tanımlama
<0,1 mm	Çok sıkı
0,1-0,25 mm	Sıkı
0,25-0,5 mm	Kısmen sıkı
0,5-2,5 mm	Açık
2,5-10 mm	Orta derecede
>10 mm	Geniş
1-10 cm	Çok geniş
10-100 cm	Aşırı geniş
>100 cm	Boşluklu

4.2 Bilgisayar Modelleme Çalışmaları

Bilgisayar modelleme çalışmaları kapsamında arazide ölçümü yapılan süreksizliklerin AutoCAD programına aktarılması sağlanmıştır. AutoCAD programına aktarılan süreksizlik düzlemlerinin birbirlerini kestikleri bölgeler belirlenmiş ve bu bölgelerden düzgün şekilli bloklar çıkartılmıştır. Çıkartılan blokların hacimleri hesaplanarak bölgenin blok verimliliğinin 3 boyutlu olarak hesaplanması amaçlanmıştır.

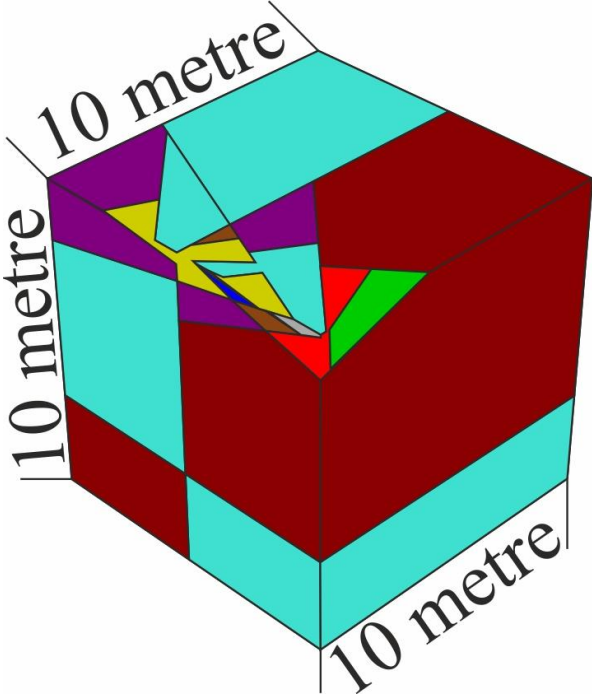
Mermer ocağında yer alan blokların hacmini etkileyen ve en önemli parametrelerden biri olan süreksizliklerin açıklığı ve devamlılığı hat ve pencere etüdü çalışmaları yapılarak yerinde tespit edilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. a) İnceleme alanında yapılan hat etüdü genel görünümü. b) İnceleme alanında yapılan pencere etüdü genel görünümü.

Pencere etüdü çalışmaları kapsamında bilgisayar ortamına taşınan süreksizliklerin doğrultu ve yönelimlerinin yeraltında (z ekseninde) devam ettiği varsayılarak AutoCAD program vasıtasıyla AutoCAD programına aktarılan ölçümler neticesinde her bir kenarı 10 m olan üç boyutlu şekil elde edilmiştir. 10x10x10 m'lik küp oluşturulmuştur. Oluşturulan küpten herhangi bir kenarı 1 m'den az ve bir kenarı 3 m ve diğer kenarı 2 m'yi

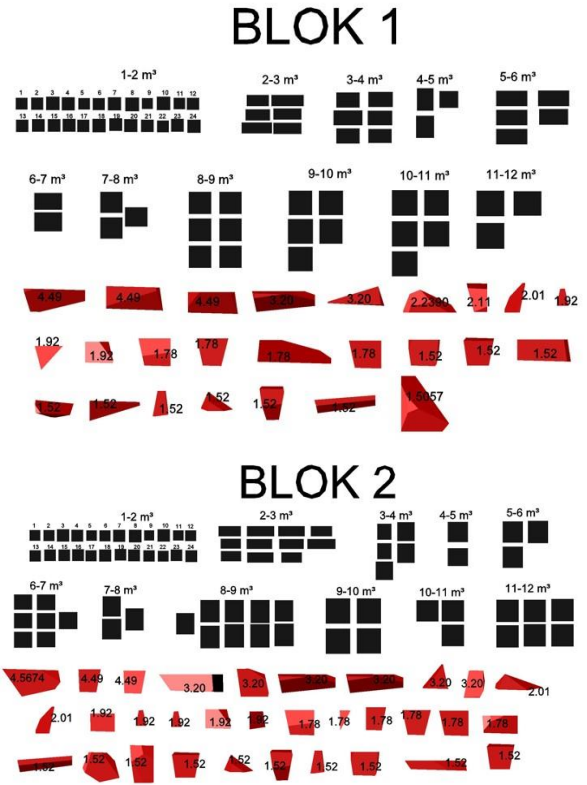
geçmeyecek şekilde süreksizliklerin kestiği blok parçalara ayrılmıştır. Düzgün parçalara ayrılan bloklarda 6 m³ (3x2x1 m) ile 12 m³ (3x2x2 m) arasında kalan düzgün prizmatik parçalar blok verimliliğine dâhil edilerek hesaplanmıştır. (Şekil 10).



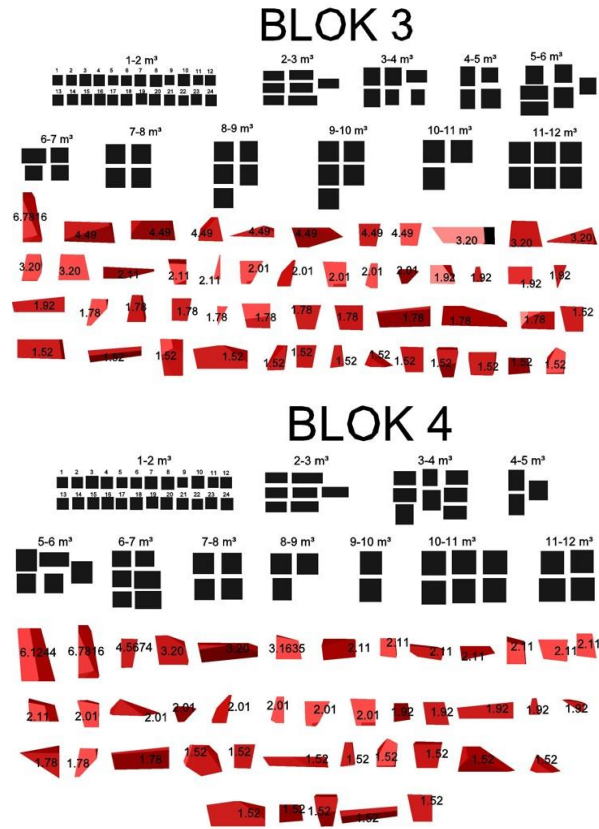
Şekil 10. AutoCAD programı kullanılarak 3 boyutlu çizilen pencere etüdü genel görünümü.

1 numaralı pencere etüdüne ait veri görüntüsü incelendiğinde 5 m³ ile 12 m³ arasında kalan toplam 31 adet blok tespit edilmiş bunun yanında 1 m³ ile 6 m³ arasında irili ufaklı 33 adet blok tespit edilmiştir. 2 numaralı pencere etüdüne ait görüntü incelendiğinde 5 m³ ile 12 m³ arasında toplam 35, 1 m³ ile 5 m³ arasında ise 41 adet blok belirlenmiştir (Şekil 11). 3 numaralı pencere etüdüne ait sonuçlar incelendiğinde 5 m³-12 m³ arasında 36, 1 m³-5 m³ arasında 41 adet blok tespit edilmiştir. 4 numaralı pencere etüdüne ait sonuçlar incelendiğinde 5 m³-12 m³ arasında 29, 1 m³-5 m³ arasında 43 adet blok tespit edilmiştir (Şekil 12).

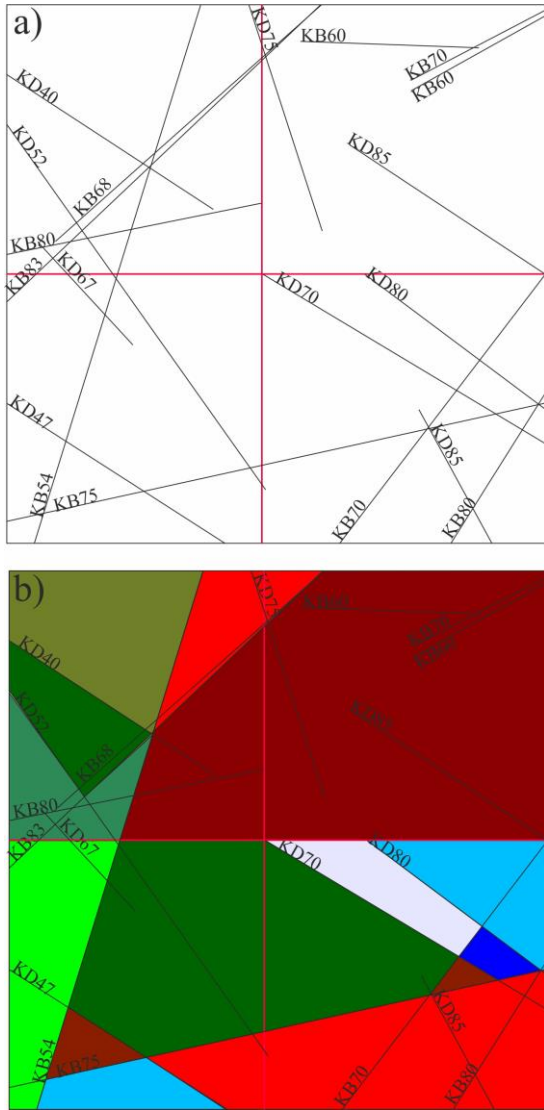
Yapılan sayılama işlemleri sonucunda düzgün alınabilen blok hacimleri toplamının (1-12 m³ arasında olan) 1000 m³ (10x10x10 m)'e bölünmesiyle blok verimliliği hesaplanmıştır. 1 numaralı pencere etüdünde %32,64, 2 numaralı pencere etüdünde %37, 3 numaralı pencere etüdünde %36,71 ve 4 numaralı pencere etüdünde ise %32,96 olarak hesaplanmıştır. Ortalama blok verimliliği ise %34,90 olarak tespit edilmiştir (Şekil 13; Tablo 3).



Şekil 11. Pencere etüdü çizimlerinin AutoCAD programı yardımıyla analiz edilmesi (Blok 1 ve Blok 2).



Şekil 12. Pencere etüdü çizimlerinin AutoCAD programı kullanılarak analiz edilmesi (Blok 3 ve Blok 4).



Şekil 13. Pencere etütlerinin 2 boyutlu olarak AutoCAD programı kullanılarak değerlendirilmesi. a) Pencere etüdü genel çizimi. b) Pencere etüdü sonrası blokların çıkartılıp sayılması.

Tablo 3. Pencere etüdü çalışmaları sonucunda ortaya çıkan blok hacmi toplamı ve blok verimliliği.

Pencere Etüdü No	Toplam Blok Hacmi (m ³)	Blok Verimliliği (%)
1	326,4	32,64
2	370,5	37
3	367,1	36,71
4	329,6	32,96

6. Sonuçlar ve Tartışma

S Triyas yaşlı dolomitik kireçtaşlarının ocak üretimini etkileyen blok verimliliğinin belirlenmesi amaçlandığı çalışma kapsamında doğrultuları K8D, K30D ve K10B olacak şekilde ve uzunlukları sırasıyla 284 m, 265 m ve 210 m olan üç adet hat etüdü çalışmaları kapsamında topla 366 adet süreksizlik ölçülmüştür. Buna ek olarak hat etütlerinin ara noktalarında kalan ikişer adet olmak üzere toplam 4 adet 10 mx10 m (100 m²) olan pencere etüdü çalışmaları yürütülmüştür.

Hat-1 için hakim eğim yönleri 80°-90° ve 260°-270°, hat-2 için 70°-80° ve 250°-260°, hat-3 için ise 100°-110° ve 290°-300° olarak belirlenmiştir. Bunun yanında K70D-K80D doğrultusunda yer alan çatlaklar tansiyon çatlakları, buna dik olan K20B ve K50B arasında yer alan çatlaklar ise makaslama çatlakları olarak tespit edilmiştir. Hat etütlerinin süreksizlik açıklıklarının açık ile sıkı arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Pencere etütlerinin AutoCAD programında değerlendirilmesi sonucunda süreksizliklerin derinlere doğru devam ettiği varsayılarak üç boyutlu modelleme yapılmıştır. Yapılan modellemede 10 mx10 mx10 m (1000 m³) hacminde blok bütün olarak değerlendirilmiş ve buradan düzgün şekilli bloklar süreksizliklerin arasından sayılanmıştır. Yapılan pencere etüdü çalışmaları ile blok verimlilikleri sırasıyla %32,64, %37,3, %36,71 ve %32,96 olarak belirlenmiştir. Ortalama blok verimliliği ise %34,90 olarak tespit edilmiştir.

Mutlutürk (2007), yapmış olduğu çalışmada mermer ocağı açılmadan önce mostra üzerinde yapılan süreksizlik ölçümlerini bilgisayar program yardımıyla analiz etmiş ve açılacak olan ocaklarda blok verimini matematiksel olarak tespit etmiştir. Daha sonra açılan mermer ocağında ocak Ancak kullanılan yöntemin en büyük eksikliği ölçülen süreksizliklerin gerçekte hangi derinliğe kadar gittiğinin bilinmemesidir. Çünkü kullanılan yöntemde ölçülen süreksizliklerin derinlere kadar devam ettiği kabul edilmiştir. Yine de kullanılan yöntemle birlikte ocak açılmadan oluşabilecek maddi kayıpların önüne geçilecektir. Bugünkü koşullarda çoğu mermer ocağı yeterli saha gözlemi yapılamaması nedeniyle terk edilmiştir.

Ocak yetkilileri ile yapılan sözlü görüşmede ocak blok mermer üretim değerlerinin yaklaşık %15 dolayında olduğunu belirtmişlerdir. Bizim yaptığımız çalışma sonucunda elde ettiğimiz sonuçlara göre ortalama %34 olduğu hesaplanmıştır. Elde ettiğimiz sonuçlar gerçek üretim değerlerine yakın olduğu görülmüş olup bu çalışmanın diğer mermer ocaklarında da yapılmasının ocak üretiminde katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Gelecekteki yapılması planlanan çalışmalarda süreksizliklerinin derinliklerinin gerçeğe uygun tespit edilmesi halinde hata payının çok ciddi oranda düşeceği öngörülmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Bu çalışma Doç.Dr Metin BAĞCI danışmanlığında Bekir KUZU tarafından 18/02/2022 tarihinde tamamlanan "Kurudere köyü (Emirdağ /Afyonkarahisar) çevresinde yer alan kireçtaşlarının jeolojisi ve mermer olarak değerlendirilmesinin araştırılması" başlıklı ve 718572 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiştir."

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma, Görselleştirme

Yazar 2: Kaynaklar, Doğrulama, Metodoloji, Yazma, Kontrol Etme

Yazar 3: Araştırma, Görselleştirme, Yazma

Yazar 4: Kaynaklar, Metodoloji, Son Kontrol

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu araştırma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: AKU BAP 18.FENBİL.25)

5. Kaynaklar / References

- Akgün, H., Türkmenoğlu, G. A., Kelam, A. A., Yousefi-Bavil, K., Öner, G., Koçkar, K. M., 2018. Assessment of the effect of mineralogy in the geotechnical parameters of clayey soils: A case study for the Orta County, Çankırı, Turkey, *Applied Clay Science*, **164**, 44-53.
<https://www.doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.029>
- Al-Zoubi, M.S., 2008. Swell characteristics of natural and treated compacted clays. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering* **13**, 18.
- American Society for Testing and Materials, 2004. Standard Test Method for Shrinkage Factors of Soils by the Mercury Method, ASTM International.
- Bo, W. M., Arulrajah, A., Sukmak, P., Horpibulsuk, S., 2015. Mineralogy and geotechnical properties of Singapore marine clay at Changi. *Soils and Foundation*, **55**, 600-613.
<https://doi.org/10.1016/j.sandf.2015.04.011>
- Brindley, C. M., Brown, G., 1980. Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. *Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*, **5**.
<https://doi.org/10.1180/mono-5>
- Casagrande, A., 1948. Classification and identification of soils: transactions. *American Society of Civil Engineering*, **113**, 901-930.
<https://doi.org/10.1061/TACEAT.0006109>
- Cesarano, M., Bish, D. I., Cappelletti, P., Cavalcante, F., Belviso, C., Fiore, S., 2018. Quantitative Mineralogy of Clay-Rich Siliciclastic Landslide Terrain of the Sorrento Peninsula, Italy, Using a Combined XRPD And XRF Approach. *Clays and Clays Minerals*, **Volume: 66**, pp: 353-369.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.2018.064108>
- Çiftçi, E.A., 2010. Türkiye'de yetiştirilen bazı buğday çeşitlerinde genetik farklılıkların RAPD-PCR yöntemi ile belirlenmesi. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 118.
- Egli, M., Mirabella, A., Fitze, P., 2001. Clay Mineral Formation In Soils Of Two Different Chronosequences In The Swiss Alps. *Geoderma*, **Volume: 104**, 145-175.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00079-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00079-9)
- Genç, D., 2011. Zemin Mekaniği ve Temeller. TMMOB Mühendisleri Odası, Yayın No: 100.
- Goldberg, I., and Klein, A., 1953. Some Effects of Treating Expansive Clays with Calcium Hydroxide. *American Society Testing and Materials*, Specification Technology Publication, **142**, 53-67.
<https://doi.org/10.1520/STP462545>
- Gücek, S., Zorluer, İ., 2019. *Afyonkarahisar Uydu Kent Bölgesinin Zemin Mühendislik Özellikleri Haritalarının Üretilmesi ve Bölgenin Zemin Büyütmesinin Belirlenmesi*. International Symposium on Innovations in Civil Engineering and Technology. Afyonkarahisar, Türkiye, 614-622.
- Gylland, A., Long, M., Emdal, A., Sandven, R., 2013. Characterisation and engineering properties of Tiller Clay. *Engineering Geology*, **Volume 164**, pp. 86-100.
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.06.008>
- Hendricks, S. B., R. A. Nelson, and L. T. Alexander, 1940. Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Ions. *Journal of the American Chemical Society*, **62**, 1457-1464.
<https://doi.org/10.1021/ja01863a037>
- Holtz, R.D., Kovacs, W.D., Sheahan, T.C., 2011. An Introduction to Geotechnical Engineering. 2nd edition Pearson Education. Upper Saddle River, New Jersey, 853.
- Hu, B., Zhang, C., Wu, H., Hao, Q., Guo, Z., 2019. Clay mineralogy of an Eocene fluvial-lacustrine sequence in Xining Basin, Northwest China, and its paleoclimatic implications. *Science China Earth Sciences*, **Volume: 62**, pp: 571-584.
<https://doi.org/10.1007/s11430-018-9282-8>
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Lanson, B., 2009. Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. *European Journal of Soil Science*, **60 (6)**, 1093-1105.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01194.x>
- Inas, B., Salah, M., Riad, B., Imane, I., 2021. Treatment of clay soil with paper ash. *Journal of Civil Engineering*, **16, 2**, 163 - 174
<https://doi.org/10.2478/sspjce-2021-0024>
- Jesmani, M., Manesh, A.N., Hoseini, S.M.R., 2008. Optimum water content and maximum dry unit weight of clayey gravels at different compactive efforts. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering* **13**, (14 p).

- Kalkan, E., 2011. Impact of wetting–drying cycles on swelling behavior of clayey soils modified by silica fume. *Applied Clay Science*, **52 (4)**, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.014>
- Kibici, Y., 2002. Seramik Hammadde ve Teknolojik Özellikleri (41), Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları.
- Malizia, P. J., Shakoor, A., 2018. Effect of water content and density on strength and deformation behavior of clay soils. *Engineering Geology*, **244**, p. 125-131. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2018.07.028>
- Mishra, A.K., Ohtsubo, M., Li, L.Y., Higashi, T., 2012. Influence of various factors on the difference in the liquid limit values determined by Casagrande's and fall cone method. *Environmental Earth Science*, **65 (1)**, 21–27. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1061-5>
- Mitchell, J.K., Soga, K., 2005. Fundamentals of Soil Behavior, 3rd edition, John Wiley and Sons (577 p).
- Munirwan, P. R., Taha, R. M., Taib, M. A., Munirwansyah, M., 2022. Shear Strength Improvement Of Clay Soil Stabilized by Coffee Husk Ash. *Applied Science*, **12(11)**, 5542. <https://doi.org/10.3390/app12115542>
- Öcal, H., Turhan, N., Göktaş, F., 2011. 1:100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları Afyon K-25 paftası ve raporu. Maden Tetkik Arama (MTA) Genel Müdürlüğü Jeoloji Etütleri Dairesi Yayını, No: 159, 33s, Ankara.
- Özkaymak, Ç., Sözbilir, H., Tiryakioğlu, İ., Baybura, T., 2017. Bolvadin'de (Afyon-Akşehir Grabeni, Afyon) Gözlenen Yüzey Deformasyonlarının Jeolojik, Jeomorfolojik ve Jeodezik Analizi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, **60**, 169-188. <https://doi.org/10.25288/tjb.302914>
- Özkaymak, Ç., Sözbilir, H., 2020. Structural Evidence For Extensional Domain-Type Geothermal Play in Western Anatolia: A Case Study From Afyon-Akşehir Grabeni. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Journal of Science and Engineering*, **20(4)**, 693-702. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.704433>
- Rao, B.H., Venkataramana, K., Singh, D.N., 2011. Studies on the determination of swelling properties of soils from suction measurements. *Canadian Geotechnical Journal*, **48**, 375–387. <https://doi.org/10.1139/T10-076>
- Rastegarnia, A., Lashkaripour, R. G., Teshnizi, S. E., Ghafoori, M., 2021. Evaluation of engineering characteristics and estimation of static properties of clay-bearing rocks. *Environmental Earth Sciences*, **Volume: 80**, Article Number: 621. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09914-x>
- Saka, A. H., 1997. Mineralojik Analizler X-Işınları Toz Kırınım Yöntemlerinin Temel Prensipleri ve Laboratuvar Şartlarının Standardizasyonu.
- Samuels, S. G., 1950. The Effect of Base Exchange on the Engineering Properties of Soils, Building Research Station, Britain, Note C176.
- Sorsa, A., 2022. Engineering Properties Of Cement Stabilized Expansive Clay Soil. *Civil and Environmental Engineering*, **18**, 1, 332-339. <https://doi.org/10.2478/cee-2022-0031>
- Tripathy, B., Raha, S., 2019. Formation of Soil. *Thematics Journal of Geography*, **8(8)**, 144-150. <https://doi.org/10.26643/tjg.v8i8.8140>
- Türk Standartları Enstitüsü, 2006a. İnşaat Mühendisliğinde Zemin Laboratuvar DeneYleri Bölüm 2: Mekanik Özelliklerin Tayini, Türk Standartları Enstitüsü.
- Wesley, L.D., 2003. Residual strength of clays and correlations using the Atterberg limits. *Géotechnique* **53 (7)**, 669–672. <https://doi.org/10.1680/geot.53.7.669.37386>
- Winterkorn, H. F., 1950. Engineer Properties of Clay Soils. *Soil Science*, **71 (4)**, p. 326. <https://doi.org/10.1097/00010694-195104000-00014>
- Xu, Y., Wu, S., Williams, J. D., Serati, M., 2018. Determination of peak and ultimate shear strength parameters of compacted clay. *Engineering Geology*, **Volume: 243**, pp. 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2018.07.001>
- Yıldız, A., 2000. Bentonitlerin Teknolojik Özelliklerini Belirleme Yöntemiyle Kullanım Alanlarının Tespiti, 61.

Statik Testlerin Çimentolu Macun Dolguda Asit Maden Drenajı (AMD) Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanımı

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 12.11.2023

Kabul/Accepted: 09.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Use of Static Tests for the Determination of Acid Mine Drainage (AMD) Properties of Cemented Paste Backfill

Ercüment KOÇ¹, Ferdi CİHANGİR^{2*}, Bayram ERÇİDKİ²

¹ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

² Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Çimentolu macun dolgu (ÇMD), ince boyutlu maden tesis atığı, çimento ve suyun başarılı bir mühendislik karışımıdır. Özellikle bakır, kurşun, çinko gibi metalik cevherlerin işlenmesi durumunda oluşan atıklar sülfürlü mineraller içerebilmektedir. Sülfür içeriği yüksek atıklar oksijen ve nemin olduğu ortamlarda oksidasyona uğrayarak asit maden drenajı (AMD) oluşumuna sebep olabilmektedir. Genel olarak AMD, su ortamının pH değerini düşürmekte ve ağır metal salınımına neden olmaktadır. Bu nedenle, AMD potansiyeli çevresel açıdan dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Sülfürlü mineral içeren malzemelerin AMD potansiyelini belirlemek için ilk etapta kullanılan testlerden birisi statik testlerdir. Statik testler sonucunda atıkların nötralizasyon kapasitesinin asit oluşturma potansiyelinden yüksek olması durumunda, bu tür atıklar AMD açısından zararsız olarak sınıflandırılmaktadır. Bu çalışmada, sülfürlü atık ve aynı atıktan hazırlanmış ÇMD numunelerinde AMD potansiyeli statik modifiye asit-baz hesabı (ABH) testi ile incelenmiştir. Bulgular, ÇMD numunelerinin atık numunesine kıyasla %15 daha yüksek net nötralizasyon potansiyeline (NNP) sahip olduğunu göstermiştir. Çalışmada ayrıca sülfürlü mineral içeren atık ve/veya ÇMD'de AMD'nin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan statik testlerin önemi hakkında bilgi verilmiştir. Bu çalışma kür almış ÇMD numunesi üzerinde yapılan deneysel bir statik test çalışması olması bakımından önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Asit maden drenajı, Sülfürlü atık, Çimentolu macun dolgu, Statik test.

Abstract

Cemented paste backfill (CPB) is a successfully prepared engineering material from fine mine processing tailings, cement and water. Tailings may contain sulfidic minerals when metallic ores such as Zn, Cu, Pb etc. are subjected to mineral processing. Tailings with high sulfur content can go through oxidation in the presence of oxygen and moisture and, cause the formation of acid mine drainage (AMD). In general, AMD lowers the pH of environmental waters and, causes heavy metal releases. Therefore, AMD potential is an important parameter to consider from an environmental perspective. One of the tests initially used to determine AMD potential is static testing. As a result of static tests, if the neutralization capacity of waste is higher than its acid-generating potential, this type of tailings is classified as non-hazardous in terms of AMD. In this study, AMD potentials of sulfidic tailings and CPB samples prepared from such tailings were investigated by static modified acid base account (ABA) test. As a result of the study, CPB samples were found to have 15% higher net neutralization potential compared to the tailings sample. In addition, fundamental information about the importance of static tests, which are commonly used in determining the AMD originating from tailings and/or CPB was given. This study is a significant experimental static test study on cured solid CPB specimen.

Keywords: Acid mine drainage, Sulfidic tailings, Cemented paste backfill, Static test.

1. Giriş

Gelişen teknoloji ve küresel ekonomideki talep neticesinde enerji ve hammadde ihtiyacı giderek artmaktadır. Artan talebi karşılayabilmek için madencilik faaliyetlerinin sürdürülebilir bir şekilde yönetilebilmesi kritik önem taşımaktadır. Sürdürülebilir madencilik operasyonlarında atık yönetimi kilit bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla, artan hammadde ihtiyacı, iyi yönetilmesi gereken büyük bir atık sorununu da beraberinde getirmektedir. Özellikle metalik hammaddelere olan talebin karşılanabilmesi için üretilen

bakır, kurşun, çinko gibi cevherler sülfürlü bileşikler içeren atıklar meydana getirmektedir (Ergüler, 2012). Atık bünyesindeki sülfürlü mineraller ortamda bulunan oksijen ve su ile tepkimeye girerek oksidasyona uğramaktadır. Böylece, ortamın asidik özellik kazanmasına ve bunun bir sonucu olarak ortamda hareketsiz ve hapsolmuş halde bulunan kirlenici/zararlı metallerin çözülerek çevreye, doğal yaşam alanlarına yayılmasına ve olumsuz etkilerin oluşumuna neden olabilmektedir. Bu olay kısaca Asit Maden Drenajı (AMD) şeklinde özetlenebilir (Akcil vd. 2006, Lei vd. 2010, İnt.Kay.-1, Tomiyama vd. 2019, Xu vd.

2020). Bu gibi çevresel olumsuzlukların önlenmesi amacıyla çeşitli atık yönetimi ve AMD rehabilitasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Grey 1997, Kuyucak 2002, Çetiner vd. 2006, Moodley vd. 2018, Park vd. 2019, Skousen vd. 2019, Rodríguez-Galán vd. 2019). Günümüzde yaygın olarak kullanılan atık yönetimi yöntemleri arasında, çimentolu macun dolgu teknolojisi, madencilik faaliyetleri bakımından teknik ve ekonomik avantajlarının yanında özellikle çevresel açıdan sağladığı faydalar bakımından ön plana çıkmaktadır (Yılmaz ve Erçikdi 2021, Yılmaz vd. 2021). Metalik madenlerin cevher zenginleştirme tesislerinde işlenmesi sonucu oluşan sülfürlü atıklar genellikle -150 mikron malzemedan oluşmaktadır (Karadeniz 2008). Atık boyutu incelidkçe serbest yüzey ve serbestleşen mineral oranı arttığından sülfürlü mineralin oksijen ve su ile olan tepkime şiddeti (oksidasyon potansiyeli) yükselmektedir. Özellikle pirit minerali (FeS₂) 25 mikron altı boyutlarda olduğunda çok daha hızlı tepkime göstermektedir. Dolayısıyla ince boyutlu atıklar AMD potansiyeli bakımından nispeten daha yüksek risk teşkil etmektedir (Strömberg ve Banwart 1999, Ergüler ve Ergüler 2015). Bu noktada ÇMD teknolojisinin yardımıyla ince boyutlu atıklar çeşitli bağlayıcılar ve su ile karıştırılarak sertleştirilmekte ve yeraltı maden üretim boşluklarında depolanabilmektedir. ÇMD uygulaması ile dolgu bünyesinde hapsedilen sülfürlü mineralin oksijen ve suyla etkileşimi minimuma indirilmektedir. Dolayısıyla AMD potansiyeli büyük ölçüde engellenebilmektedir (Koç vd. 2023).

Sülfürlü atıkların AMD potansiyelinin belirlenebilmesi için statik ve kinetik testler kullanılmaktadır. Bu testler neticesinde atığın ne şekilde yönetileceği (bertaraf/depolanma) kararlaştırılmaktadır. Atığın çevresel açıdan tehlikeli atık sınıfında mı yoksa tehlikesiz atık sınıfında mı yer aldığı hızla ve doğru bir şekilde tespit edilmesi gerekmektedir. Çünkü, atık bertarafı/yönetimi, oluşabilecek çevresel/ekolojik riskler ve yüksek rehabilitasyon maliyetleri sebebiyle madencilik operasyonları bakımından kritik bir öneme sahiptir. Atığın çevresel değerlendirmesinde ilk adım, yapısında bulunan bileşiklerin kimyasal ve mineralojik analizlerle tespit edilmesidir. Burada öncelikle atığın bünyesinde bulunan kükürt (sülfür) içeriği belirlenir. 15.07.2015 tarihli 29417 sayılı Maden Atıkları Yönetmeliği uyarınca (Maden atıkları yönetmeliği EK-4/B-2.Madde ve Maden Atıkları Yönetmeliği'nin uygulanmasına ilişkin açıklamalar, Ç bendi) bünyesinde %0.1'den az kükürt içeren atıklar asit üretmeyen atıklar olarak sınıflandırılmaktadır. %1 ve daha fazla miktarda kükürt içeren atıklar ise tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. %0.1-%1 arasında kükürt içeren atıkların sınıflandırılmasına yönelik statik ve kinetik testler

yapılmaktadır (T.C. Resmî Gazete, 2015; Aka 2018; İnt.Kay-2).

Statik testlerle atığın asit üretme ve asit nötralizasyon potansiyeli hızlı, pratik ve ekonomik bir şekilde belirlenebilmektedir. Bu gibi avantajlarından dolayı kükürt içeren atıkların sınıflandırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde kullanılan çeşitli statik test yöntemleri bulunmaktadır. Asit baz hesabı (ABH), net asit üretim deneyi, alkali üretim potansiyeli/kükürt oranı deneyi, British Columbia Research testi bu yöntemlerin başlıcalarıdır. Kullanılan yöntemler yıllar içerisinde araştırmacılar tarafından geliştirilmiş ve/veya kullanım alanlarına göre değiştirilmiştir. Statik testler ile malzeme içindeki sülfürlü minerallerin asit üretme potansiyelleri ve yine aynı malzeme bünyesindeki nötralizan minerallerin asit nötrleştirme kapasiteleri arasındaki denge araştırılır. Bu sayede malzemenin asit üretilip üretmeyeceği tahlil edilir. Elde edilen sonuçlar, sülfürlü mineral içeren malzemelere yönelik ileri analizlerin gerekliliğini gösterir. ÇMD bünyesinde de sülfürlü minerallerin yüzeyleri hidrasyon ürünleri ile kaplandığından AMD riskini azaltma potansiyeli veya ÇMD bünyesindeki atığın asit üretilip üretmemesi çevresel açıdan sınıflandırılması bakımından tek başına yeterli değildir. ÇMD malzemelerinin metal ve sülfat salınımlarının da ayrıca kinetik testler ile analiz edilmesi gerekmektedir. Bu sayede atığa uygun çevresel atık yönetimi seçenekleri belirlenmektedir (Koç vd. 2023, Aka 2018).

Açık literatüre bakıldığında statik test çalışmaları genellikle macun dolguda kullanılan sülfürlü atık malzeme ve/veya diğer macun dolgu bileşenleri (kireçtaşı, uçucu kül, mermer vb.) üzerinde gerçekleştirilmiştir (Bouzahzah vd. 2014, Plante vd. 2012, Barnes vd. 2015; Bascetin ve Tuylu, 2018; Bascetin vd. 2018; Bascetin vd. 2022; Yılmaz vd. 2020; Yılmaz ve Erçikdi, 2022; Yılmaz ve Erçikdi, 2022b). Ancak, doğrudan katı çimentolu macun dolgu numuneleri üzerinde yapılan statik test çalışması sayısı oldukça azdır (Chapman 2003; DeVos ve Verburg 2006; Cihangir vd. 2023).

Bu çalışmada sülfürlü mineral bakımından zengin flotasyon tesis atıkları ve bu atıklardan %7 bağlayıcı (Portland Çimento, PÇ-42,5R) ile hazırlanan kür almış ÇMD numuneleri üzerinde statik değiştirilmiş (modifiye) ABH testi yapılmıştır. Böylece, malzemelerin AMD potansiyelleri araştırılmıştır.

2. Statik Testlerin Genel Prensipleri

Statik testler esas olarak, sülfür içeren malzemenin kimyasal içeriğine dayalı bazı hesaplamalara ve bir dizi asit baz tepkimesine maruz bırakılarak gösterdiği davranışın tahliline dayanmaktadır. Kimyasal tepkimelerin daha hızlı

ve etkili sonuç verebilmesi bakımından genellikle statik testlerde kullanılacak sülfürlü/kükürtlü malzeme ince boyuta indirgenir. Ancak bu durum malzemenin özgün yapısını değiştirebileceğinden malzemenin saha koşullarındaki davranışını yeterli ölçüde yansıtmayabilir. Özetle, statik testler malzemenin kimyasal içeriği ile ilgilenirken malzemenin fiziksel yapısını ve ortam koşullarını göz ardı etmektedir (Dold 2017). Bu sebeple çevresel açıdan değerlendirme yapılırken her malzeme ve ortama özgün tahlillerin yapılması gerekmektedir. İlaveten, sülfürlü bileşiklerin gösterdiği çeşitlilik (mineraloji) sebebiyle her kimyasal prosedür her türlü bileşik için aynı oranda doğru netice verememektedir. Bu nedenle malzemenin yapısına uygun test yöntemi belirlenmeli ve kullanılmalıdır (Barnes vd. 2012, Chapman vd. 2003). Ayrıca, bazı statik test prosedürleri (fışkırdama testi, karbonat oranı gibi) gözleme/tecrübeye ve birtakım kabullere (malzemedeki tüm karbonatlı yapıların nötralizasyon sağlayacağı kabul edilmekle birlikte, gerçekte siderit ya da manganez gibi karbonatlı yapılar bunu sağlamamaktır) dayalı yorum gerektirmektedir. Bu gibi eksikliklerinden dolayı, analiz edilecek malzemeye uygun en doğru sonuçları elde edebilmek adına araştırmacılar farklı protokoller geliştirerek statik testler üzerinde çeşitli değişiklikler yapmaktadır.

Örneğin asit baz hesabı (ABH) (Sobek vd. 1978) jeolojik malzemelerin asit üretme potansiyelinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Ancak bu teknik,

araştırmacılar tarafından tahlil edilen malzemeye göre zaman içerisinde değiştirilmiştir. Değiştirilmiş (modifiye) asit baz hesabı, özellikle demire bağlı kükürt (Fe_2S vb.) içeren atıklar için günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Değiştirilmiş ABH testi (Lawrence 1990) işlem basamakları şu şekildedir:

1-) Asit üretme potansiyelinin (AP) tespiti: Öncelikle atığın demire bağlı kükürt içeriği (%S₂-) tespit edilir. Elde edilen değer 31.25 katsayısı ile çarpılarak atığın asit üretme potansiyeli (AP) hesaplanır. Bu kısım için dikkat edilmesi gereken önemli noktalar bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, atığın bünyesindeki kükürdün esas kaynağının belirlenmesidir (demire bağlı kükürt, organik kükürt, sülfat kükürdü). Standart ABH (Sobek vd. 1978), alkali üretim potansiyeli/kükürt oranı tayini ve British Columbia Research testlerinde olduğu haliyle, bu dağılım belirlenmeden toplam kükürt içeriğine dayalı yapılan hesaplamalar, olması gerekenden daha yüksek miktarda asit üretme potansiyeli sonucu verebilmektedir. Diğer bir önemli husus ise; oksijence fakir ortamlar için piriti oksitleyen Fe^{3+} iyonları aynı piritten meydana gelmiş ise AP hesaplanırken 31.25 katsayısı yerine 15.625 katsayısının kullanımı daha doğru sonuçlar verebilmektedir (Karadeniz 2008). Bu durum oksitleyici kaynağa göre farklılık gösterebilmekle birlikte, kimi durumlarda katsayı olarak 62.5 (Dold 2017) veya 125 (Morin 2001) de seçilebilmektedir.

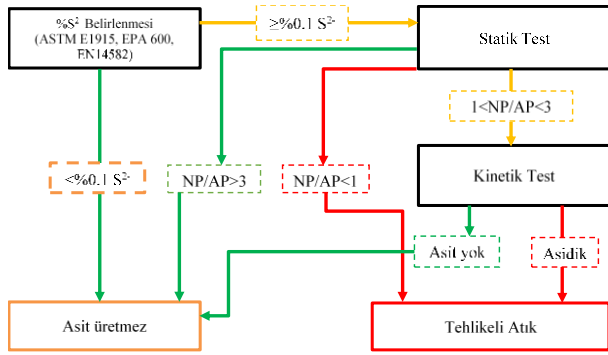
Çizelge 1. Fışkırdama testi ile asit hacmi ve normalitesinin belirlenmesi (Sobek vd. 1978, Koç vd. 2023).

Fışkırdama oranı	Gözlem	Asit Hacmi (ml)	Asit Derişimi (Normalite)
Yok	Tepkime yok	20	0.1
Düşük	Hafif ve yavaş tepkime (küçük baloncuklanma)	40	0.1
Orta	Belirgin tepkime (orta baloncuklanma)	40	0.5
Yüksek	Kuvvetli ve hızlı tepkime (büyük baloncuklanma ve sıçramalar)	80	0.5

2-) Nötralizasyon potansiyelinin (NP) tespiti: Fışkırdama testinde, 0.5 veya 1.0 g toz haline getirilmiş numune (-0.25mm) üzerine %25 HCl çözeltisi damlatılır ve karbonat oranı (fışkırdama derecesi) gözlemlenir. Buna göre bir sonraki adımda eklenecek HCl miktarı (ml) ve normalitesi (N) belirlenir (Çizelge 1, Şekil 2). Daha sonra, 2.0 g numune, oda sıcaklığında 24 saat boyunca HCl ile çalkalanır. Bu işlem sonucunda çözeltinin pH değerinin 1.5-2.0 aralığında olması beklenir. Aksi durumda çözelti normalitesi ve/veya miktarı tekrar gözden geçirilmeli ve işlem tekrarlanmalıdır. Bu reaksiyon sırasında tüketilen asit miktarını belirlemek için çözelti NaOH ile pH 8.3'e titre edilir. Böylelikle atık tarafından nötralizasyon potansiyeli bulunur. Burada, kullanılan titrasyon pH değeri ve

numune çözündürme şekli yöntemler arasında farklılık gösterebilmektedir. Standart ABH testinde titrasyon pH değeri 7 olarak belirlenmiştir ve bu testte atık-asit çözeltisi oda sıcaklığında 24 saat çalkalanmak yerine çözeltideki tepkime (baloncuk çıkarma) duruncaya kadar ısıtılmaktadır. Fışkırdama testinin kantitatif bir şekilde yapılabilmesi adına araştırmacılar tarafından çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Morin 2001, Bouzahzah vd. 2015). Ayrıca bazı test yöntemlerinde (British Columbia Research, Alkali üretim potansiyeli/Kükürt oranı) fışkırdama testi yerine karbonat oranı hesabı (BS EN 15875, 2011) veya mineralojik hesaplama yöntemleri kullanılabilir (Karadeniz 2008, Koç vd. 2023, Morin 2001, Lawrence vd. 1989).

3-) AMD potansiyelinin tespiti: Hesaplamalar sonucunda genellikle NP-AP (NNP: net nötralizasyon potansiyeli) değeri $-20 \text{ kgCaCO}_3/\text{ton}$ 'dan düşük ise veya NP/AP (NNO: net nötralizasyon oranı) değeri 1'den küçük ise asit üretir, 1 ile 3 arasında ise belirsiz, 3'ten büyük ise asit üretmez şeklinde sınıflandırılır (Şekil 1). Bunun yanında araştırmacılar tarafından kullanılan farklı sınıflandırma kriterleri de mevcuttur (Morin 2001). Kükürt içeren atığın statik test sonucunda AMD potansiyeli taşımadığının tespiti halinde dinamik süzüntü testleri (BS EN 15863, 2015) ile metal salınım davranışı incelenir. Metal salınım değerleri kabul edilen sınır değerlerin altında olan kükürtlü atıklar çevresel açıdan tehlikesiz atık olarak sınıflandırılır (Karadeniz 2008; Lawrence vd. 1989, U.S. EPA 2009).



Şekil 1. Kükürtlü atıkların AMD potansiyeli bakımından sınıflandırılması (Aka 2018, Koç vd. 2023)

3. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada sülfürlü atık ve aynı atıktan üretilen ÇMD malzemesi kullanılmıştır. Yer altında uygulanacak olan ÇMD tasarımlarının 28 gün kür sonunda en az 1 MPa dayanımı sağlaması hedeflenmektedir (Hassani ve Archibald 1998; Li vd. 2002; Fall vd. 2005; Ercikdi vd. 2013; Shespari 2015). Yazarların önceki çalışmalarından elde ettikleri deneysel tecrübelerle ilgili olarak ön deneysel çalışmalardan da elde edilen 1MPa dayanımı sağlayacak bir karışım olması adına ÇMD tasarımında bu çalışma için %7 oranında bağlayıcı kullanılmıştır. Tasarımın su/çimento oranı ~ 4.3 olacak şekilde 7.5 inç slump akışkanlıkta hazırlanmıştır. ÇMD numuneleri üzerinde yapılan tek eksenli sıkışma dayanımı testleri genellikle boy/çap oranı 2 olan silindirik numuneler üzerinde gerçekleştirilmektedir (Ercikdi vd. 2014). Hazırlanan macun dolgu karışımı boy/çap oranı ~ 2 olan plastik silindirik kaplara dökülerek kür odasında 85 ± 1 nem ve $24 \pm 20^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 28 gün kürlenmiştir. Çalışmada 3 adedi dayanım, 1 adedi statik test (Değiştirilmiş ABH), 2 adedi de kimyasal, mineralojik ve fiziksel analizlerde kullanılmak üzere toplamda 6 adet silindirik ÇMD

numunesi hazırlanmıştır. Kür sonunda kalıplardan çıkartılan ÇMD numuneleri üzerinde 50 kN yük altında ve ASTM C 39 standardında tarif edildiği şekilde tek eksenli sıkışma dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler ortalama 1 MPa tek eksenli basınç dayanımı değeri üretmiştir. Dayanım testi sonrasında özdeş ÇMD numuneleri rendelenerek 55 santigrat derece sıcaklıkta 24saat boyunca kurutulmuş akabinde öğütülerek statik testler ve analizler için taneli yapıya (-0.25mm) indirgenmiştir. Deneysel çalışmalar KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Macun Dolgu Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Mineralojik analizler hizmet alımı yoluyla Türkiye Çimento Mühendisleri Birliği'nde (TÇMB) yaptırılmıştır.

3.1. Malzeme karakterizasyonu

Çalışmada atık malzeme olarak, bir bakır üretim tesisine ait flotasyon atıkları kullanılmıştır. Atık malzemenin d80 tane boyutu ~ 70.8 mikron olarak Malvern Mastersizer cihazı ile belirlenmiştir. Piritik kükürt oranları LECO cihazı ile belirlenmiştir. Atık ve ÇMD malzemelerinin piritik kükürt değerleri sırasıyla %28.77 ve %24.61'dir. ÇMD numunelerinin hazırlanmasında CEM-I 42.5R çimento tipi bağlayıcı ve musluk suyu kullanılmıştır. Atık ve ÇMD malzemelerine ait başlıca/baskın mineraller sırasıyla Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Mineralojik analiz sonuçları

Atık	ÇMD
Pirit (FeS_2)	Pirit (FeS_2)
Kuvars (SiO_2)	Kuvars (SiO_2)
Kaolinit [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]	Kaolinit [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]
Barit [BaSO_4]	Barit [BaSO_4]
Dolomit [$\text{MgCa}(\text{CO}_3)$]	Markasit (FeS_2)
Markasit (FeS_2)	Dolomit [$\text{MgCa}(\text{CO}_3)$]
Kalkopirit [CuFeS_2]	Kalsit [$\text{Ca}(\text{CO}_3)$]
Kalsit [$\text{Ca}(\text{CO}_3)$]	Alit [$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$]
	Larnit(Belit) [$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$]

3.2. Statik test (değiştirilmiş ABH)

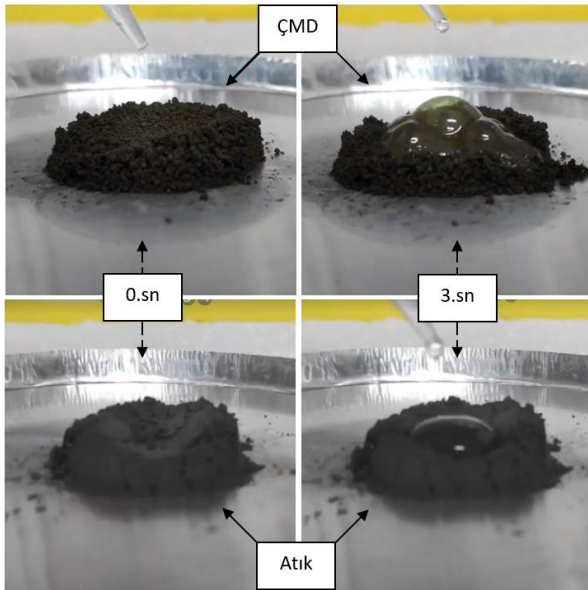
Bu çalışmada, statik test yöntemi olarak değiştirilmiş (modifiye) ABH testi kullanılmıştır. Testler, %28.77 sülfür içeriğine sahip atık ve atık+%7 çimento oranında ÇMD numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yöntemin detayları önceki bölümde "statik testlerin genel prensipleri" başlığı altında verilmiş olup; i) asit üretme potansiyelinin (AP) hesaplanması, ii) nötralizasyon potansiyelinin (NP) hesaplanması, iii) AMD potansiyelinin hesaplanması aşamalarından oluşmaktadır.

4. Bulgular ve Tartışma

4.1. Değiştirilmiş (modifiye) ABH test sonuçlarının değerlendirilmesi

Değiştirilmiş (modifiye) ABH testi ile AMD potansiyelinin belirlenmesi için yapılan çalışmalardan elde edilen bulgular aşağıdaki işlem basamaklarında detaylı olarak ele alınmıştır:

1-) Asit üretme potansiyelinin (AP) hesaplanması: Malzemelerin her birinin piritik kükürt içerikleri 31.25 katsayısıyla çarpılarak malzemelerin AP değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler atık ve ÇMD için sırasıyla 899.06 ve 769.06 kgCaCO₃/ton'dur. Ancak, malzemeler yer altında (oksijence fakir ortamda) depolanacak ise bir yaklaşım olarak bu çalışmada olduğu gibi katsayı 15.625 alınabilir. Bu durumda APof değerleri atık ve ÇMD için sırasıyla 449.53 ve 384.53 kgCaCO₃/ton olmaktadır. Her iki durumda da (yerüstü veya yeraltı depolama) atık numune ÇMD numunesine göre ~%17 daha yüksek asit üretme potansiyeline sahiptir.



Şekil 2. ÇMD ve atık numunelerinin fişirdama tepkileri (ÇMD: düşük tepkime, Atık: tepkime yok)

2-) Nötralizasyon potansiyelinin (NP) hesaplanması: Atık ve ÇMD malzemeleri üzerinde yapılan fişirdama testi sonucunda atık numunesinde fişirdama tepkisi gözlenmezken, ÇMD numunesinde düşük fişirdama tepkimesi gözlenmiştir (Şekil 2). Tepkime şiddetine göre malzemeler için gereken asit çözeltileri Çizelge 1'e göre belirlenmiş ve malzemeler uygun asit çözeltileri ile muamele edilmiştir. Malzeme-asit süspansiyonu pH 8.3'e titre edilerek NP değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Atık ve ÇMD için sırasıyla 21.31 ve 22.99 kgCaCO₃/ton olarak belirlenmiştir. ÇMD numunesinin atığa göre daha yüksek nötralizasyon potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

3-) AMD potansiyelinin hesaplanması: Malzemelerin asit üretme ve nötralizasyon potansiyelleri arasındaki ilişkiye bakarak net nötralizasyon potansiyeli (NNP) ve net nötralizasyon oranı (NNO) belirlenmiştir (Çizelge 3).

Statik test sonuçları incelendiğinde, atık ve ÇMD numunelerinin nispi yüksek kükürt (yüksek AP) ve düşük nötralizasyon (düşük NP) içerikleri nedeniyle asit maden drenajı (AMD) oluşturma potansiyeline sahip oldukları görülmüştür (Çizelge 3).

Statik testler esasen taneli ya da asıtlı (katı-sıvı süspansiyon) yapıdaki maden atıklarının (-6mm) çevresel açıdan sınıflandırılması için geliştirilen testlerdir. Dolayısıyla, statik testlerin ÇMD numuneleri üzerine kullanımının ne ölçüde doğru sonuçlar verebileceği tartışmaya açık bir konudur. Bu sebeple araştırmacılar genellikle ÇMD yerine, ÇMD numunesini oluşturan atık malzeme üzerinde statik testler gerçekleştirmekte ve yorumlamaktadır. Ancak ÇMD malzemesi gerek fiziksel gerekse kimyasal özellik bakımından kendisini oluşturan atık malzemesinden oldukça farklı karakteristik özellikler göstermektedir. Dolayısıyla, çevresel açıdan değerlendirilmesine yönelik kendine özgü tahlillere ve yöntemlere gereksinim duymaktadır. Bu noktada araştırmacılar alternatif testlere yönelebilmektedir (kinetik testler, dinamik süzütü testleri vb.). Yine de statik testler, sağladıkları kolaylıklar bakımından (kısa sürede tamamlanmaları, pratik olmaları, düşük maliyetli olmaları gibi) ÇMD malzemelerinin AMD potansiyellerinin belirlenmesi noktasında göz ardı edilmemelidir. Uygun statik test yöntemleri kullanıldığında, ÇMD hakkında gerçekçi sonuçlar elde edilebilmektedir. Chapman vd. (2003), %40 piritik kükürt içeriğine sahip pirit konsantresi ile bu malzemedan %5 bağlayıcı (Portland çimento) oranında hazırladıkları ÇMD numuneleri üzerinde değiştirilmiş (modifiye) asit baz hesabı testi gerçekleştirmiştir. Sonuçta, ÇMD numunelerinin pirit konsantresine kıyasla ~%14.7 daha yüksek net nötralizasyon potansiyeli (NNP) değeri verdiğini tespit etmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca statik test ile buldukları NP sonucunun, yapmış oldukları kinetik test sonuçlarından elde ettikleri NP sonuçları ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir (Chapman vd. 2003). Cihangir vd. (2023), %28.8 piritik kükürt içeriğine sahip cevher zenginleştirme tesis atıkları ile bu malzemedan %7 sülfata dayanıklı bağlayıcı (CEM-I 42.5R-SR5) oranında hazırladıkları ÇMD numuneleri üzerinde değiştirilmiş (modifiye) asit baz hesabı testi gerçekleştirmiştir. Araştırmacılar, ÇMD numunelerinin tesis atığına kıyasla ~%8.5 daha yüksek net nötralizasyon potansiyeli (NNP) değeri verdiğini tespit etmişlerdir (Cihangir vd. 2023).

Çizelge 3. Statik test sonuçları

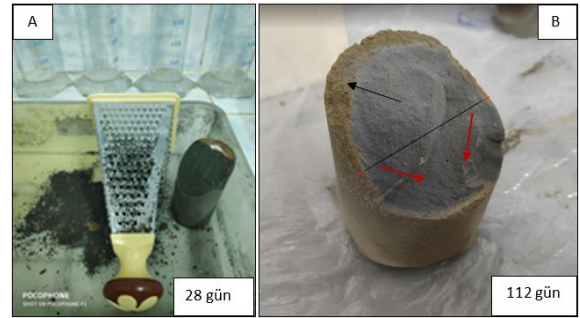
	AP*	AP _{of} *	NP*	NNP*	NNP _{of} *	NNO	NNO _{of}	Sonuç
Atık	899.06	449.53	21.31	-877.75	-428.22	~0.02	~0.04	AMD +
ÇMD	769.06	384.53	22.99	-746.07	-361.54	~0.03	~0.06	AMD +
Limit Değerler**			Asit üretir	Belirsiz		Asit Üretmez		
NNP*			<-20	-20<NNP<20		>+20		
NNO			<1	1<NNO<3		>3		

*: kgCaCO₃/ton (NP değerleri gözlemciye/laboranta bağlı olarak değişkenlik gösterebilir). **: Limit değerler (Koç vd. 2023, Benzazoua vd. 2004)'den alınmıştır.

Bu çalışmada ise önceki çalışmalar ile uyumlu olarak, statik test sonuçlarına göre %28.77 piritik kükürt içeriğine sahip atık kullanılarak %7 bağlayıcı (Portland çimento) oranında hazırlanan kür almış ÇMD malzemesinin sülfürlü atık malzemesine kıyasla yaklaşık %15 daha yüksek net nötralizasyon potansiyeline (%15 NNP, %15.5 NNPOf) sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun temel sebepleri; i) atığın yanında bağlayıcı ve su kullanımı ile atıkta bulunan kükürt miktarının seyreltilmesi, ii) bağlayıcı tipine bağlı olarak gelişen hidrasyon tepkimeleri sonucu oluşan ürünlerin (C-S-H jelleri, Ca(OH)₂ vb.) ve özellikle çimento tipi bağlayıcılarda bulunan Ca içerikli yapıların nötralizasyona katkı sağlaması şeklinde yorumlanabilir. Bu iki parametre, malzemelerin kimyasal açıdan gösterdikleri farklılık ile ilişkilidir. Bunun yanında malzemelerin fiziksel (yapısal) özelliklerinden kaynaklanan ve nötralizasyon sürecine etki eden birtakım parametreler de mevcuttur (boşluk oranı, geçirimsizlik, tepkime hızı, oksidasyon direnci vb.). Ancak statik testler yapılırken ÇMD numunesinin yapısal bütünlüğü bozulduğundan (rendeleme, öğütme), bu fiziksel parametreler statik testlerle tayin edilememektedir (Şekil 3a). Bu sebeple olması gerektiğinden daha düşük nötralizasyon değerleri elde edilebilmektedir.

ÇMD malzemeleri üzerinde yapılan statik testlerde dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta da kullanılan deneysel yöntem veya metodolojinin numunenin doğal koşullardaki muhtemel davranışını iyi bir şekilde yansıtmamasının kontrolünün/testinin sağlanmasıdır. Kullanılan statik test yönteminde, özdeş numunelerin doğal koşullar altındaki davranışları incelenerek teyit edilmeli, gerek duyulması durumunda test yöntemi veya metodolojisi değiştirilmelidir. Hidrasyon tepkimelerinin devam etmesi sonucunda, ÇMD numunelerinde zamanla birtakım fiziksel ve kimyasal değişiklikler meydana gelmektedir. Bu sebeple, ÇMD numuneleri üzerinde yapılan analizler numune kür süresine bağlı olarak farklı sonuçlar verebilmektedir. Statik testler de bu değişkenlikten etkilenebilmektedir. Dolayısıyla ÇMD numuneleri üzerinde yapılan statik testlerin hangi kür süresine ait numuneler üzerinde yapıldığı belirtilmeli ve gerekmesi halinde farklı kür süresine sahip özdeş numuneler ile tekrarlanmalıdır. Bu süreçte analiz için

(statik test, kimyasal analiz, fiziksel analiz vb.) ÇMD numunesinden alınan temsili örneklerin mümkün oldukça bütünü yansıtmaması gerekmektedir. Özellikle ilerleyen kür sürelerinde dıştan içe oksidasyonun da etkisiyle (Şekil 3b) ÇMD numuneleri homojen yapısından uzaklaşmakta ve bu da analiz için temsili örnek alma işlemini daha önemli hale getirmektedir. ÇMD numuneleri üzerinde yapılan statik testlerin güvenilirliğini arttırmak adına örneğin temsili olması sağlanmalıdır. Aynı zamanda, özdeş numuneler üzerinde yapılan kinetik testler ile sonuçların uyumu incelenmeli ve nihai sonuçlar değerlendirilmelidir.



Şekil 3. a) ÇMD numunesinden analiz numunesi hazırlama, b) ÇMD numunesi görünüşü

4.2. Çevresel açıdan değerlendirme

Madencilik faaliyetleri sonucu oluşan sülfürlü atıkların AMD potansiyelinin belirlenmesi ve uygun atık yönetimi teknikleri ile bertaraf edilmesi, çevre dostu ve sürdürülebilir madencilik açısından kritik öneme sahiptir. AMD potansiyeli taşıyan ince boyutlu kükürlü atıkların ÇMD teknolojisiyle AMD potansiyeli düşürülebilir ve uygun statik testler ile bu değişim ölçülerek atıkların çevresel açıdan daha güvenli bir şekilde depolanması sağlanabilir. Sağladığı kolaylıklar bakımından statik testlerin ÇMD üzerinde doğru ve etkin kullanımına yönelik detaylı çalışmalar, özellikle kükürlü çevresel açıdan riskli ince boyutlu atıkların başarılı bir şekilde yönetilmesine ve çevresel problemlerinin çözümüne olumlu katkılar sağlayacaktır.

5. Sonuçlar ve Öneriler

ÇMD numuneleri üzerinde yapılan statik test çalışmaları, malzemenin yapısal bütünlüğü, değişken içeriği ve farklı fiziko-mekanik davranışları gibi nedenlerden ötürü atık

numunelerde uygulanan prosedürlere nazaran farklılık gösterebilmektedir. Bu çalışmada kür almış ÇMD malzemesinin sülfürlü atığa kıyasla yaklaşık %15 daha yüksek net nötralizasyon potansiyeli (NNP) değeri verdiği görülmüştür. Bu durumun temel sebepleri; i) atık bünyesindeki kükürt miktarının bağlayıcı ile seyreltilmesi, ii) bağlayıcıya bağlı oluşan hidratasyon ürünlerinin (C-S-H jelleri, Ca(OH)₂ vb.) ve özellikle çimento bünyesinde bulunan Ca içerikli yapıların nötralizasyona katkı sağlaması şeklinde yorumlanabilir.

ÇMD numunelerinde kür süresince kimyasal reaksiyonlar süreklilik arz ettiğinden, malzemenin mineralojik içeriği ve dizayn parametreleri dikkate alınarak ve statik test yöntemleri denenerek en uygun statik test yöntemi tayin edilmelidir. Kantitatif analizler içeren statik test prosedürlerinde gözlem becerisi ve tecrübesi test sonuçlarını doğrudan etkileyebilmektedir. Bu gibi olumsuzluklardan kaçınmak adına alternatif yöntemler (kimyasal ve mineralojik analizler ile karbon oranı, karbonat oranı hesabı vb.) tercih edilebilir. Ancak esas netice her iki yöntemin de kıyaslanması ile belirlenmelidir.

Uygun statik test yönteminin belirlenmesi, ÇMD tasarımlarının çevresel etkilerinin tahminine yönelik büyük önem arz etmektedir. Ayrıca atık ve ÇMD numunelerinin uzun dönemde jeokimyasal davranışlarının belirlenmesini gerektiren durumlarda (metal , pH, sülfat salınımları gibi) ilave kinetik testlerin (kinetik nem hücresi, kinetik kolon, çalkantılı şişe testi gibi) yapılması önerilmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Yazar-2: Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Yazma – inceleme ve düzenleme,

Yazar-3: Proje Yönetimi, Finansman Sağlama, Denetleme, Yazma – inceleme ve düzenleme,

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

Teşekkür

Bu araştırma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje No: 118M505)

5. Kaynaklar

- ASTM C 39. 2002. Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. Annual Book of ASTM Standards, American Society of Testing Material.
- Aka M., 2008. Maden Atıklarının Yönetimi & Maden Atıkları Yönetmeliği. Çevre Mühendisleri Odası. Ankara, 37.
- Akçil A., And Koldas S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, **14**,1139–1145.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Barnes A., Howell R., Warrender R., Sapsford D., Sexsmith K., Charles J., Declercq J., Santonastaso M. and Dey B. 2015. Comparison between Long-Term Humidity Cell Testing and Static Net Acid Generation (NAG) Tests : Potential for NAG Use in Preliminary Mine Site Water Quality Predictions. 10th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD). Santiago, 1–10.
- Bascetin, A., Tuylu, S. 2018. Application of Pb-Zn tailings for surface paste disposal: geotechnical and geochemical observations. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, **32(5)**, 312–326.
<https://doi.org/10.1080/17480930.2017.1282411>
- Bascetin, A., Tuylu, S., Ozdemir, O., Adiguzel, D., & Benzaazoua, M. 2018. An investigation of crack formation in surface paste disposal method for pyritic Pb–Zn tailings. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **15(2)**, 281-288
<https://doi.org/10.1007/s13762-017-1380-5>
- Bascetin, A., Adiguzel, D., Eker, H., & Tuylu, S. 2022. The investigation of geochemical and geomechanical properties in surface paste disposal by pilot-scale tests. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, **36(8)**, 537–551.
<https://doi.org/10.1080/17480930.2022.2076501>
- Benzaazoua, M., Bussière B., Dagenais A.M. Archambault M. 2004. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental Geology*, 1086–1101.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua M., Bussiere B. Plante B. 2014. Prediction of Acid Mine Drainage: Importance of Mineralogy and the Test Protocols for Static and Kinetic Tests. *Mine Water and the Environment*, **33**, 54–65.
<https://doi.org/10.1007/s10230-013-0249-1>
- Bouzahzah, H., Benzaazoua M., Plante B. and Bussiere B. 2015. A quantitative approach for the estimation of the “fizz rating” parameter in the acid-base accounting tests: A new adaptations of the Sobek test. *Journal of Geochemical Exploration*, **153**, 53-65.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.03.003>

- BS EN 15863. 2015. Characterization of waste. Leaching behaviour test for basic characterization. Dynamic monolithic leaching test with periodic leachant renewal, under fixed conditions. European Standard. ISBN: 978 0 580 83658 9. 66pp.
- BS EN 15875. 2011.Characterisation of waste. Static test for determination of acid potential and neutralisation potential of sulfidic waste. European Standard. ISBN: 978 0 580 80587 5. 30pp.
- Chapman J., Hockley D., Sexsmith K., Arthur B. and Donohue S. 2003. Testing Acid Generation in Cemented Paste Backfill. 6th International Conference on Acid Rock Drainage. 863–867.
- Cihangir F., Koc E., Orak M., Devci T.Y., and Ercikdi B., 2023. Importance of Static Tests for the Prediction of AMD Potential of Cemented Paste Backfill, 23rd International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2023. Sofia, **23(1)**, 349-356. <https://doi.org/10.5593/sgem2023/1.1/s03.42>
- Çetiner, E.G., Ünver B. Hindistan M.A. 2006. Regulations related with mining wastes: European community and Turkey. *Scientific Mining Journal*, **45**, 23–34.
- DeVos, K., & Verburg, R. (2006). Cemented paste backfill leachate characteristics - Snap Lake Diamond Mine. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, **2006(2)**, 476–493. <https://doi.org/10.21000/JASMR06020476>
- Dold, B. 2017. Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, **172**, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.014>
- Ercikdi, B., Baki, H., and İzki, M. 2013. Effect of desliming of sulphide-rich mill tailings on the long-term strength of cemented paste backfill. *Journal of environmental management*, **115**, 5-13. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.014>
- Ercikdi, B., Yılmaz, T., Külekci, G. 2014. Strength and ultrasonic properties of cemented paste backfill. *Ultrasonics*, **54(1)**, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2013.04.013>
- Ergüler, G.K., 2012. Sülfürlü bir maden sahasında asit maden drenaj oluşum potansiyelinin belirlenmesi ve modellenmesi. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 267.
- Ergüler, Z.A., Ergüler G. K., 2015. The effect of particle size on acid mine drainage generation: Kinetic column tests. *Minerals Engineering*, **76**, 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.002>
- Fall, M., Benzaazoua M., Ouellet S. 2005. Experimental characterization of the effect of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill. *Minerals Engineering*, **18(1)**:41–44 <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.05.012>
- Gray N.F. 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: A management problem. *Environmental Geology*, **30**, 62–71.
- Hassani, F., Archibald J. 1998. Mine backfill. In: Canadian Institute of Mine, Metallurgy and Petroleum, *Published on CD-ROM Proceedings*, Canada, 263p.
- Karadeniz, M. 2008. Sülfürlü Madenlerin Sorunu Asit Maden Drenajı ve Çözümü. Fersa Matbaacılık. Ankara: TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 231.
- Koc, E., Cihangir F. and Ercikdi B. 2023. Chapter 3 - Geochemical evaluation of sulfidic tailings and cemented paste backfill with respect to environmental impacts. *Managing Mining and Minerals Processing Wastes*. Qi C. and Benson C.H. (editors), Elsevier, 47–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91283-9.00003-1>
- Kuyucak, N. 2002. Acid mine drainage prevention and control options. *CIM Bulletin*, **95**,96–102.
- Lawrence, R.W. 1990. Prediction of the behaviour of mining and processing wastes in the environment,. F. Doyle (ed.), *Proceedings Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, 115-121.
- Lawrence, R.W., Poling G.W., Ritcey G.M., Merchant P.B. 1989. Assessment of Predictive Methods for the Determination of AMD Potential in Mine Tailings and Waste Rock. *Tailings and Effluent Management*, 317–331.
- Lei, L.Q., Song C.A., Xie X.L., Li, Y.H, and Wang, F. 2010. Acid mine drainage and heavy metal contamination in groundwater of metal sulfide mine at arid territory (BS mine, Western Australia). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, **20**, 1488–1493. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60326-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60326-5)
- Li, T., Singh U., Coxon J., Grice T.G., Sainsbury D. 2002. Development and application of paste fill using dry tailings. First International Seminar on Deep and High Stress Mining, Perth, 10 pp
- Moodley, I., Sheridan C.M., Kappelmeyer U. and Akcil A. 2018. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. *Minerals Engineering*, **126**, 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.008>
- Morin, K. and Hutt N.M. 2001. Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies. *Environmental Geochemistry of Minesite Drainage*. Vancouver, 19. ISBN 0-9682039-1-4
- Park, I., Tabelin C.B., Jeon S., Li X., Seno K., Ito M. and Hiroyoshi N. 2019. A review of recent strategies for

- acid mine drainage prevention and mine tailings recycling, *Chemosphere*, **219**, 588–606.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.053>
- Plante, B., Bussière B. and Benzaazoua M. 2012. Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, **114**, 57–69.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.12.003>
- Rodríguez-Galán, M., Baena-Moreno F.M., Vázquez S., Vázquez S., Arroyo-Torralvo F., Vilches L.F. and Zhang Z. 2019. Remediation of acid mine drainage. *Environmental Chemistry Letters*, **17**, 1529–1538.
<https://doi.org/10.1007/s10311-019-00894-w>
- Sheshpari, M. 2015. A Review on Influential Parameters on the Strength of Cemented Paste Backfill (CPB)-Part II. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, **20(22)**, 12467- 12491
- Skousen, J.G., Ziemkiewicz P.F. and McDonald L.M. 2019. Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *Extractive Industries and Society*, **6**, 241–249.
<https://doi.org/10.1016/j.exis.2018.09.008>
- Sobek, A.A., Schuller W.A., Freeman J.R. and Smith R.M. 1978. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, 218.
- Strömberg, B. and Banwart S.A. 1999. Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: Some influences of mineralogy and particle size. *Applied Geochemistry*, **14**, 1–16.
- T.C. Resmî Gazete. 2015. Maden Atıkları Yönetmeliği. 15 Temmuz 2015 Tarihli ve 29417 Sayılı Resmî Gazete. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/07/20150715-3.html>
- Tomiya, S., Igarashi T., Tabelin C.B., Tangviroon P. and li, H. 2019. Acid mine drainage sources and hydrogeochemistry at the Yatani mine, Yamagata, Japan: A geochemical and isotopic study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 225.
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103502>
- U.S. EPA. 2009. National Primary Drinking Water Guidelines. Epa 816-F-09-004. U.S. Environmental Protection Agency. 1, 7.
- Xu, R., Li B., Xiao E., Young L.Y., Sun X., Kong T., Dong Y., Wang Q., Yang Z., Chen L. And Sun W. 2020. Uncovering microbial responses to sharp geochemical gradients in a terrace contaminated by acid mine drainage. *Environmental Pollution*, **261**. 114226
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114226>
- Yılmaz, T. and Ercikdi B. 2021. Effect of construction and demolition waste on the long-term geo-environmental behaviour of cemented paste backfill. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19**, 3701-3714.
<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03359-2>
- Yılmaz, T., and Ercikdi, B. 2022. Effect of construction and demolition waste on the long-term geo-environmental behaviour of cemented paste backfill. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19(5)**, 3701–3714.
<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03359-2>
- Yılmaz, T., Ercikdi, B. 2022b. Kalsitik ve dolomitik kireçtaşlarının çimentolu macun dolgunun çevresel davranışına etkisi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*. **61(1)**, 31-40.
<https://doi.org/10.30797/madencilik.967090>
- Yılmaz, T., Ercikdi, B., and Cihangir, F. 2020. Evaluation of the neutralization performances of the industrial waste products (IWPs) in sulphide-rich environment of cemented paste backfill. *Journal of Environmental Management*, **258**, 110037.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110037>
- Yılmaz, T., Ercikdi B. and Deveci H. 2021. Evaluation of geochemical behaviour of flooded cemented paste backfill of sulphide-rich tailings by dynamic-tank leaching test. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, **35**, 336–355.
<https://doi.org/10.1080/17480930.2020.1829778>

İnternet Kaynakları

1. INAP: The International Network for Acid Prevention. <http://www.gardguide.com>, (11.11.2023)
2. T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. Maden atıkları yönetmeliğinin uygulanmasına ilişkin açıklamalar. 01 Haziran 2018. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/duyurular/ma-y-ac-klama201805-20180601164229.pdf>, (11.03.2024)

Elazığ Çevresindeki Geç Kretase Yaşlı Volkanosedimanter Kayaçların Landsat 8 OLI Uydu Görüntüleriyle Tespit Edilmesi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 08.12.2023
Kabul/Accepted: 10.06.2024
Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Detection of Late Cretaceous Volcanosedimentary Rocks Around Elazığ with Landsat 8 OLI Satellite Images

Oğuzhan TEKBAŞ¹, Melek URAL^{* 1}, Mustafa EĞRİ³

¹ Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu jeolojik uzaktan algılama çalışmasında, Landsat 8 OLI algılayıcıdan alınan uydu görüntüleri kullanılarak Elazığ çevresindeki Geç Kretase yaşlı volkano-sedimanter kayaçların bölgedeki litolojik ayrımına yönelik görüntü işleme çalışmaları yapılmıştır. Çalışma alanı kapsamında elde edilen görüntüler Elazığ K42, K43, L42, L43 ve Malatya K41, L40, L41 paftalarına düşen, MTA (Ankara, Türkiye)'nın 1/500 000 ve 1/100 000 ölçekli jeoloji haritaları ile karşılaştırılmıştır. Çalışma alanındaki paftalar dijital ortama aktarılarak sayısallaştırılmıştır. Landsat 8 OLI uydu görüntülerine atmosferik ve radyometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra NDWI, NDVI işlemleri uygulanarak bitki örtüsü ve su maskeleymesi yapılmıştır. Landsat 8 OLI uydu görüntüleriyle sırasıyla RGB kombinasyonları, Temel Bileşenler Analizi (PCA) ve Minimum Gürültü Fraksiyonu (MNF) metotları uygulanmıştır. Sayısal jeoloji haritasında vurgulanan volkano-sedimanter kayaçlar uydu görüntüsü üzerine referans edilerek en iyi ayrımı elde etmek için farklı bant kombinasyonları denenmiştir. RGB analizleri kapsamında MNF2-PCA5-PCA6, MNF4-PCA5-Bant4, MNF1-MNF2-MNF3 bant görüntüleri çalışılarak, volkano-sedimanter birimler diğer litolojilerinden ayırt edilmiştir. Sonuç itibarıyla bölgedeki volkano-sedimanter birimlerin farklı kökene sahip diğer litolojilerden ayrımının en iyi gözlemlendiği metodun RGB bant kombinasyonu PCA3-MNF4-NIR olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Geç Kretase; Volkano-sedimanter kayaç; Landsat 8 OLI; Litolojik Ayrım; Hibrit Bant Kombinasyonu

Abstract

In the study, satellite images were used for discrimination Late Cretaceous volcanosedimentary rocks around Elazığ by remote sensing methods. The lithological discrimination was applied on Landsat 8 OLI satellite images. The images obtained within the scope of the study area were compared with the geological maps of Elazığ K42, K43, L42, L43 and Malatya K41, L40, L41 of MTA (General Directorate of Mineral Research And Exploration, Ankara-Turkey). The geological maps with raster format have been transferred to the digital environment and digitized. NDWI, NDVI procedures, vegetation, and water masking were performed on Landsat 8 OLI satellite images after radiometric calibration and atmospheric corrections. RGB combinations, Principal Component Analysis (PCA) and Minimum Noise Fraction (MNF) methods were applied on Landsat 8 OLI satellite imagery, respectively. Various hybrid band combinations have been tried to obtain the best separation by referencing the satellite data. In the scope of RGB analysis, the volcanic units were distinguished from other lithologies by images of MNF2-PCA5-PCA6, MNF4-PCA5-Band4, MNF1-MNF2-MNF3. As a result, it was understood that the RGB band combination PCA3-MNF4-NIR is the best discrimination method for the volcanosedimentary units from other lithologies with different origins in the study region.

Keywords: Late Cretaceous; Volcanosedimentary rock; Landsat 8 OLI; Lithologic discrimination; Hybrid band combination.

1. Giriş

Uzaktan algılama, elektromanyetik spektrumun morötesi ışınlar ile mikrodalga ışınları arasındaki bölümden yararlanılarak bir cisim veya doğal bir olayın, fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında, arada herhangi bir fiziksel bağlantı olmaksızın çeşitli algılayıcı sistemler tarafından toplanan verilerin elde edilme metodudur (Duny 1993). Uzaktan algılama yöntemleri sayesinde litolojik birimleri, sınırları ve bu jeolojik birimlerin bileşimini etkileyen kaya türlerini ve tektonik olayları tanımlamak mümkündür. Sahada tespiti mümkün alanların dışında geniş çapta bir

volkano-sedimanter havzanın bulunması ve çok farklı litolojik karaktere sahip kaya birimlerinin karmaşık halinde yüzeyleme vermesi dolayısıyla söz konusu volkanojenik fasiyesin diğerlerinden ayrımı bu çalışmayı önemli hale getirmektedir.

Uzaktan algılama sistemleri ile elde edilecek verilerin aynı zamanda saha çalışması ile desteklenmiş olması gerekmektedir. Ancak, Doğu Toroslarda yer alan Elâzığ ili ve çevresi (Şekil 1) topografik olarak çeşitli yükseltilere ve eğime sahip bir arazi yapısına sahiptir. Bu nedenle pratikte ulaşılan ve ulaşılamayan alanları birlikte değerlendirme

ihtiyacı doğmakta ve alternatif araştırma metotları geliştirilmektedir. Bu amaçla, sahaya dair mevcut veriler yeniden elde edilecek uzaktan algılama verileriyle birlikte sentezlenerek değerlendirilmiştir.

İnceleme sahasındaki başlıca uzaktan algılama çalışmalarından (Arda 2006, Aydal vd. 2007) Elâzığ ili Baskil ilçesi sınırlarındaki Granitoid türü kayaçlara bağlı cevherleşmeler sonucu oluşan alterasyonların tespiti için, Landsat 7 TM ve Aster uydularına ait görüntüler kullanılarak RGB kombinasyonları yapılmış, bölgedeki alterasyonlar, çizgisellikler kontrol edilip sınıflandırılmıştır. Litolojik anlamdaki benzerliğiyle (Kargı 2004) Denizli ve çevre illeri içerisine alan M23c1 paftasına ait sayısal görüntüler üzerinde Landsat TM görüntüleri kullanılarak litolojik ayırım çalışması yapılmıştır. Araştırmacı bu görüntülerden en iyi litolojik ayırımı RGB 741 ve 754 kompozit görüntüleri olduğunu ve benzer birimlerin ayırımı ise 6 TM bandının temel bileşen analizi görüntüleriyle daha belirgin olduğunu belirtmiştir.

Uzaktan algılama; jeolojide doğada yüzeleşmiş durumda bulunan kayaç ve toprakların bileşimsel özelliklerinden yararlanarak ayırt edilmesinin yanında değişik boyut ve ölçekteki tektonik özellikleri de ortaya çıkarabilir (Kavak 1995, 1998). Akgün vd. (2021), Doğu Anadolu Fay Zonu'nun orta kısmında açık erişimli ASTER uydu görüntülerine uygulanan bant kombinasyonu, kenar gemesi, dekorelasyon gemesi ve temel bileşen analizi gibi zenginleştirme teknikleri yardımıyla morfotektonik yapıları ortaya çıkarmıştır. Köküm (2019), Doğu Anadolu Fay Sistemi'nin (DAFS) Palu (Elâzığ)-Pütürge (Malatya) arasındaki bölümünün çizgiselliklerini Landsat (4-5) TM uydu görüntüleri üzerinden otomatik yöntemle çıkarımını yapmıştır.

Bu çalışma ile Elâzığ ili çevresinde oldukça geniş bir alanda yüzeleşme veren Geç Kretase yaşlı volkano-sedimanter kayaçların (Şekil 2, 3) uydu görüntüleri yardımıyla çeşitli RGB kombinasyonları da kullanılarak diğer litoloji birimlerinden ayırt edilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

MTA tarafından oluşturulmuş 1/500 000 ve 1/100 000 ölçekli bölgesel jeoloji haritaları, çalışma alanı için referans alınmıştır (Şekil 1,2). Çalışma alanını kapsayan uydu görüntüleri, MTA çalışma gruplarının hazırlanan Elâzığ K42, K43, L42, L43 ile Malatya K41, L40, L41 pafta numaralı 1/100.000 ölçekli jeolojik haritalara karşı gelmektedir. Bu haritalarda farklı sembollerle gösterilen volkanosedimanter (bazalt, bazaltik tuf, aglomera vs) birimlerin ayrıştırılması amaçlanmıştır (Şekil 2, 3). Bu birimler diğer litolojilerden ayırt edilene kadar çeşitli RGB

kombinasyonları ve görüntü işleme ve zenginleştirme metodları kullanılmıştır (Şekil 4-10). Farklı koordinat sisteminde yer alan haritaların tümü UTM WGS84 37 Zonuna göre dönüştürülüp jeoreferans kayıtları yapılmıştır.

3. Bulgular

Landsat 8 OLI Uydu Görüntüsü seçilirken bölgenin mevsim koşulları dikkate alınmış, çalışma alanının bulunduğu bölgede karasal iklim hâkim olduğundan su, yağış ve bitki örtüsünün en az olduğu sonbahar mevsiminin başlangıcı olan Ekim ayının farklı yıllara ait görüntülerini içeren beş adet uydu görüntüsü USGS (United States Geological Survey) resmî web sitesi altında yer alan modülden indirilmiştir (URL 1). Şekil 4'te görüleceği üzere seçilen uydu görüntüleri birleştirilerek, inceleme alanı üzerine oturtulmuştur.

3.1. NDWI (Normalize Fark Su İndeksi)

Su birikintileri, barajlar, göller, akarsu ve dere yataklarının yoğunluğunu, yerlerini saptamak amacıyla kullanılan NDWI (Normalized Difference Water İndeksi) Landsat 8 OLI uydu görüntülerinde görüntüsü elde edilmesi için USGS (Amerika Jeolojik Araştırma Merkezi) tarafından (URL.1) $(\text{Bant 5} - \text{Bant 6}) / (\text{Bant 5} + \text{Bant 6})$ formülünün kullanılması istenilmiştir. Raster hesaplama aracından bu formül işlenerek Şekil 5'te gösterilen NDWI görüntüsü elde edilmiştir.

3.2. NDVI (Normalize Fark Bitki İndeksi)

Bitki örtüsünün yoğunluğunu saptamak amacıyla kullanılan NDVI (Normalized Difference Vegetation İndex) Landsat 8 OLI uydu görüntülerinde aşağıdaki formül ile hesaplanır (URL-1): $(\text{Bant 5} - \text{Bant 4}) / (\text{Bant 5} + \text{Bant 4})$. Raster hesaplama aracından formül yazılarak elde edilen NDVI görüntüsü ile inceleme bölgesindeki bitki örtüsü ayırt edilmiş ve bu örtüye denk gelen piksellerin DN numarasına sıfır atanmış ve sonuçta soğurma ve emisyon yapma özelliği kaybettirilmiştir. Bitki piksellerini gösteren NDVI görüntüsü (Şekil 6) ve threshold grafiği Şekil 7'de gösterilmiştir.

3.3. Temel Bileşenler Analizi (PCA)

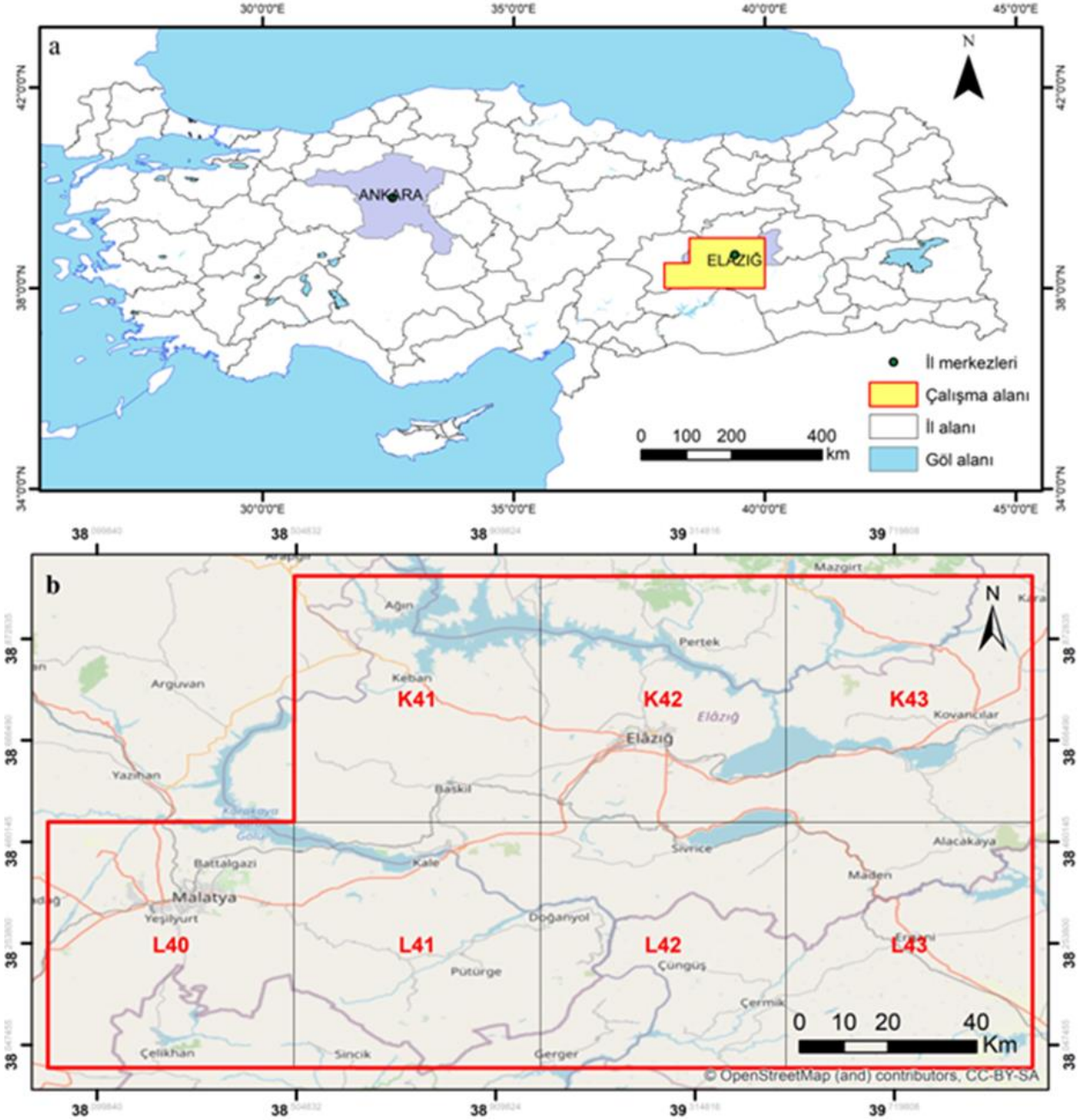
Farklı görüntülerin benzerlik ve farklılıklarından tek bir görüntü ortaya çıkaran Temel Bileşen Analizi tekniği ile Landsat 8 OLI'nin ilk 7 bandına uygulanarak çeşitli görüntüler üretilmiştir (Şekil 8). Landsat 8 RGB 753 bant kombinasyonuna dair görüntü Şekil 8'de vermiştir.

3.4. Minimum Gürültü Fraksiyonu (MNF)

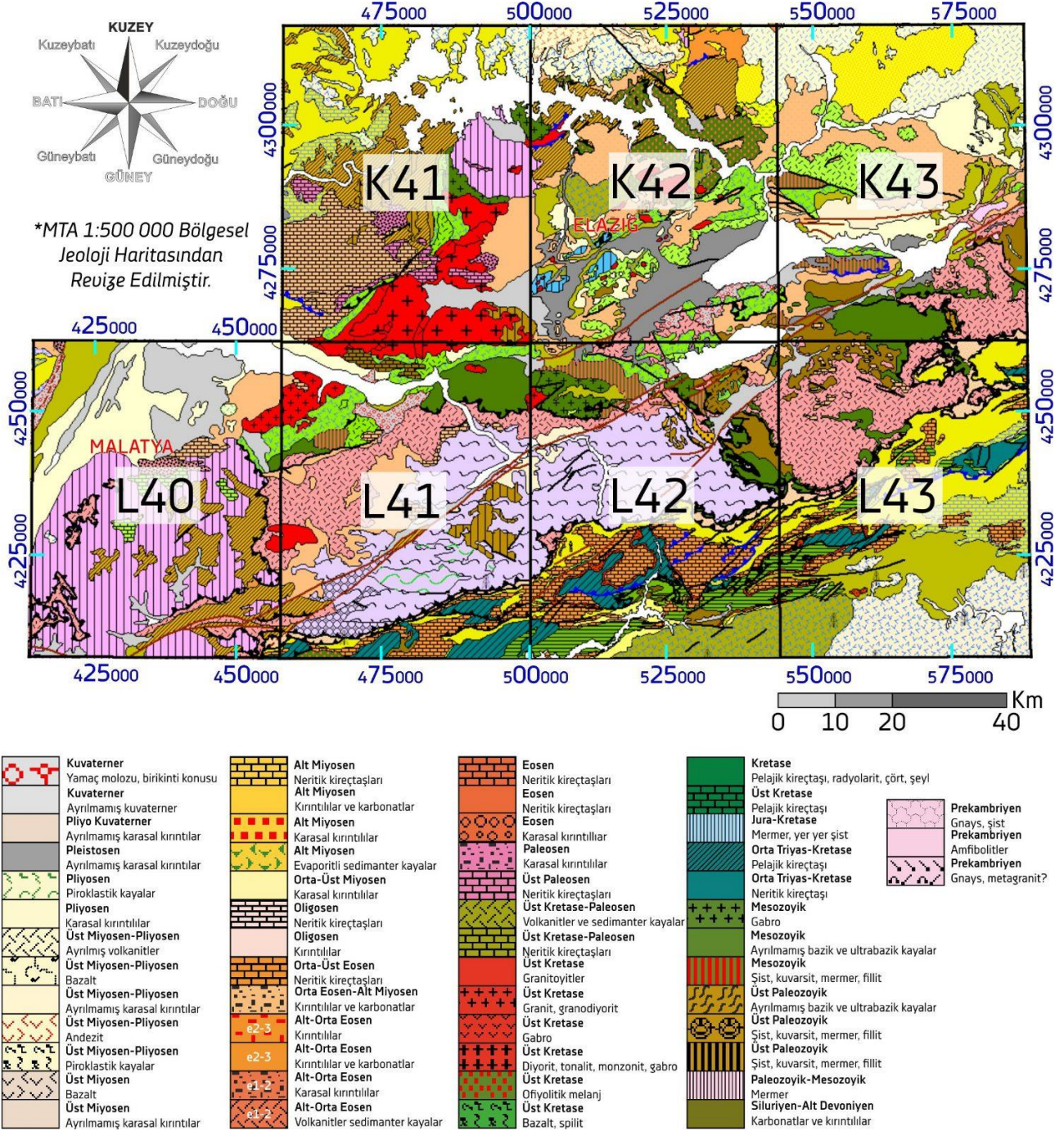
Bu yöntemle iteratürde uygulanmış bazı RGB bant kombinasyon ve oranları Landsat 8 OLI uydu görüntüleri

üzerinde denenerek anlamlı bazı görüntüler ortaya çıkarılmıştır. Uydu görüntüleri üzerine etki edebilecek gürültü faktörünü sıfıra indigeme amacıyla Landsat 8 OLI uydu görüntüsünün VNIR- SWIR bantlarına uygulandığında ilk 3 banttan MNF 1 gürültünün en az, MNF 3 ise gürültünün en fazla olduğu bantlar olduğu tespit edilmiştir.

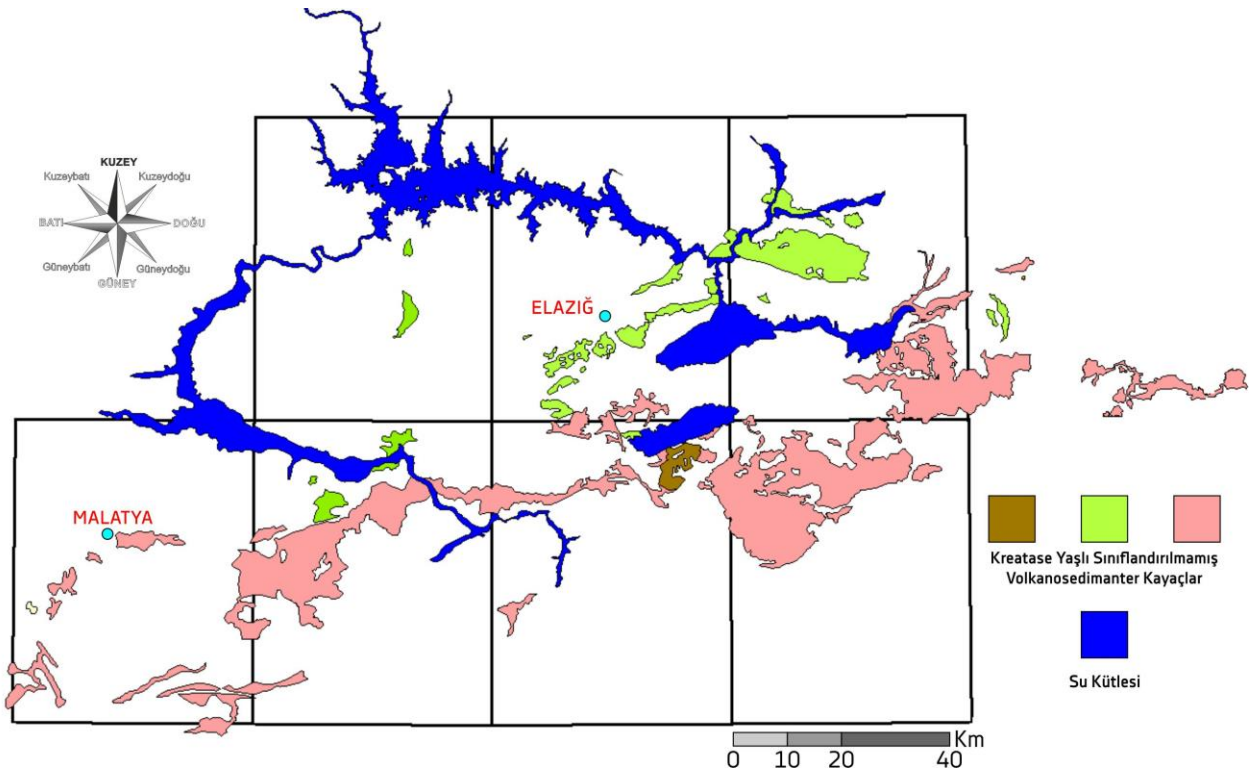
Landsat 8 OLI uydusu RGB bant sıralaması PCA 3–MNF 4–NIR olan görüntüdeki koyu yeşil alanlar volkanik kayaçları temsil etmektedir (Şekil 9). Aynı çalışma bölgesine ait RGB PCA 3 – MNF 4 – NIR uydu görüntüsüyle elde edilmiş 3 boyutlu görüntü (Şekil 10) yorumlanmaya çalışılmıştır. Oluşturulan RGB görüntü ile volkano-sedimanter birimler ile gerçek DEM görüntüleri birleştirilerek uyumlulukları incelenmiştir (Şekil 11).



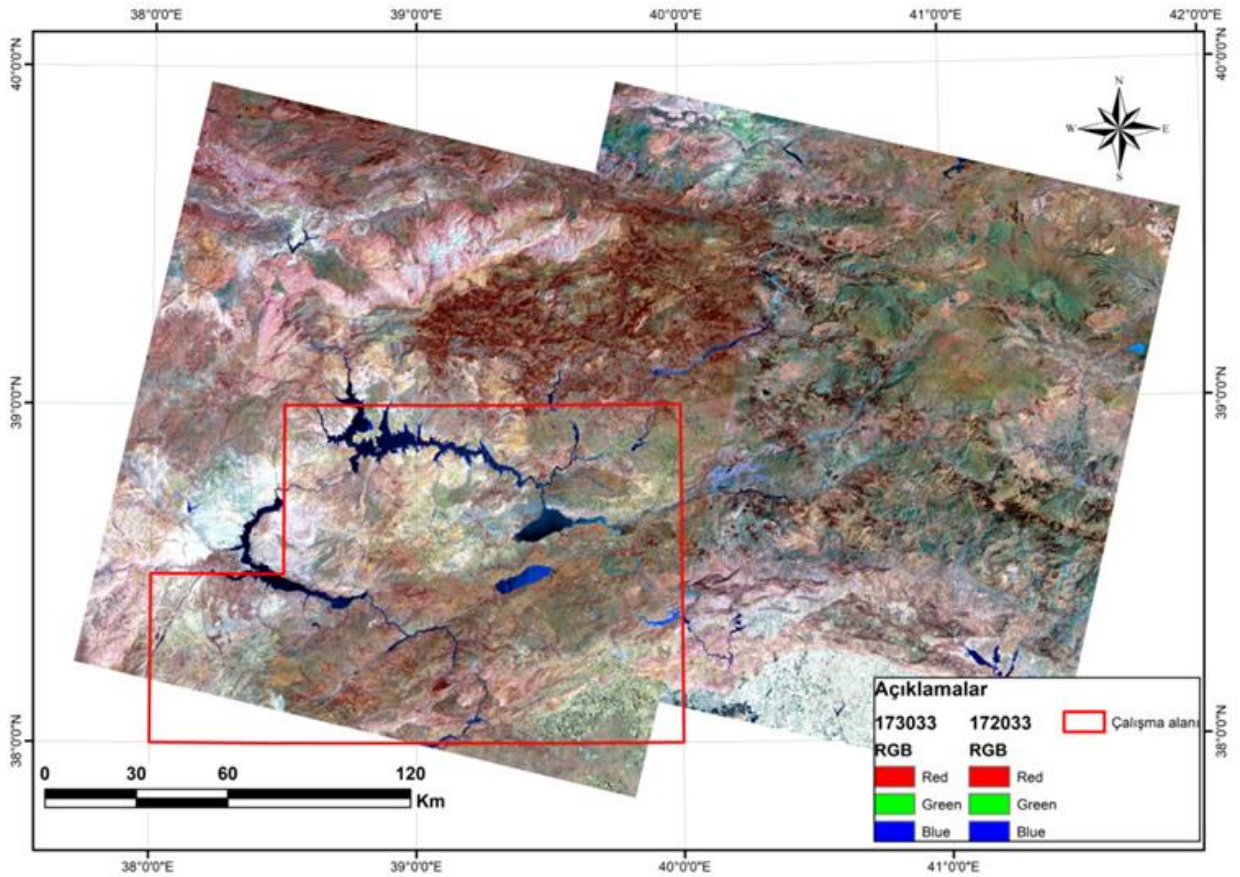
Şekil 1. Çalışma alanına ait yer bulduru haritası ve pafta indeksi (URL.1).



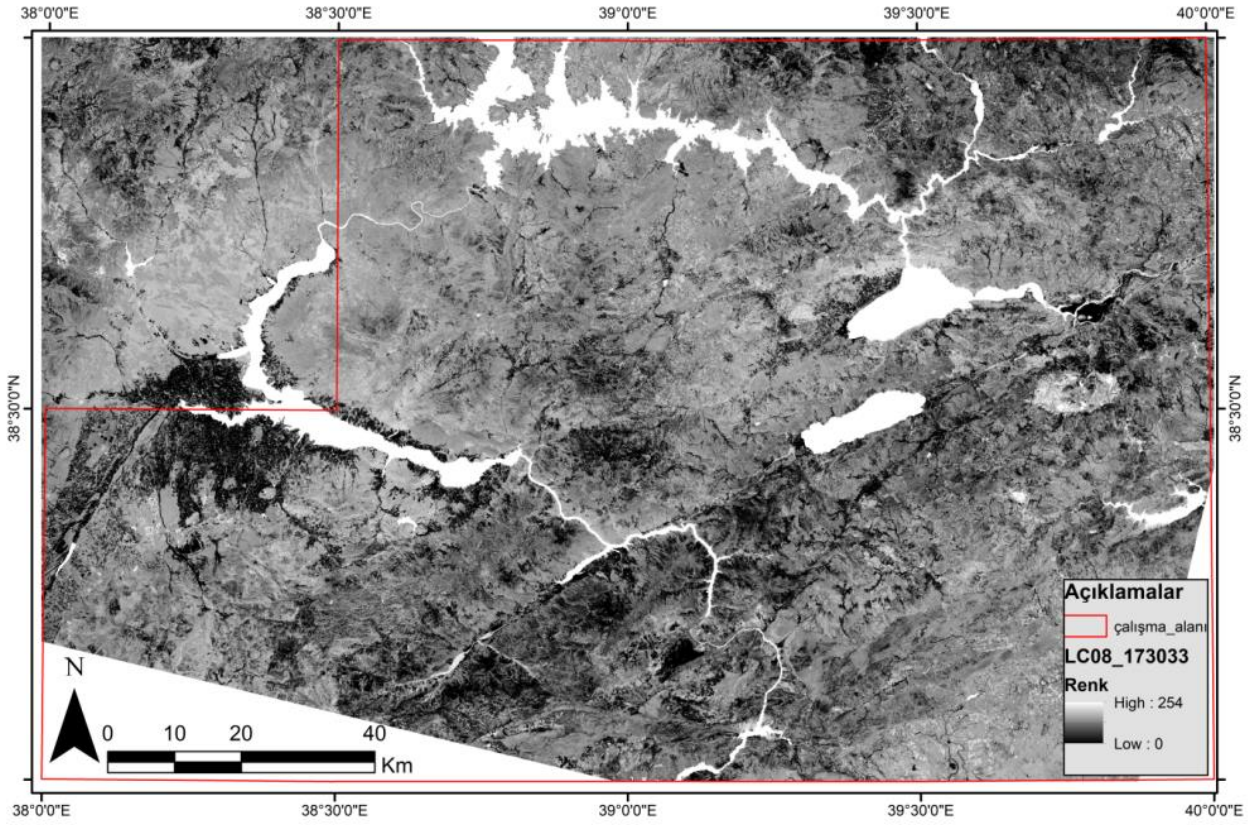
Şekil 2. İncelenen sahanın bölgesel jeoloji haritası (MTA, 2002).



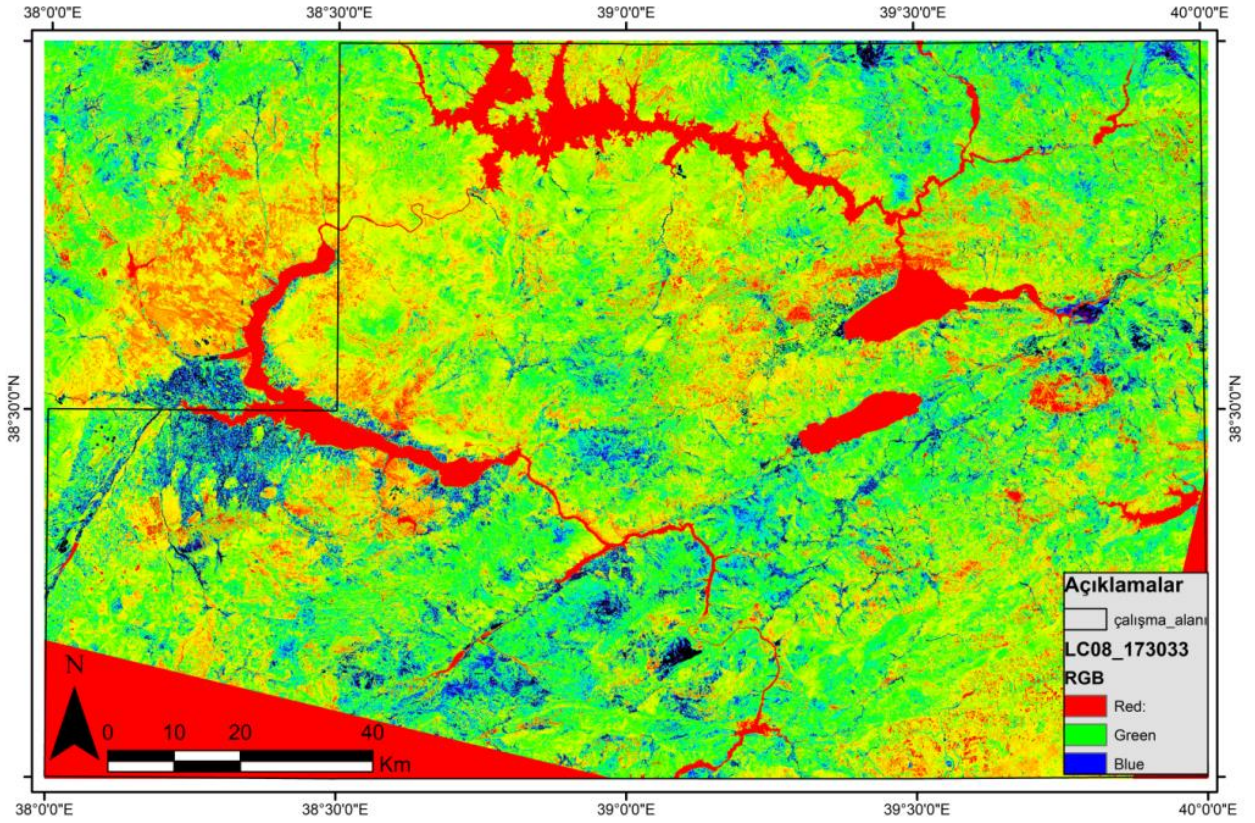
Şekil 3. 1:500 000 ölçeğinde gösterilen volkanosedimanter birimler (MTA, 2002).



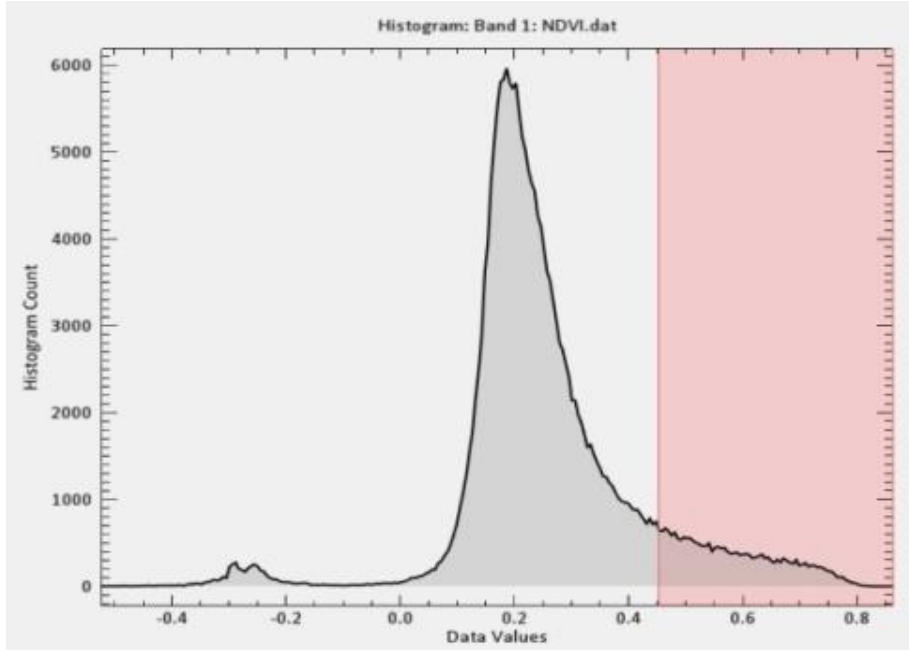
Şekil 4. Çalışma alanı ve kullanılan görüntüler.



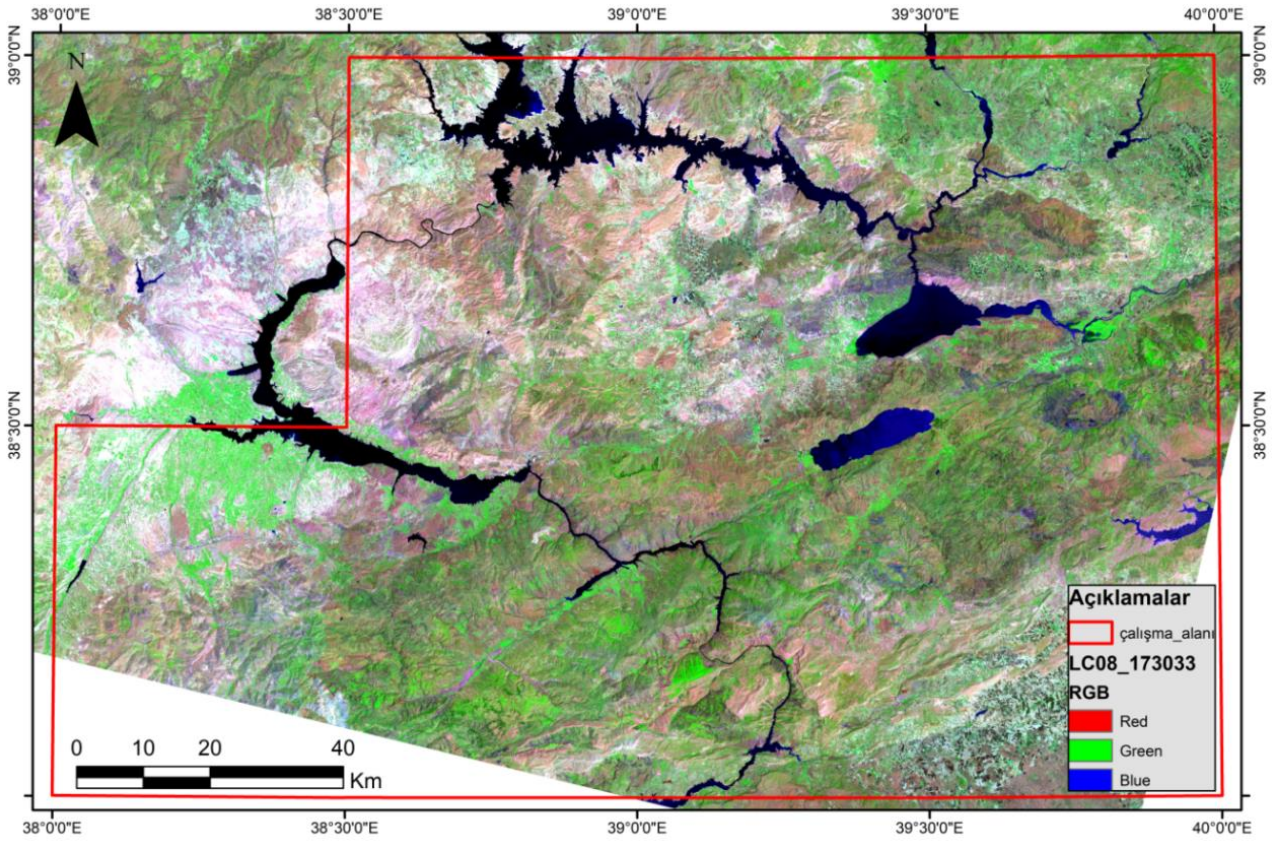
Şekil 5. NDWI görüntüsü; parlak pikseller su kütlelerini temsil etmektedir.



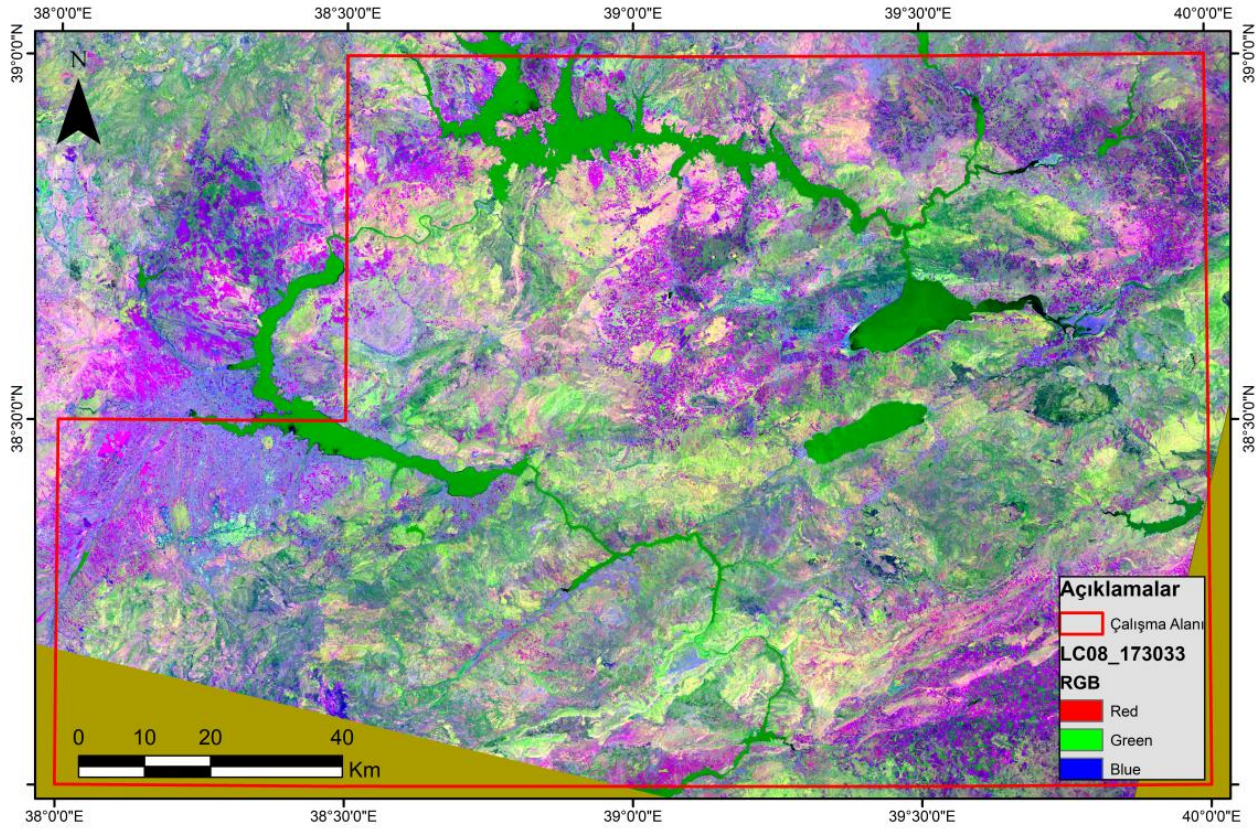
Şekil 6. Çalışma alanında maskelenecek su kütlesi. Kırmızı renkle gösterilmiştir.



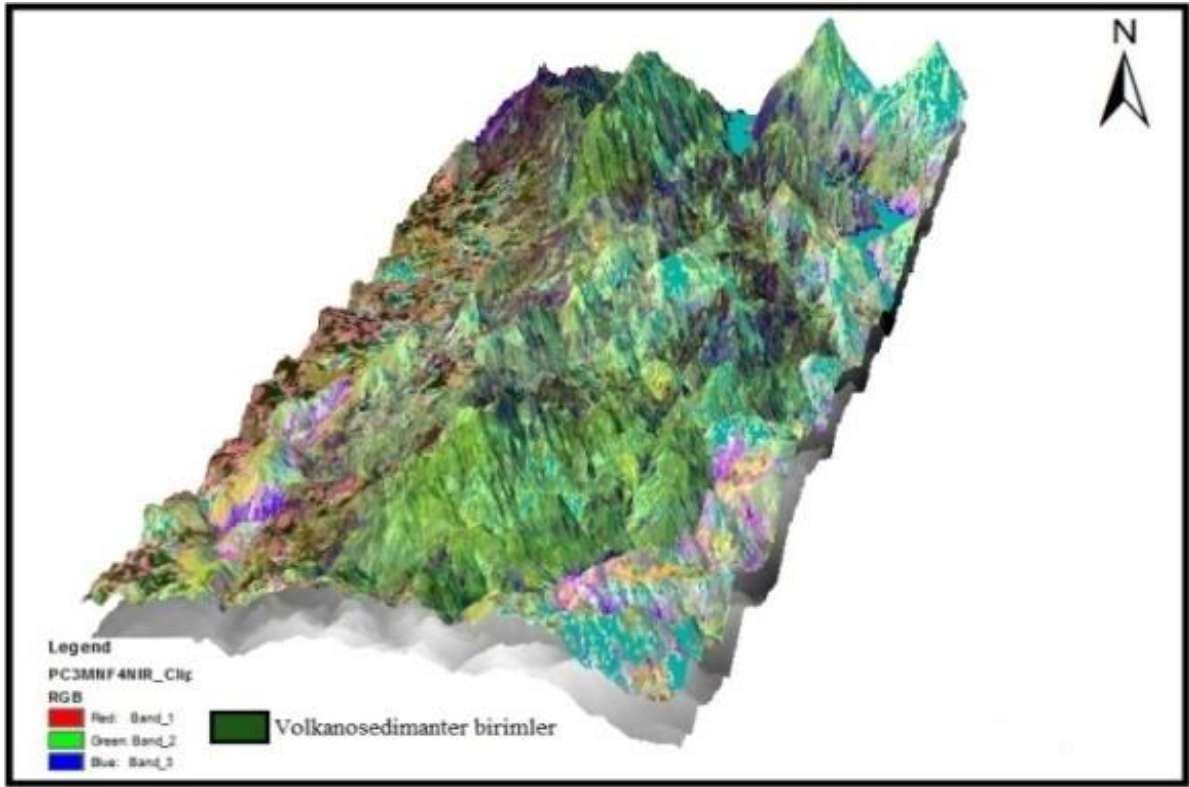
Şekil 7. NDVI görüntüsünde bitki piksellerinin dijital numaralarına karşılık gelen treshold grafiği.



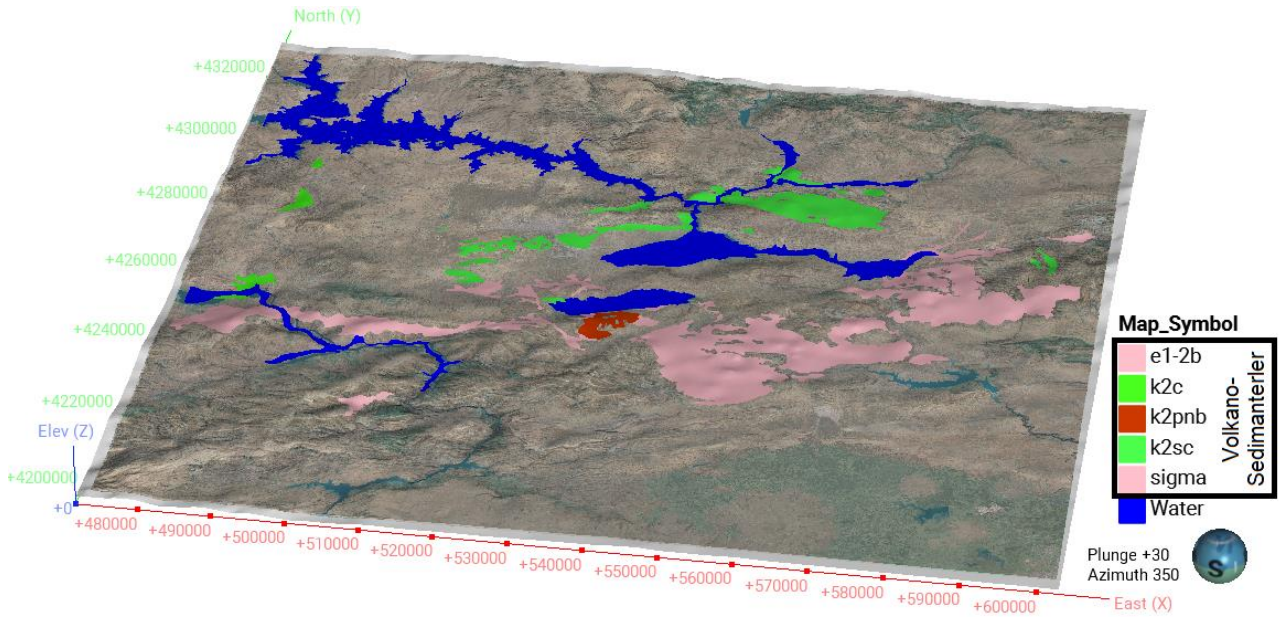
Şekil 8. Çalışma alanının, Landsat 8 RGB 753 bant kombinasyonu.



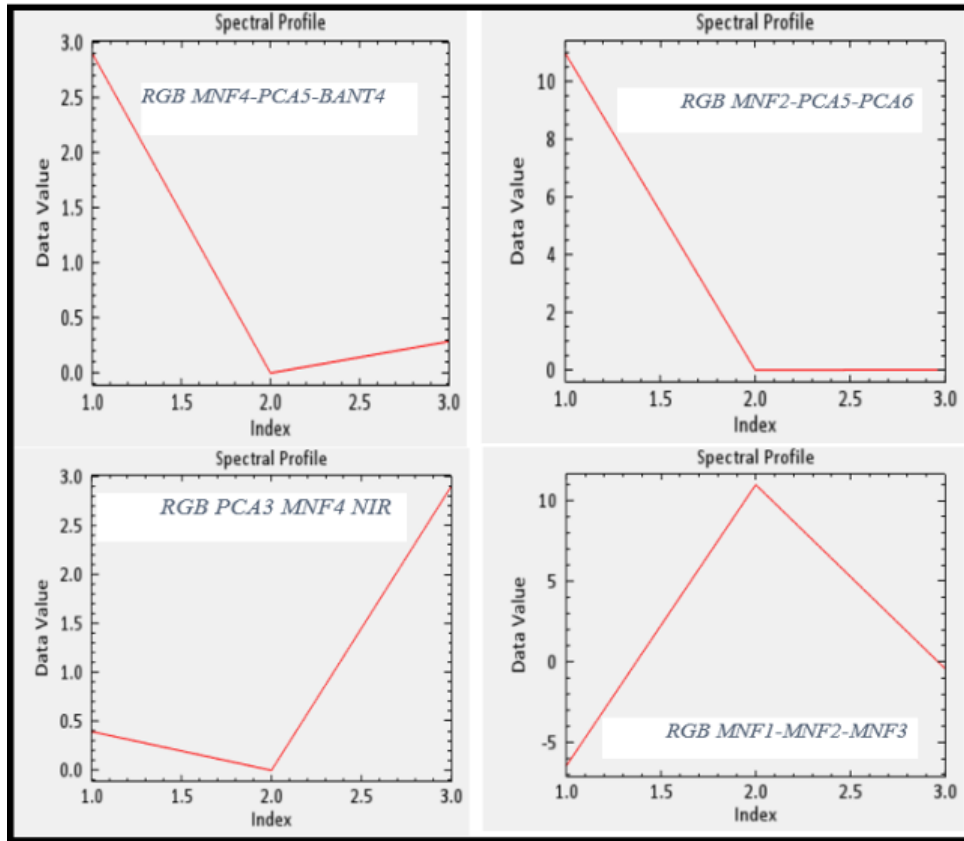
Şekil 9. RGB Sıralaması PCA 3 – MNF 4 – NIR bant kombinasyonu görüntüsü.



Şekil 10. Landsat 8 OLI uydusu PCA 3 – MNF 4 – NIR görüntüsünde volkano-sedimanter birim geçişlerini gösterir harita.



Şekil 11. Üst Kretase yaşlı volkanik çökel kaya biriminin MTA 1:500000) RGB True Colour ve DEM haritası ile birlikte hibrit haritası.



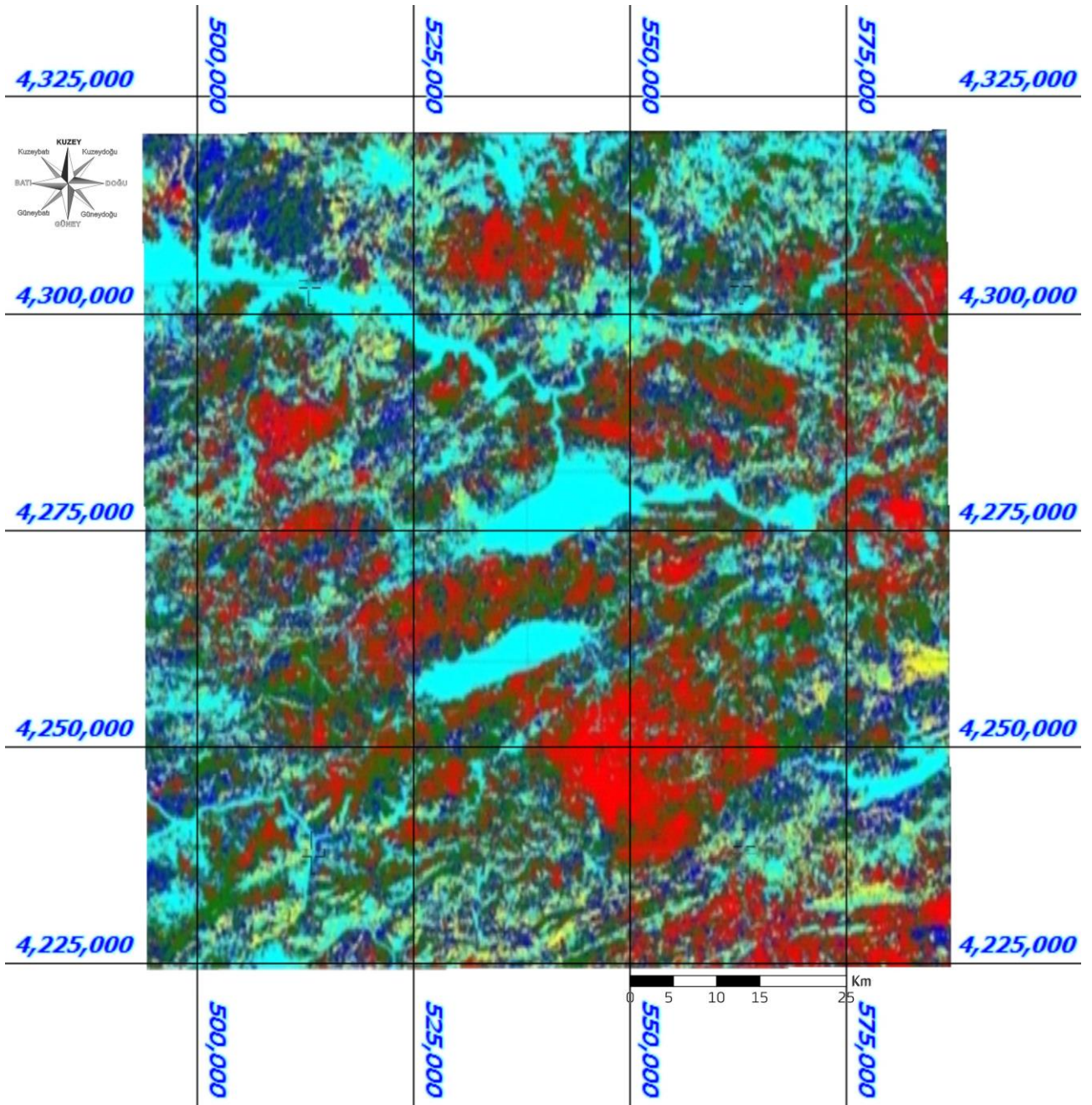
Şekil 12. Volkanik birimleri ayırt etmede kullanılan RGB bant kombinasyonlarına ait spektral profil grafiği

3.5. Çalışma Alanındaki Volkano-sedimanter Birimlerin Sınıflandırılması

Uzaktan algılama sistemleriyle sınıflandırma işlemleri Şekil 12’de görüleceği üzere benzer spektral özellikler sergileyen cisimlerin yorumlanarak gruplanması ilkesine dayanmaktadır. RGB kombinasyonu PCA3 MNF4 NIR sıralamasından oluşan uydu görüntüsü üzerinde yapılan

kontrollü sınıflandırmada benzer veri grupları 5 ayrı kümede toplanmıştır.

Şekil 13’ te görüleceği üzere volkanik birimlerin kırmızı piksellerde kümelendiği gözlemlenmiştir. Yapılan görüntü zenginleştirme çalışmasıyla, MTA’nın 1/500000 ölçeğinde belirtilen volkano-sedimanter birimler ile karşılaştırması yapılmıştır (Şekil 14).



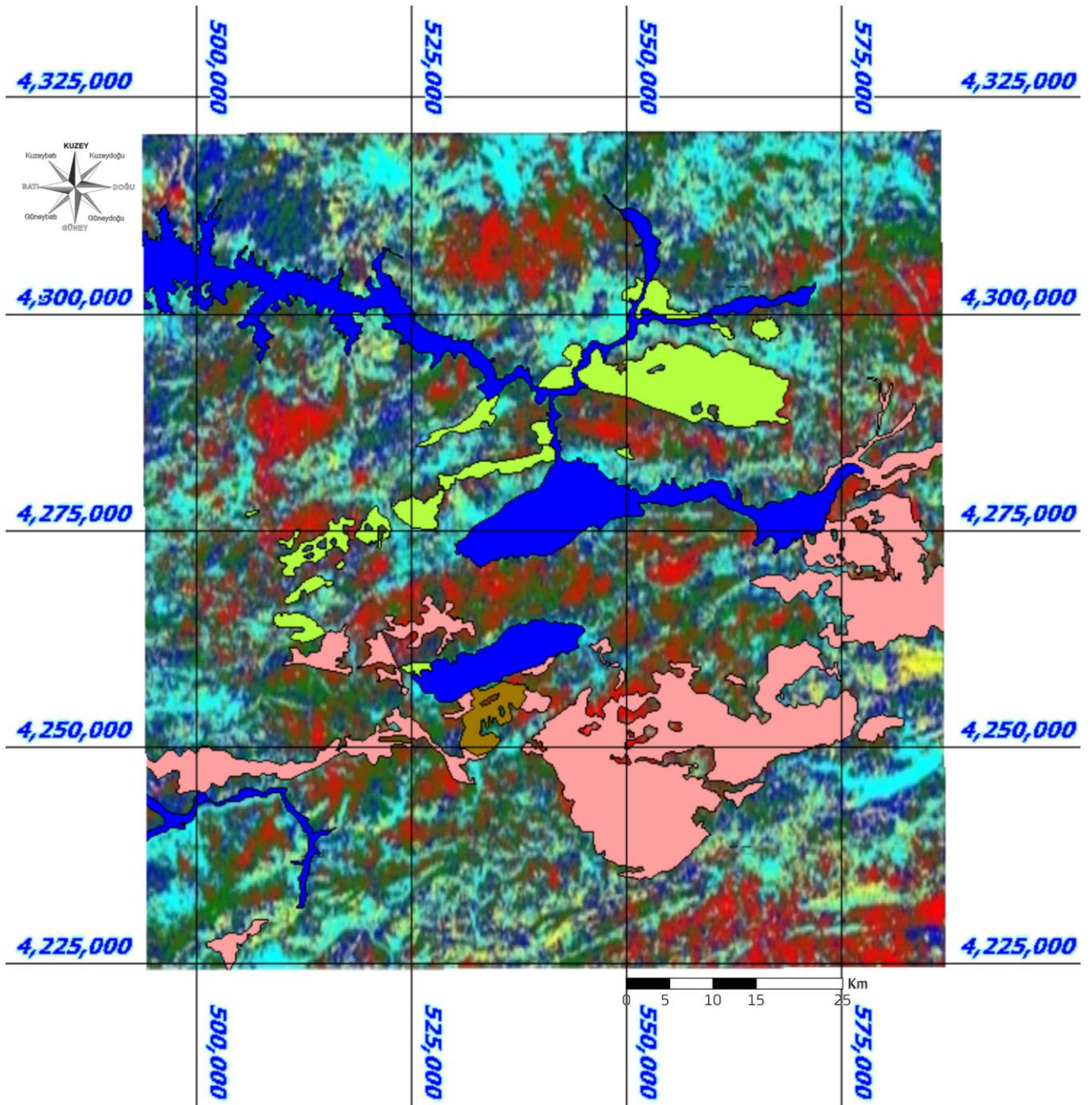
Şekil 13. 5 sınıflı yönlendirilmiş kontrollü sınıflandırma sonucu elde edilen görüntü (kırmızı renk pikseller volkanosedimanter birimlerdir).

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada Amerikan Jeolojik Araştırma Kurumu (USGS) ve Ulusal Havacılık Uzay Dairesi (NASA) tarafından 11.02.2013 tarihinde uzaya fırlatılan Landsat 8 OLI uydu görüntüleri üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Landsat serisi uyduların devamı ve en sonuncusu olan Landsat 8 OLI uydusu, geniş ve jeolojik bakımdan anlamlı spektral aralıklar sunmasıyla uzaktan algılama çalışmalarında tercih sebebi olmuştur (Zabcı 2021). Çalışma alanını içine alan uydu görüntülerinin temini USGS tarafından ulaşım açık durumda bulunan Earth Explorer internet sitesinden gerçekleştirilmiştir (URL-1). Bu bağlamda uygulama alanını kapsayan görüntüler Landsat 8 OLI uydu

görüntüleri indirildikten sonra bilgisayar destekli görüntü işleme ve analiz etme programı olan ENVI 5.2. programında işlenmiştir. Söz konusu ham uydu görüntülerine radyometrik ve atmosferik düzeltmeler yapılmıştır.

Yapılan çalışmanın saha değerlendirmesi kısmını MTA (2002, 2011) tarafından oluşturulmuş 1/100 000 ölçekli Elâzığ K42, K43, L42, L43 ile Malatya K41, L40, L41 numaralı jeolojik haritalar ve bölge ile alakalı daha önceki yapılmış jeolojik değerlendirmeler ve tespitler oluşturmaktadır. Uydu görüntüleri dışındaki raster/grid verileri Mapinfo yazılımı ile sayısallaştırılmış, ArcGIS ve Leapfrog Geo yazılımı ile de görselleştirilmiştir.



Şekil 14. MTA haritasında belirtilmiş volkanosedimanter birimler ile yaptığımız çalışmadan elde edilen görüntülerin karşılaştırılmasını gösterir harita.

Zabcı (2021), Landsat 8 OLI ve Sentinel 2AMSİ uydularına ait uzay görüntülerinin Palu ve Hazar Gölü (Elazığ) arasında kalan bölgenin jeolojik karşılaştırması amacıyla bant kombinasyonu, bant oranlaması, Minimum Gürültü Fraksiyonu (MNF) ve Temel Bileşen Analizi (PCA) işlemleri sonucunda, veri setinden bağımsız olarak bant kombinasyonu ve MNF analizlerinin daha iyi sonuç verdiğini ve açık erişimli veri kaynaklarından ise Sentinel 2A MSI uydusunun hem bant zenginliği hem de göreceli yüksek çözünürlüğü ile ön plana çıktığını belirtir. Hozatlıoğlu vd. (2024), Doğu Toroslar'ın batı kesiminde (Göksun, Afşin ve Ekinözü bölgeleri) yüzelenen jeolojik birimlerin ve içinde barındırdığı minerallerin dağılımlarını ASTER'in çeşitli sensör görüntülerine uygulanan görüntü

işleme analizleri (MNF) sayesinde litolojik mekansal dağılımları ortaya koymuşlardır.

Bu çalışma Landsat 8 OLI uydu görüntülerinin Envi 5.2 programı kullanılarak işlenip sayısal jeoloji haritaları temelinde irdelenmesine dayanır. Bu kapsamda inceleme bölgesine ait üretilen sayısal jeoloji haritasındaki volkanosedimanter kayaç birimlerinin farklı litolojilerden ayrımının en belirgin olduğu bant kompozitleri üretilene kadar çeşitli hibrit görüntü kombinasyonları denenmiştir. Elde edilen yeni görüntüler yorumlandığında, volkanosedimanter kayaçlar diğer volkanik kökenli kayaç grubuyla aynı renk piksellerde toplanmış, diğer litolojilerden ise spektral karakteri ve farklı piksel rengi özellikleriyle

ayrılanmıştır. Buna göre Landsat 8 OLI uydu görüntüleriyle volkano-sedimanter birimlerin litolojik ayırımına dair Çizelge 1'deki bant kombinasyonları oluşturulmuş ve bunların MTA jeolojik haritaları ile karşılaştırıldığında, görsel açıdan anlamlı bir niteliğe sahip oldukları saptanmıştır.

Çizelge 1. Landsat 8 OLI uydusu ile volkano-sedimanter kayaçların litolojik ayırımının yapıldığı bantlar ve özellikleri (MNF1+MNF2+MNF3) bant oranlama [12]'den alınmıştır

Kırmızı (R)	Yeşil (G)	Mavi (B)	Volkanik Birimlerin Renk Dağılımı
MNF1	MNF2	MNF3	mor pikseller
MNF2	PCA5	PCA6	yeşil ve turkuaz pikseller
MNF4	PCA5	BANT4	yeşil ve turkuaz pikseller
PCA5	MNF4	NIR	yeşil pikseller

Literatürde her ne kadar Landsat 8 OLI uydu görüntüleri ile yapılmış olan RGB bant kombinasyonları genellikle mineral ve alterasyon tespit amaçlı olsa da, bu çalışmayla denenen ve volkano-sedimanter birimlerin ayırımı için yapılmış RGB kombinasyon çalışmasının anlamlı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Benzer şekilde bu çalışma bölgesinde volkano-sedimanter kayaçları ayırt etmede en iyi metodun MNF2-PCA5-PCA6 hibrit bant imaj görüntüsünde olduğu ortaya çıkarılmıştır. Öte yandan, bu çalışmada arazi doğrulaması yapılmamış olup, MTA'nın haritası temel dayanak ve hedef bölge olarak kabul edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için destek veren Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi'ne FÜBAP-MF.20.08 nolu Yüksek Lisans tez proje desteği için teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur. Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Bu çalışma Doç.Dr. Melek URAL'ın danışmanlığında Oğuzhan TEKBAŞ tarafından 05.01.2021 tarihinde tamamlanan "Elâzığ çevresindeki geç kretase yaşlı volkanosedimanter kayaçların uydu görüntüleri yardımıyla tespit edilmesi" başlıklı ve 654780 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiş ve geliştirilmiştir.

Verilerin Kullanılabilirliği

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Metodoloji, Deneyleme, Görselleştirme, Biçimsel analiz, Analiz ve Yorumlama, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Proje yönetimi, Araştırma, Kaynaklar, Kavramsallaştırma, Analiz ve Yorumlama, Doğrulama, Yazma/inceleme ve düzenleme

Yazar 3: Kaynak sağlama, Metodoloji, Veri iyileştirme, Görselleştirme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Denetleme/danışmanlık Yazma/inceleme ve düzenleme

5. Kaynaklar

- Akgün, E., İnceöz, M., Manap, H.S., 2021. Aktif Tektonikte Uzaktan Algılama Uygulamaları: Doğu Anadolu Fay Zonu'ndan Bir Örnek. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, **36(2)**, 473-482. <https://doi.org/10.21605/cukurovaumfd.982822>
- Arda, E., 2006. Baskil (Elâzığ) Granitoid Kayaçlarına Bağlı Cevherleşmeler Çevresinde Oluşan Alterasyonların Landsat 7 TM-ETM+ ve Aster Uydu Görüntüleri Kullanarak İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, 234.
- Aydal, D., Arda, E. ve Dumanlılar, Ö., 2007. Application of the Crosta technique for alteration mapping of granitoidic rocks using ETM+ data: case study from eastern Tauride belt (SE Turkey). *International Journal of Remote Sensing*, **28 (17)**, 3895-3913. <https://doi.org/10.1080/01431160601105926>
- Dnuv, S.A., 1993. Image Interpretation in Geology, 2nd. ed. Published-by Chapman & Hall, 283.
- Hozatlıoğlu, D., Bozkaya, Ö., İnal, S. ve Kavak, K. Ş. (2024). Mapping of lithological units in the western part of the Eastern Taurides (Türkiye) using ASTER images. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **33 (3)**, 362-383. <https://doi.org/10.55730/1300-0985.1916>
- M.T.A, 2002. 1/500000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası. Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
- M.T.A, 2011. 1/100000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası. Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
- Kargı, H., 2004. Landsat TM uydu görüntülerinde bazı litoloji ayırım yöntemlerinin karşılaştırılması, *Yerbilimleri/Geosound*, **44-45**, 99-109.
- Kavak, K.Ş., 1995. Uzaktan, algılamanın temel kavranılan ve Sivas Havzası'nın GD'suna ait Landsat MS görüntülerinin arazi verileriyle denetirilmesine yönelik bir uygulama. Doktora semineri, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas, 70.
- Kavak,, K.Ş., 1998. Uzaktan algılamanın temel kavramları ve jeolojideki uygulama alanları. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, **21 (1)**, 63-74.
- Köküm, M., 2019. Landsat TM Görüntüleri Üzerinden Doğu Anadolu Fay Sistemi'nin Palu (Elâzığ)-Pütürge (Malatya) Arasındaki Bölümünün Çizgisellik Analizi.

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Dergisi, **9 (1)**, 119-127.
<https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.419865>

Zabcı, C., 2021. Çok bantlı Landsat 8-OLI ve Sentinel-2A MSI uydu görüntülerinin karşılaştırmalı jeoloji uygulaması: Örnek çalışma alanı olarak Doğu Anadolu Fayı boyunca Palu – Hazar Gölü bölgesi (Elazığ, Türkiye). *Geomatik Dergisi*, **6(3)**, 238-246.
<https://doi.org/10.29128/geomatik.776280>

İnternet Kaynakları

URL-1. https://www.nasa.gov/mission_pages/landsat/main/mission-updates.htm

The Effect of Nanofluid Coolant and Thorium-added Fuel on Burnup Dependent Isotopic Compositions in VVER-1000 Reactor

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 11.12.2023

Kabul/Accepted: 11.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

VVER-1000 Reaktöründe Nanoakışkan Soğutucu ve Toryum İlaveli Yakıtın Yanmaya Bağlı İzotopik Kompozisyonlara Etkisi

Yasin Genç¹, Sinem UZUN^{2,*}, Adem ACIR³

¹ Ministry of Interior, Disaster and Emergency Management Presidency, 06370 Ankara, Türkiye

² Erzincan Binali Yıldırım University, Faculty of Engineering and Architecture, 24002 Erzincan, Türkiye

³ Gazi University, Faculty of Technology, Department of Energy Systems Engineering, 06500 Ankara, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Recently, the use of nanofluids has gained importance in studies aimed at increasing reactor efficiency while also addressing safety concerns in nuclear technology. Various studies have investigated the effects of adding nanoparticles of different types and proportions to the coolant water on the thermal and neutronic characteristics of power reactors using conventional UO₂ fuels. Given the abundance of thorium compared to uranium, research on thorium-based fuels has become increasingly significant. In this study, the criticality and isotope changes in a VVER-1000 reactor loaded with 5% ThO₂ and 95% UO₂ by mass as fuel, and 0.1% by volume of Al₂O₃, CuO, and TiO₂ nanoparticles as the coolant, were investigated. Neutronic analysis was performed using the MCNP5 and MONTEBURNS2.0 codes. The analysis results indicated that the operational lifespan of the reactor with only water coolant and thorium-based fuel was shortened due to the presence of nanoparticles. Furthermore, it was observed that while there was no significant change in the amount of fissile ²³⁵U and fertile ²³⁸U isotopes, the consumption of fertile ²³²Th isotope in the reactor increased with the insertion of nanoparticles into the coolant.

Keywords: VVER-1000; Criticality; Isotope; Nanoparticle; Thorium-based fuel

Öz

Son zamanlarda nükleer teknolojide güvenlik faktörlerine dikkat edilerek reaktör verimliliğinin artırılmasına yönelik çalışmalarda nanoakışkanların kullanımı önem kazanmıştır. Geleneksel UO₂ yakıtlarını kullanan güç reaktörlerinde, soğutma suyuna farklı tür ve oranlarda nanopartiküller eklenerek termal ve nötronik karakteristikler üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Toryum kaynaklarının uranyum kaynaklarından çok daha fazla olduğu göz önüne alındığında toryum bazlı yakıtlara yönelik çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, yakıt olarak kütlece %5 ThO₂ ve %95 UO₂ ve soğutucu olarak hacimce %0,1 Al₂O₃, CuO ve TiO₂ nanopartikülleri yüklenen VVER-1000 reaktöründeki kritiklik ve izotop değişiklikleri araştırılmıştır. Analizlerde MCNP5 ve MONTEBURNS2.0 nötronik analiz kodları kullanılmıştır. Analiz sonucu, nanopartiküllerin etkisiyle sadece su soğutucu ve toryum bazlı yakıtın bulunduğu reaktörün çalışma süresinin kıaldığını göstermiştir. Ayrıca ²³⁵U ve ²³⁸U izotop miktarında önemli bir değişiklik olmadığı ancak nanopartiküllerin soğutucuya eklenmesiyle reaktörde tüketilen ²³²Th izotop miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: VVER-1000; Kritiklik; İzotop; Nanoparçacık; Toryum tabanlı yakıt

1. Introduction

The known reserves of uranium, the main fuel component of nuclear power plants, are limited and expensive (Dungan et al. 2017), making the search for alternatives to uranium increasingly important. The fertile element thorium cannot be used alone as fuel in nuclear power reactors (Ünak 2020). Thorium-based fuels require fissile elements such as ²³⁵U and ²³⁹Pu isotopes to sustain nuclear chain reactions. However, recent attention has been focused on thorium for reasons such as its abundance, the potential to reduce enrichment needs in the fuel cycle, and the high conversion rate of fertile ²³²Th

to fissile ²³³U in the thermal neutron spectrum (Lau et al. 2014, Mustafa et al. 2019). Thorium and its potential applications in nuclear technology were undervalued until recently, primarily due to the geographical distribution of thorium reserves. Thorium-based fuels offer promising compositions and could be utilized as thorium-based mixed oxide in many reactor cores without significant changes in reactor design (Mustafa et al. 2019, IAEA 2005).

Since the years when nuclear technology started to be used in the world, developed countries such as the USA, Germany, Canada, France, Japan and England have

conducted nuclear fuel research programs based on thorium (Humphrey and Khandaker 2018). Researchers studying the present and future of the thorium fuel cycle are evaluating the developments related to thorium and examining the pros and cons of utilizing thorium-based nuclear fuels in commercial reactors. Dwiddar et al. in their study (Dwiddar et al. 2015), they mentioned the superiority of thorium in terms of safety measures and that thorium is an alternative as a fuel, they concluded that thorium is more useful because it produces less minor actinide compared to uranium fuel. They studied the effect of thorium as a part of nuclear fuel on the neutronic parameters of the VVER-1200 first core. Two different models, namely mixed thorium uranium fuel and seed blanket fuel, were compared. According to the amount of thorium placed, the position of the thorium assemblies in the reactor core, the effective multiplication factor has been found. It has been found that the best location is the location where thorium is placed around the core. They concluded that the use of uranium-thorium fuels would be advantageous, especially for a country with a high thorium reserve. Jan Frybort emphasized in his study that thorium fuel could be an alternative to uranium fuel in nuclear power plants. He stated that in U-Th fuel, the presence of small actinides in nuclear waste will be negligible. Thorium fuel consumption in VVER-1000 reactor with the help of MCNP code based on Monte Carlo methods is investigated. Dose values of calculated actinide compositions and gamma radiation were compared with uranium fuel and radiological damages were compared for two fuels (Fryort 2014). Substantial quantities of plutonium are produced within the nuclear waste of Light Water Reactors (LWRs) and CANDU reactors. Reactor-grade plutonium, in the configuration of a mixed $\text{ThO}_2/\text{PuO}_2$ fuel, can serve as supplementary fissile material within a CANDU fuel assembly, guaranteeing sustained reactor criticality. In their studies, researchers are investigating the possibilities of utilizing the rich thorium reserves in the world in CANDU reactors. In their study for two different fuel types, they examined the change in criticality. The reactor criticality will be sufficient provided that the fuel rods can be manufactured to withstand such high levels of burnup until most of the thorium fuel is burned. They conclude that fuel generation costs and nuclear waste mass for final disposal per unit energy can be greatly reduced (Şahin et al. 2006). In the final report of the Coordinated Research Project (CRP) on "The Potential of Thorium-Based Fuel Cycles to Limit Plutonium and Reduce Long-Term Waste Toxicity" initiated by IAEA in 1995, different fuel cycle options where plutonium can be recycled with thorium for incineration were investigated, and the potential of the thorium matrix was investigated by computer simulations. A comparison among various cycles has been conducted based on specific predefined

criteria, such as the yearly decline in plutonium reserves. Research has delved into the radiotoxicity buildup and transformative capacity of thorium-based systems across current, cutting-edge, and pioneering nuclear power reactor designs (IAEA 2003). In many recent studies, the use of nanoparticles has gained importance and its effect has begun to be investigated in almost every field of science. In nuclear technology, water is commonly preferred as moderator and coolant in studies which thorium-based fuels are used as fuel however it is aimed to increase the thermal conductivity of the coolant by adding nanoparticles into the coolant and thus maximize the energy drawn from the system. In many studies, it has been tried to observe the effects of adding nanoparticle into the coolant in reactors fueled with UO_2 fuel (Ghazanfari et al. 2016, Hadad et al. 2010, Zarifi et al. 2013). However, in a reactor containing thorium fuel, the nanoparticle effect added to the coolant has not been studied yet.

This investigation focuses on conducting a neutronic analysis of the VVER-1000 reactor employing thorium-based fuel and utilizing nanofluid as a coolant. The primary objective is to assess the advantages and disadvantages associated with employing thorium in conjunction with nanofluid within this reactor system. Neutronic calculations were conducted by the help of MCNP5 code (Briesmeister 2000). As a result of neutronic calculations, effective multiplication factor and change of isotopes were obtained for thorium at varying rates and three nanofluidic coolant.

2. Materials and Methods

The born of Water-Water Energetic Reactor (WWER) or VVER (Voda-Vodyanoi Energetichesky Reaktor) type reactors originally designed and produced by Soviet Union dates back to the 1970s. VVER-440 V179 and VVER-440 V230 power reactors generating 440 MW electrical power are classified as the 1st generation reactors and have a distinctive design. All models of VVER-1000 power reactors except for Model V392, V428 and V412 are named as the 2nd generation of VVER and produces 1000 MWe power. Due to the fact that VVER-1000 Model V392, V428 and V412 have augmented control, safety and containment systems, these models are considered as 3rd generation. The latest model of VVER power reactor offering additional passive safety systems is named as VVER-1200 delivering 1200 MWe electrical output and categorized as generation 3+ reactor. Among the developed models of VVER reactor, VVER-1000 is the most preferred power reactors and today 31 units of it are operating around the world (Rosatom 2015). An image of a VVER reactor is shown in Figure 1 (Kanik et al. 2022).

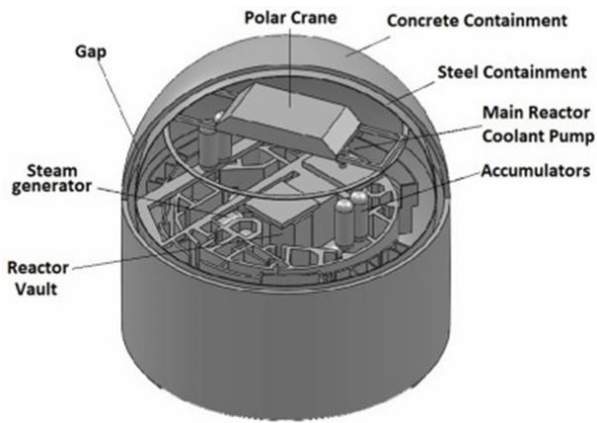


Figure 1. The design of the VVER-1000 containment

To briefly refer to the design parameters, VVER-1000 reactors contain 163 fuel assemblies in the core and 312 fuel rods per fuel assembly (Saadati et al. 2018, Nourollahi et al. 2018). The most important features that distinguish VVER-1000 reactors from the most widely used pressurized water reactors in the world are the hexagonal core structure and horizontal steam generators (Janos 2011). Other design features for the VVER-1000 reactor are shown in Table 1 (Acir et al. 2021).

Table 1. General characteristics of VVER-1000

Fuel assembly	
Lattice type	Hexagonal
Number of fuel assembly in the core	163
Pitch between the assemblies (mm)	23.6
Number of fuel rod in the fuel assembly	312
Fuel rod	
Fuel pellet outside diameter (mm)	7.57
Cladding inside diameter (mm)	7.73
Cladding outside diameter (mm)	9.1
Fuel pellet material	LEU + ThO ₂
Cladding material	%98.97 Zr, %1 Nb, %0.03 Hf
Fuel rod pitch (mm)	12.75
Guide tube	
Number of guide tubes per F. A	18
Inside diameter / Outside diameter (mm)	10.9 / 12.6

Horizontal cross section MCNP model of VVER-1000 assembly is shown Figure 2 (Uzun et al. 2022). Figure 2 represents the horizontal cross section model obtained with MCNP, and according to the figure, the yellow shown is the fuel zone, while the pink (excluding guide tube) one represents the coolant.

Using the geometric features of VVER-1000 nuclear reactor presented in Table 1, the reactor fuel assembly was modeled with MCNP5 neutronic code and neutronic calculations were performed with the help of MCNP5 and MonteBurns2.0 codes. The fuel pellet materials are fueled with homogeneously distributed fuel which is composed of 95% UO₂ (with 3.7% enrichment) and 5% ThO₂ by weight. As a base case, primary coolant is water. Then, three different nanoparticles with 0.1% volume fraction are added to the working fluid. The nanoparticles considered in this study were Al₂O₃, TiO₂ and CuO.

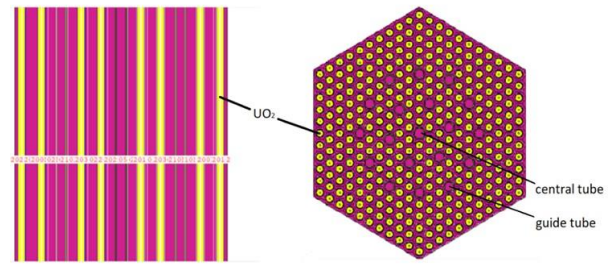


Figure 2. Horizontal cross section MCNP model of VVER-1000 assembly

3. Results and Discussions

3.1 Assessments of Criticality (k_{eff})

In order to sustain fission reactions, which are the main components of energy production in nuclear power reactors, it is essential to produce at least one or more neutron that will continue the fission. Therefore, the effective multiplication factor, or criticality value (k_{eff}), which effectively defines all possible events during the interactions of a neutron, is very important. As long as the effective multiplication factor is in critical state, and power is generated in a controlled manner with the help of control rods, water-soluble and neutron-absorbing boron in power reactors. In Figure 3, the variations of criticality values at full power according to operating time for water and three different nanofluids as working fluid are compared. As can be seen in Figure 3, the operating time of the reactor with water as working fluid is determined to be approximately 930 days. However, it is determined that the addition of nanoparticles, regardless of what kind of nanoparticles is, to water reduces the criticality and operating life time of the reactor.

With addition of Al₂O₃, TiO₂ and CuO nanoparticles to water, the operating time of the reactor which can remain critical and generate power is reduced to 870, 690 and 660 days, respectively. It was observed that the reduction in k_{eff} values is higher for the fluid containing CuO and TiO₂ nanoparticles. The main reason for this is related to the higher absorption cross section of Cu and Ti nanoparticles

when compared to the others. The fraction of hydrogen which has the highest scattering cross section in nanofluid decreases with the addition of nanoparticles into water. Thus, the total scattering cross section of water containing nanoparticles decreases but absorption cross section of nanofluid increases. As a result, the effective multiplication factor decrease, gradually (Kianpour and Ansarifard 2019).

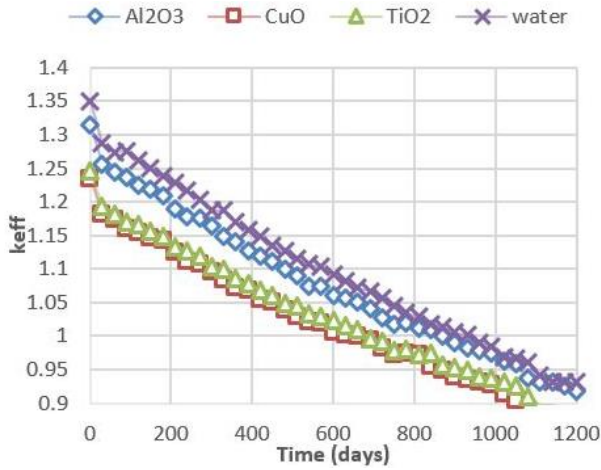
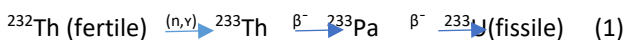


Figure 3. Criticality variations with nanoparticle coolant

3.2. Isotope Changes

The number of fission reactions or the operating time of the reactor highly depends on the amount of fissile and fertile isotopes present in the reactor fuel rods. Within the scope of this study, by using the predetermined homogeneously distributed fuel which is composed of 95% UO₂+ 5% ThO₂ by mass and coolant containing 0.1% of Al₂O₃, CuO and TiO₂ nanoparticles combination, it is aimed to determine how the amount of isotopes in the fuel assembly according to reactor operating time changes. Since ²³²Th is the fertile material and it cannot be used as a nuclear fuel by itself. However, ²³²Th isotope can be used as an alternative material instead of fertile ²³⁸U isotope.

During the operation of reactor, the fertile ²³²Th isotope capture a thermal neutron to transform into the ²³³Th fissile isotope, and then within 22.1 minutes ²³³Th decay to ²³³Pa (Protactinium-233) isotope before ²³³Pa decay into ²³³U after 27 days. The main conversion reaction of fertile ²³²Th is shown in Eq.1 (Gosen and Tulsidas 2016).



In Figure 4, the variation of ²³²Th isotope is presented for four different coolants. As can be seen in figure, it is observed that with the addition of nanoparticles to water the amount of ²³²Th isotope spent in the reactor increases over time when compared to the case that water is used

as a coolant only (Galahom 2020). It is estimated that the main reason for this case is the fact that with the addition of nanoparticles into the water, the density of nanofluidic coolant get higher and more fast neutrons are able to moderate when compared to water.

When considered operating time of reactor, it can be deduced that consumption rate of ²³²Th isotope in reactor cooled with water, water containing Al₂O₃, TiO₂ and CuO is approximately 1.23, 1.32, 1.37 and 1.36 g/d, respectively.

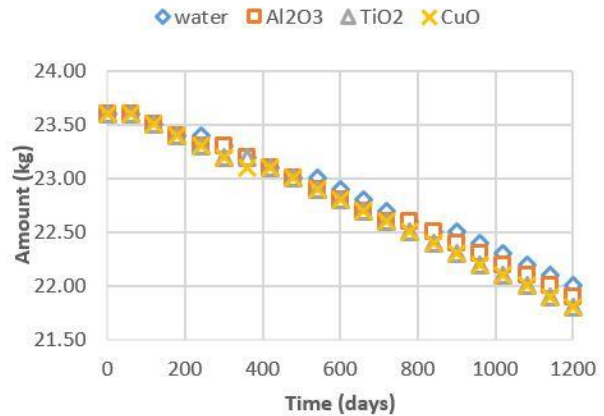


Figure 4. Variation of the ²³²Th isotope

Figure 5 shows the formation of ²³³Pa isotope. The ²³³Pa isotope, which was initially absent in the reactor core, is produced upon capture of ²³²Th isotope and exists in small amounts at the end of time of the reactor for water and nanofluidic coolant vary, during the operating time of the operating cycle of the reactor. Although operating reactor with water and water containing nanoparticles Al₂O₃, TiO₂ and CuO as coolant, respectively 55.35, 58.80, 56.70 and 55.30 g of ²³³Pa was formed in the reactor.

Figure 6 represents the generation of fissile isotope ²³³U according to operating time of the reactor. Accordingly, ²³³U does not exist in the reactor core at the beginning. However, as a result of ²³³Pa decaying to ²³³U in the reactor, approximately 563 g of ²³³U was formed in the reactor for the case that only water is used as coolant during the 960 days of operating time. Similarly, for Al₂O₃, TiO₂ and CuO nanofluidic coolants, approximately 596, 541 and 524 g of ²³³U is produced, respectively. It is observed that with the effect of Al₂O₃ nanoparticles added to the coolant, ²³³U generation increased a little bit. On the other hand, with the insertion of TiO₂ and CuO nanoparticles whose absorption cross section are much higher than Al₂O₃ into the water, operating time of reactor decreases significantly. Consequently, the amount of ²³³U formed in the reactor reduces when compared to the case water is used as coolant.

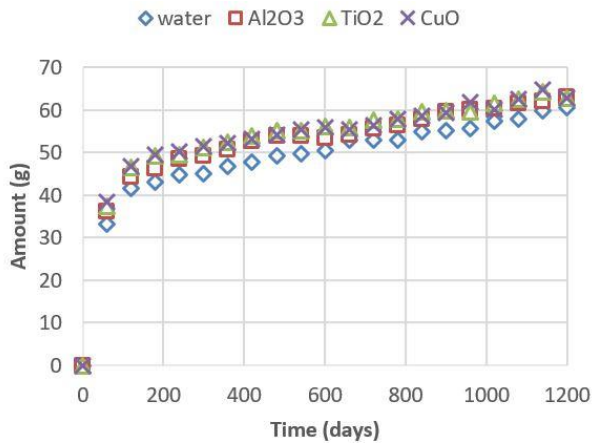


Figure 5. Variation of the ²³³Pa isotope

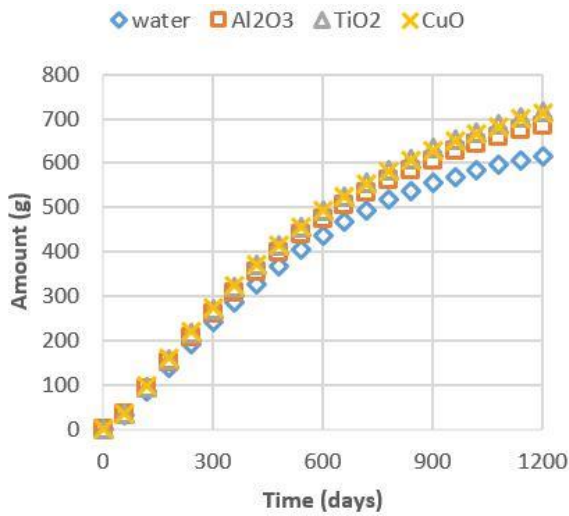


Figure 6. Variation of the ²³³U isotope

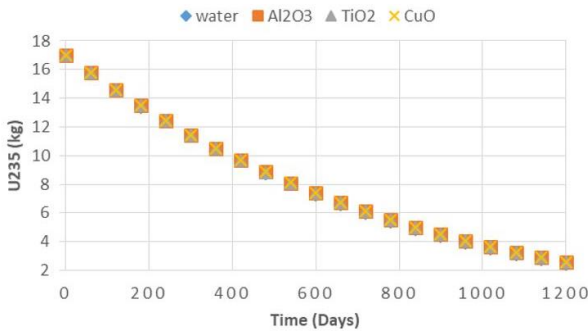


Figure 7. Variation of the ²³⁵U isotope

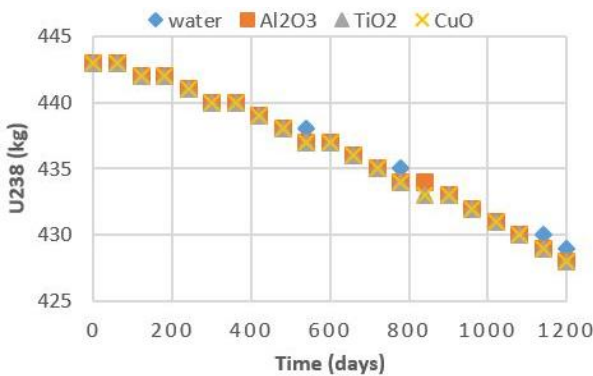


Figure 8. Variation of the ²³⁸U isotope

The change of fissile isotope ²³⁵U, which is the main fuel material of the reactor, during the 1200 day operating period is shown in Figure 7. As can be seen in Figure 7, the amount of ²³⁵U isotope producing energy by fission decrease over time and no significant change has been observed with the utilization of nanofluidic coolant. In Figure 8, the change of ²³⁸U, the main fertile material in the reactor, is presented. As can be seen from the figure, all investigated cases have shown similar tendencies in the consumption of ²³⁸U and it is no noticeable change in the amount of ²³⁸U during the operating time of the reactor for all cases.

In nuclear reactors, the ²³⁸U isotope can turn into ²³⁹Pu by capturing neutrons as a result of burnup. This process plays an important role in the fuel cycle of nuclear reactors, and ²³⁹Pu is considered a fission material usable in nuclear energy production. The change of ²³⁹Pu isotope is shown in Figure 9.

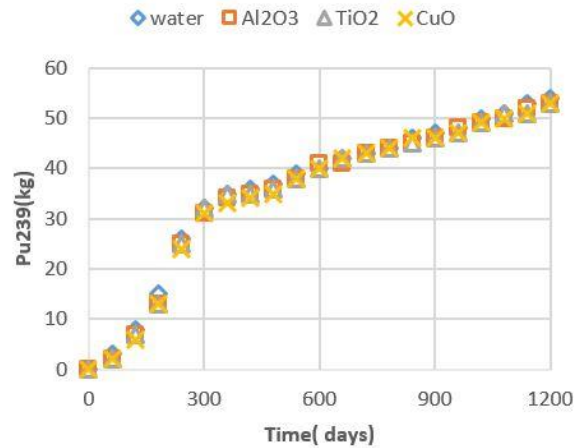


Figure 9. Variation of the ²³⁹Pu isotope

4. Conclusions

In this study, criticality and burnup calculations have been performed for a reactor fueled with 5% ThO₂ and 95% UO₂ by mass as fuel and 0.1% by volume Al₂O₃, CuO and TiO₂ nanoparticles as the coolant. For each case, the effective multiplication factor value and the changes of the isotopes in the fuel composition according to the operating time were calculated and the results obtained were compared between each other in order to reveal their potential benefits or drawbacks.

- Since it reduces the criticality value less than other nanoparticles, the use of Al₂O₃ nanoparticle in the coolant gave more appropriate results.
- The criticality value decreased to approximately 0.97 for Al₂O₃ at the end of 930 days, this value is approximately 1 for water.

- It is observed that consumption of thorium isotope could be increased although the operating time of the reactor decreases due to the effect of nanoparticles adding into coolant.
- According to the results, it was concluded that ThO₂ added fuel and coolant containing nanoparticles decreases operating time of reactor, however it can be beneficial to use this fuel-coolant combination in terms of neutronic point of view.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, investigation, methodology and software, visualization and writing – original draft,

Author-2: Conceptualization, investigation, methodology and software, supervision and writing – review and editing,

Author-3: Supervision and writing – review and editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability Statement

The authors declare that the main data supporting the findings of this work are available within the article.

5. Kaynaklar / References

- Galahom, A., 2020. Investigate the possibility of burning weapon-grade plutonium using a concentric rods BS assembly of VVER-1200. *Annals of Nuclear Energy*, **148**, 107758. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107758>
- Acir, A., Uzun, S., Genç, Y., Asal, Ş., 2021. Thermal Analysis of the VVER-1000 Reactor with Thorium Fuel And Coolant Containing Al₂O₃, CuO, and TiO₂ Nanoparticles. *Heat Transfer Research*, **52(4)**, 79-93. <https://doi.org/10.1615/HeatTransRes.2021037215>
- Briesmeister J.F. Ed., 2020. MCNP: A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Report No. LA-13709M, Los Alamos National Laboratory, Washington, D.C., USA.
- Dungan, K., Butler, G., Livens, F.R., Warren, L.M., 2017. Uranium from seawater – Infinite resource or improbable aspiration, *Progress in Nuclear Energy*, **99**, 81-85. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2017.04.016>
- Dwiddar, M. S., Badawi, A. A., Abou-Gabal, H. H., and El-Osery, I. A., 2015. Investigation of different scenarios of thorium-uranium fuel distribution in the VVER-1200 first core. *Annals of Nuclear Energy*, **85**, 605–612. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2015.06.015>
- Fryort, J., 2014. Comparison of the radiological hazard of thorium and uranium spent fuels from VVER-1000 reactor. *Radiat. Phys. Chem.*, **104**, 408–413. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.05.038>
- Ghazanfari, V., Talebi, M., Khorsandi, J., Abdolahi, R., 2016. Effects of water based Al₂O₃, TiO₂, and CuO nanofluids as the coolant on solid and annular fuels for a typical VVER-1000 core. *Progress in Nuclear Energy*, **91**, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.05.007>
- Hadad, K., Hajizadeh, A., Jafarpour, K., Ganapol, B. D., 2010. Neutronic study of nanofluids application to VVER-1000. *Annals of Nuclear Energy*, **37**, 11, 1447–1455. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2010.06.020>
- Humphrey, U. E., Khandaker, M. U., 2018. Viability of thorium-based nuclear fuel cycle for the next generation nuclear reactor: Issues and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, **97**, 259–275. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.019>
- IAEA, 2003. Configuration management in nuclear power plants. IAEA, January.
- IAEA, 2005. Thorium fuel cycle-potential benefits and challenges. IAEATECDOC-1450.
- Janos, T., 2011. Long-Term Operation of VVER Power Plants. Nucl. Power -Deployment, *Nuclear Power-Deployment, Operation and Sustainability*.
- Kanik, M.E., Noori-kalkhoran, O., Fernández-Cosials, K., Gei M., 2022. Full scope 3D analysis of a VVER-1000 containment pressurization during a LB-LOCA by employing AutoCAD and GOTHIC code. *Progress in Nuclear Energy*, **152**, 104376. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104376>
- Kianpour, R., Ansarifar, G. R., 2019. Assessment of the nanofluid effects on the thermal reactivity feedback coefficients in the VVER-1000 nuclear reactor with nano-fluid as a coolant using thermal hydraulic and neutronics analysis, *Annals of Nuclear Energy*, **133**, 623–636. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2019.07.002>
- Ünak, T., 2020. What IS the potential use of thorium in the future energy production technology. *Progress in Nuclear Energy*, **37**, 1–4, 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0149-1970\(00\)00038-X](https://doi.org/10.1016/S0149-1970(00)00038-X)
- Lau, C. W., Nylén, H., Insulander, B. K., and Sandberg, U., 2014. Feasibility study of 1/3 thorium-plutonium mixed oxide core. *Science and Technology of Nuclear Installations*. Install., 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/709415>
- Mustafa, S. S., Amin, E. A., 2019. Feasibility Study of Thorium - Plutonium Mixed Oxide Assembly In Light Water Reactors, *Sci. Rep.*, **9**, 1630. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52560-4>

- Nourollahi, R., Esteki, M. H., Jahanfarnia, G., 2018. Neutronic analysis of a VVER-1000 reactor with nanofluid as coolant through zeroth order average current nodal expansion method. *Progress in Nuclear Energy*, **116**, August, 46–61.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.03.016>
- ROSATOM, 2015. The VVER today. State At. Energy Corp. ROSATOM, p. 50, [Online].
- Saadati, H., Hadad, K., and Rabiee, A., 2018. Safety margin and fuel cycle period enhancements of VVER-1000 nuclear reactor using water/silver nanofluid. *Nuclear Engineering and Technology*, **50**, 5, 639–647.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2018.01.015>
- Şahin, S., Yildiz, K., Şahin, H. M., Acir, A., 2006. Investigation of CANDU reactors as a thorium burner. *Energy Conversion and Management*, **47**, 13–14, 1661–1675.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.10.013>
- Uzun, S., Genç, Y., Acir, A., 2022. Investigation of hybrid nanofluids effects on heat transfer characteristics in VVER-1000 nuclear reactor. *Progress of Nuclear Energy*, **154**, 104489.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104489>
- Van Gosen, B. S., Tulsidas, H., 2016. Thorium as a nuclear fuel. Elsevier Ltd. Editor(s): Ian Hore-Lacy, Uranium for Nuclear Power, Woodhead Publishing, 253-296.
- Zarifi, E., Jahanfarnia, G., Veysi, F., 2013. Neutronic simulation of water-based nanofluids as a coolant in VVER-1000 reactor. *Progress in Nuclear Energy*, **65**, 32–41.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.01.004>

Ekleme İmalat Yöntemi ile Üretilmiş PLA Levhaların Bağlantı Dayanımları: İndüksiyonla Isıtma ve Yapıştırıcı Teknolojilerinin Karşılaştırılması


*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 19.04.2024

Kabul/Accepted: 10.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Joint Strength of PLA Sheets Produced by Additive Manufacturing: Comparison of Induction Heating and Adhesive Technologies

Mustafa ACAROĞLU , Özkan ÖZ* , Fatih Huzeyfe ÖZTÜRK 

Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Bölümü, Karabük, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada indüksiyonlu ısıtma ve endüstriyel yapıştırıcı kullanılarak hazırlanan termoplastik malzemeli bağlantıların dayanımları deneysel olarak belirlenmiştir. Bağlantılarda kullanılan Polilaktik Asit (PLA) levhalar 3B yazıcı kullanılarak üretilmiş ve yapıştırma ve indüksiyonlu ısıtma yöntemleri ile birleştirilmiştir. İndüksiyonlu ısıtma prosesinde, bindirme bölgesine farklı geometrilerde (tel ve levha) iletken malzeme yerleştirilmiştir. Yapıştırıcı ile birleştirme yönteminde bindirme yüzeylerinde siyanoakrilat endüstriyel yapıştırıcı kullanılmıştır. Her iki yöntem ile hazırlanan bağlantıların dayanımlarını belirlemek için çekme testleri uygulanmıştır. İndüksiyonlu ısıtma prosesinde iletken malzeme olarak levha, 3 tel ve 5 tel kullanılması durumunda bağlantı hasar yükleri sırasıyla, 1003 N, 1393 N ve 2057 N olarak ölçülmüştür. Yapıştırıcı bağlantıda hasar yükü 2378 N'a ulaşmıştır. Deneysel sonuçlar, indüksiyonlu ısıtma yönteminde bindirme bölgesinin tamamında levha yerine farklı sayılarda tel kullanımının daha uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca, indüksiyonlu ısıtmada 5 tel ile ulaşılan bağlantı dayanım değerinin, yapıştırıcı kullanılarak hazırlanan bağlantı dayanım değerine yakın olması, bu yöntemin yapıştırıcı bağlantılara önemli bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Basit bindirmeli bağlantı; Bağlantı dayanımı; İndüksiyonlu ısıtma; Ekleme imalat.

Abstract

In this study, the strengths of thermoplastic joints prepared using induction heating and industrial adhesive were experimentally determined. The Polylactic acid (PLA) sheets used in the joints were produced with a 3D printer and joined using adhesive and induction heating. In the induction heating process, the susceptor with different geometries (wire and sheet) was placed in the overlap region. In the adhesive bonding method, cyanoacrylate industrial adhesive was used on the overlap surfaces. Tensile tests were performed to determine the strength of the joints prepared by both methods. In the case of using a sheet, 3 wires and 5 wires as susceptor in the induction heating process, the joint failure loads were obtained as 1003 N, 1393 N and 2057 N, respectively. In the case of adhesive joint, the failure load reached 2378 N. The experimental results showed that it is more appropriate to use different numbers of wires instead of plates in the entire overlap zone in the induction heating method. In addition, the fact that the joint strength value achieved with 5 wires in induction heating is close to the joint strength value prepared using adhesive showed that this method could be an important alternative to adhesively bonded joints.

Keywords: Single lap joint; Joint strength; Induction heating; Additive manufacturing.

1. Giriş

Geleneksel birleştirme yöntemleri (perçinleme, kaynak, cıvata ve yapıştırma) endüstriyel ölçekte, polimer kompozitler, metal ve plastik ana malzeme gruplarında bağlantıların oluşturulması amacıyla günümüzde tercih edilmektedir. Avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurularak seçimi yapılan geleneksel birleştirme yöntemleri temel değişkenleri belli olan kendine özgü hesap yöntemleri bulunan güvenilir yöntemler olarak farklı alanlarda kullanılmaya ve araştırılmaya devam edilmektedir. Bu birleştirme yöntemlerinden yapıştırma,

farklı kimyasal kompozisyonlara sahip yapıştırıcıların ana malzeme gruplarına uygulanabilir olması ve diğer birleştirme yöntemleri ile kullanılabilmesi nedeniyle uygulamalarda önemli avantajlar sağlamaktadır. Özellikle, yapıştırıcı kimyasının değiştirilmesi ile farklı ortam koşullarına dayanıklı ürün çeşitliliğindeki artış, yapıştırıcı bağlantılara olan ilgiyi ve araştırmaları güncel tutmaktadır. Yapıştırıcı ile birleştirmede cıvata ve perçinleme yöntemlerinde delme işlemine bağlı ortaya çıkan gerilme yoğunluklu bölgeler meydana gelmez. Ayrıca, delme işlemi sonrası fiber yapısının bozulması,

bağlantının ağırlığının artması, kapsamlı işçilik ve zaman gereksinimleri gibi dezavantajlar ortadan kaldırılır. Ancak, yapıştırmanın gerçekleşeceği bağlantı yüzeylerinde ön hazırlık (temizleme ve pürüzlendirme) yapılmasının gerekliliği, farklı sabitleme kalıplarına ihtiyaç olması ve kullanılan yapıştırıcıların uzun kürleme süreleri bu yöntemin zorlukları olarak sıralanabilir (Ahmed vd., 2006; Rudnev vd., 2002). Bununla birlikte, yapıştırıcıların kürleme süresini kısaltabilecek hibrit yöntemler üzerinde çalışmalar artmakta ve yapıştırıcıların indüksiyonlu ısıtma ile hibrit kullanımı araştırılmaktadır. İndüksiyonlu ısıtma ile polimer esaslı malzemelerin birleştirilmesi, verimlilik, hız ve bölgesel enerji girişi açısından çeşitli avantajlar sunmaktadır. İndüksiyonla ısıtma, polimer matrisini veya yapıştırıcı içerisine gömülü ferromanyetik parçacıkların hızlı bir şekilde ısınmasını sağlayarak diğer ilgili alt katmanlar üzerindeki etkiyi en aza indiren temas gerektirmeyen yöntemdir (Liu vd., 2017). Bu yöntemde bindirme hattına yakın bölgeyi yerel olarak ve hızlı ısıtmak mümkündür (Baker vd., 1984; Mahdi vd., 2003; Schubbe ve Mall, 1999; Tsamasphyros vd., 2007; Yarlagadda vd., 2002)., Takviyeli yapıştırıcıları ısıtarak ve ısıyı yapıştırıcı katmana aktararak macun formundaki yapıştırıcıları kürlemek amacıyla indüksiyonla ısıtmanın avantajlarından faydalanılmaktadır (Cebrián vd., 2014).

Polimer malzemelerin birleştirilmesi için indüksiyonlu ısıtmanın bağlantıda tekil kullanımı veya yapıştırıcı ile hibrit kullanılması, yapıştırıcının tekil olarak kullanıldığı durumlar veya ısıtma prensibine dayalı diğer birleştirme yöntemleri ile karşılaştırıldığında önemli avantajlar sunmaktadır. Direnç, kızılötesi veya konveksiyon gibi diğer yaygın yöntemler, ısıyı malzemenin yüzeyine uygulamakta ve istenen sıcaklığa ulaşmak için uzun süre gerektirmektedir ve bu süreçte yüzeyler aşırı ısınmaktadır (Jackowski vd., 2014). İndüksiyonlu ısıtmada birleştirilecek bölgede fiziksel temasa ihtiyaç yoktur. Bölgesel ısıtma parçada ısıdan etkilenen bölgelerin azalmasına yardımcı olur. Isıtmanın hızlı gerçekleşmesi, imalat süresini ve enerji sarfiyatını düşürür. Ancak, bağlantı dayanımını etkileyebilecek değişken sayısının (frekans, güç, basınç, ısıtma süresi, bobin geometrisi, malzeme özellikleri vb.) fazla olması nedeniyle, deneysel yaklaşıma dayalı ampirik çalışmalara ihtiyaç fazladır. Bununla birlikte, değişkenlerin etkilerinin belirlenmesi durumunda prosesin uygulama tekrarı kolaydır. Ek olarak, işlem sonrası temizleme işlemi diğer geleneksel yöntemlere göre nispeten daha kolaydır. Düşük zaman aralıklarında lokal ısıtma avantajı sağlayan bu yöntemin bağlantılarda kullanılabilirliğinin araştırılması ve değişkenlerin dayanıma olan etkilerinin tespit edilmesine

odaklanan deneysel çalışmalar, bu yöntemin güvenilirliğini ve kullanım alanlarının yaygınlaşmasına önemli katkılar sağlamaktadır.

(Jackowski vd., 2014), indüksiyon birleştirme tekniği ile hazırlanan karbon fiber takviyeli polifenilen sülfid bağlantılarda frekans, malzeme oryantasyonu ve bobin tasarımının etkisini incelemişlerdir. Bindirmeli bağlantı arayüzeyinde 300 °C'yi aşmayan sıcaklığa optimum şekilde ulaşmayı hedeflemişlerdir. Yoğunlaştırıcı iki taraflı dikey döngü tarzı bobinin, yüksek elektrik verimliliği ile bağlantının termal homojenliğine hızlı şekilde ulaşmak için en iyi performansa sahip olduğunu belirtmişlerdir.

(Al-Obaidi vd., 2021), bazalt elyaf takviyeli polimer kompozitleri birleştirmek için indüksiyonlu ısıtma, somun, civata ve iki parçalı içi boş perçinleme kullanmışlardır. İndüksiyonlu bağlantılarda iki parçalı içi boş perçinlemeli bağlantıya göre daha yüksek bağlantı dayanımı elde etmişlerdir. Ayrıca, indüksiyonlu ısıtma sürecinde bağlantıda kompozit liflerin hasar görmediğini belirtmişlerdir.

(Rudolf vd., 2000), katmanlarda akım geçerken karbon fiberlerdeki joule kayıplarına dayanan indüksiyon ısıtma mekanizmasını incelemişlerdir. İş parçasının düzlemindeki ısıdan etkilenen alanın bobinin görüntüsünü yansıttığı bulmuşlardır. Bobin oryantasyonunun ısıtma hızını etkilemediğini ve kompozit katmanı istenen sıcaklığa ulaşmak için geçen sürenin artan frekansla dört kat azaldığını belirtmişlerdir.

(Severijns vd., 2017), çalışmalarında cam fiber destekli levhaların birleştirilmesinde kullandıkları demir parçacıkları ile karıştırılmış macun tipi epoksi yapıştırıcıyı indüksiyonlu ısıtma ile kürlemişlerdir. Deneysel çalışma sonuçları indüksiyon ile kürlenen yapıştırıcının fırın ortamında kürlenen yapıştırıcıya göre bağlantı dayanımını %6 oranında arttırdığını belirtmişlerdir.

(Ciardiello, 2021), basit bindirme geometrisine sahip çekme testi ile hasara uğratılmış polipropilen levha ve demir oksit parçacıklarıyla modifiye edilmiş yapıştırıcı ile hazırlanan bağlantıların tekrar birleştirilerek onarılması durumunda dayanım değerlerindeki değişimi araştırmışlardır. Hasarlı numunelerin birleştirilerek onarılmasında yapısında demir oksit parçacıkları bulunan yapıştırıcının indüksiyonlu ısıtma ile tekrar eritilmesi sağlanmıştır. Yapıştırıcı erime noktasına ulaştığında, bağlantıların üzerine yerleştirilen ağırlık ile basınç uygulanarak onarım işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlar indüksiyonlu ısıtma ile bağlantıların onarımının mümkün olduğunu göstermiştir. Tekrar birleştirilen

bağlantı dayanımlarının ilk kez üretildiği durumdaki bağlantı dayanım değerlerine %85'lik bir oranda yaklaştığı belirlenmiştir.

(Vattathurvalappil ve Haq, 2019), çalışmalarında cam fiber levhaları ferromanyetik nanopartiküller ile güçlendirilmiş Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS) termoplastik yapıştırıcı ile birleştirmişlerdir. Bağlantıların hazırlanmasında geleneksel ısı işlem fırını ile indüksiyonlu ısıtma sistemleri kullanılmıştır. Ön ısıtma işlemi uygulanan levhalar ile indüksiyonla birleştirme işleminin, ısı işlem fırınında hazırlanan bağlantılara göre %15 daha yüksek pik yük değerlerine ulaştıklarını belirtmişlerdir. Termoplastik yapıştırıcıların sunduğu faydalardan tam anlamıyla yararlanmak için, indüksiyonla ısıtma işlemi parametrelerinin optimize edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

(Saborowski vd., 2021), EN AW-6082 alüminyum alaşımını termal sprey ile kaplayarak cam elyaf takviyeli poliamid 6 veya polipropilenden oluşan bindirmeli bağlantı numuneleri üretmişlerdir. Bağlantıları ısıtma süresi açısından incelemişlerdir. Sonuçlar, kaplama sayesinde birleştirme işlemi için önemli ölçüde zaman tasarrufu ve güçlü yapışma elde edildiğini göstermiştir. Isıtma deneyleri, kaplama kalınlığının ısıtma hızı üzerinde belirgin bir etkisinin olduğunu ortaya koymuştur. Kalın kaplamanın, ince kaplamaya kıyasla elektromanyetik enerjinin daha fazla emilmesini sağladığı için daha yüksek ısıtma hızlarına yol açtığını ve ayrıca, bobin mesafesinin arttırılmasının ısıtma hızını büyük ölçüde düşürdüğünü belirtmişlerdir.



Şekil 1. ONX indüksiyon makinası.

Yapılan çalışmalar, indüksiyonla ısıtmanın hızlı ve bölgesel enerji girişini sağlaması, ferromanyetik partiküllerin verimli şekilde ısıtılması ve polimer-metal hibrit yapıların birleştirilebilmesi gibi avantajlarından dolayı geleneksel birleştirme yöntemlerine önemli bir alternatif veya

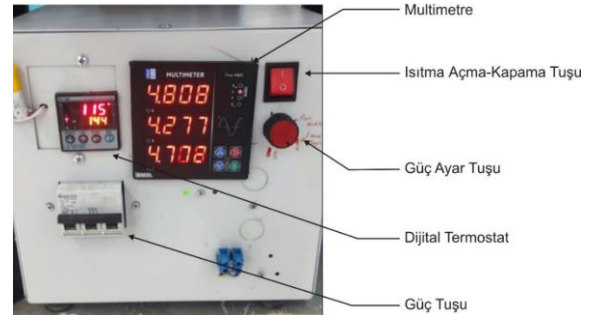
yardımcı yöntem olabileceğini göstermektedir. Bu çalışmada, indüksiyon ısıtma yöntemi kullanılarak 3B yazıcı ile hazırlanmış PLA levhalar, iletken tel ve levha kullanılarak birleştirilmiştir. Çalışmayı literatürdeki benzer çalışmalardan ayıran en önemli özelliği parçacık ve metal ağ formunda iletken tercih edilmemesi ve iletkenlerin yapıştırıcı ile beraber kullanılmamasıdır. PLA levhaların birleştirilmesinde basit bindirmeli bağlantı geometrisi tercih edilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan bağlantı dayanım değerleri yapıştırmalı bağlantı dayanım değerleri ile karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. İndüksiyon Makinesi Hazırlık Aşaması

İndüksiyonlu birleştirme yönteminde ONX İndüksiyon Makinaları (Türkiye) tarafından üretilen, 30 kHz frekans ve 50 kW güç üretebilen indüksiyon makinası kullanılmıştır. Şekil 1'de firmanın üretimini yaptığı cihaz gösterilmektedir.

Firmanın metallerin ısıl işleminde kullanılmak amacıyla üretimini yaptığı indüksiyon makinasına deneysel çalışma parametrelerinin kontrolünü sağlayacak şekilde Volt(V), Amper(I) ve Frekans(F) değerlerini ölçmek için akım trafoları, multimetre ve dijital termostat eklenmiştir (Şekil 2).

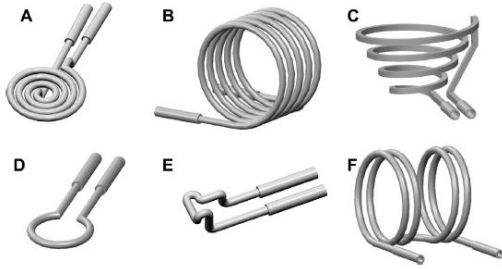


Şekil 2. ONX indüksiyon makinasına yapılan eklentiler.

Takılan multimetrenin akım değerlerine ulaşılabilmesi için çalışmada kullanılan akım trafoları sistemin ana girişine bağlanılarak R-S-T fazlarına ayrı bir şekilde bağlanmıştır. R fazı sıfır fazlı, S fazı 120°geri fazlı ve T fazı 120°ileri fazlı olması anlamına gelmektedir. Cihaza bağlanan akım trafolarının bağlantı uçları K1-L1 olacak şekilde multimetrede bulunan bağlantı noktasına bağlanmıştır. İndüksiyonla ısıtma işlemi sırasında numune üzerindeki sıcaklığı kontrol edebilmek ve ısıtma işlemini istenilen sıcaklık değerlerine ulaştıktan sonra durdurma işlemini yapabilecek röle ve SSR Çıkışlı Dijital Termostat (DT-48EM) kullanılmıştır.

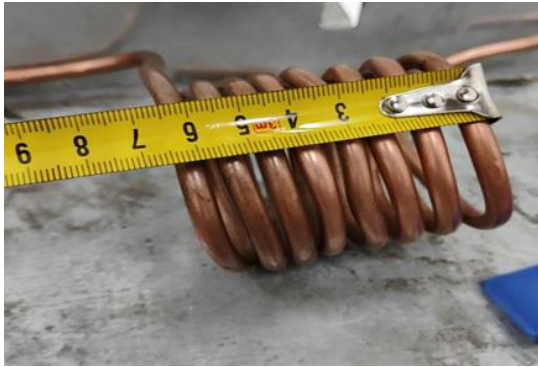
İndüksiyon ısıtma sistemi bobin, soğutma sistemi ve güç kaynağından oluşmaktadır. Bobin tasarımı verimli bir

İndüksiyonlu ısıtmanın gerçekleştirilmesi için gerekli en önemli faktörlerden biridir. Şekil 3'te farklı uygulamalar için indüksiyonlu ısıtma sisteminde kullanılan bobin geometrileri gösterilmiştir.



Şekil 3. Bobin geometrileri a) Yassı tabanlı bobin, b) Çok sarımlı helezon bobin, c) Konik bobin, d) Tek sarımlı bobin, e) İş parçasına adapte edilmiş düzensiz geometrili bobin, f) Çift sarımlı helezon bobin (Bayerl vd., 2014).

Şekil 3.b'de gösterilen çok sarımlı helezon bobin indüksiyonla ısıtma uygulamalarında en çok tercih edilen bobin tasarımıdır (Rapoport ve Pleshivtseva, 2006). Bobin malzemesi olarak ısıtmanın maksimum verimlilikte yapılabilmesi için bakır sıklıkla tercih edilmektedir. Bu çalışmada indüksiyonlu ısıtma ile yapılacak birleştirme işlemlerinde bağlantı bindirme alanını içine alacak şekilde sekiz sarımlı helezon bakır bobin hazırlanmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Helezon sarmal bakır bobin.

Şekil 4'te gösterilen helezon bobin için, 2,5 metre uzunluğunda, 0,8mm cidar kalınlığında ve 6,42 mm çapında bakır boru kullanılmıştır. Bakır boru, 5 cm çapında sarılarak 6,5 cm uzunluğunda olacak şekilde helezon bobin hazırlanmıştır. Düşük bağlantı hazırlama süreleri göz önüne alınarak indüksiyon makinasına bağlı bakır bobinin soğutulması, su yerine kompresörden elde edilen hava ile gerçekleştirilmiştir.

2.2. PLA Levhaların Üretilmesi

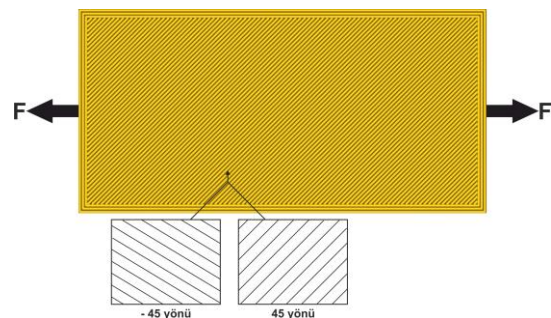
Bağlantılarda kullanılan PLA levhaların hazırlanmasında geri dönüştürülebilir özelliği olan FlashForge (Çin) firmasına ait 1.75 mm çapa sahip PLA filament tercih

edilmiştir. Kullanılan PLA filamentinin erime sıcaklığı 190–220°C aralığındadır (Öz ve Öztürk, 2023a). Levhaların yazdırılmasında Şekil 5'te gösterilen kartezyen tipi CCH X30 3B yazıcı kullanılmıştır. 3B yazdırma süreci, yazdırılacak parçanın bilgisayar destekli tasarım modelinin hazırlanması, hazırlanan model kullanılarak stereolitografi (STL) dosyasının oluşturulması, tercih edilen dilimleme programı ile yazdırma parametrelerini içeren "G" kodlarının tanımlanarak yazıcıya aktarılması aşamalarını içermektedir (Öz vd., 2023; Sürmen ve Güven, 2024; Yavuz ve Yildirim, 2023).



Şekil 5. CCH X30 3B Yazıcı.

Bağlantılarda kullanılacak levhalar, bilgisayar destekli tasarım programında (Solidworks) 3B olarak çizilmiş ve 3B tasarım dosyası dilimleme programında açılarak, oluşturulan G-kod dosyaları 3B yazıcıya aktarılmıştır. Bu çalışmada dilimleme programı olarak CURA tercih edilmiş ve PLA için dilimleme programı tarafından önerilen ve seçilen yazdırma parametreleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Literatürde en yaygın kullanılan ve dilimleme programları tarafından önerilen yazdırma açıları 45°/-45° (çapraz) ve 0°/90° (kafes) olarak sıralanabilir (Gopi Mohan vd., 2021). Parçaların yazdırılmasında, dilimleme programı tarafından önerilen ve yaygın olarak tercih edilen 45°/-45° (çapraz) yazdırma açısı kullanılmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Levhanın yazdırma yönü.

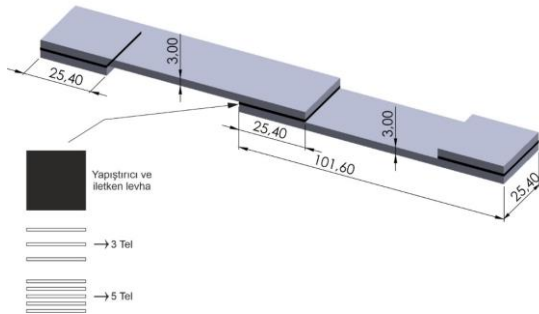
Bununla birlikte, katman kalınlığı, optimum değer olarak belirtilen 0.2 mm seçilmiştir (Demir ve Yüksel, 2022). Ayrıca, indüksiyon ve yapıştırıcı bağlantılarda kullanılan PLA levhalara, yazdırma işleminden sonra, herhangi bir yüzey hazırlama işlemi uygulanmamıştır.

Çizelge 1. Yazdırma Parametreleri (Öz ve Öztürk, 2023b).

Parametre	Değer
Yazdırma hızı (mm/s)	60
Katman kalınlığı (mm)	0.2
Yazdırma sıcaklığı (°C)	200
Tabla sıcaklığı (°C)	60
Nozul çapı (mm)	0.4
Yazdırma deseni	Çizgiler
Doluluk oranı (%)	100

2.3. Bağlantıların Hazırlanması

Yazdırılan levhaların birleştirilmesinde ASTM D3163-01 standardı kullanılmıştır. Şekil 7, bağlantı geometrisi ve dört farklı bağlantı konfigürasyonunu göstermektedir.



Şekil 7. Bağlantı geometrisi (Ölçüler mm cinsinden).

Bindirme bölgesinde yapıştırıcı, iletken levha, 3 ve 5 iletken tel ayrı ayrı kullanılmıştır. İletken tel için 1,20 mm çapa sahip siyah tavlı tel (SAE 1006 çeliği) kullanılmıştır. İletken levha olarak 1 mm kalınlığında DKP sac malzeme (S235 çeliği) tercih edilmiştir. Bununla birlikte, bağlantıda polimerin ergime sıcaklığına çıkartılması amacıyla metalik ağ, grafitik karbon fiberler veya ferromanyetik malzemeler farklı geometrielerde kullanılabilir (Şekil 8) (Zimmerer vd., 2019).



Şekil 8. İletken malzeme geometrileri (Zimmerer vd., 2019).

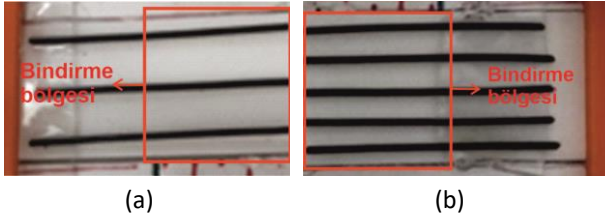
Çizelge 2'de üretilen bağlantıların kısaltmalarına yer verilmiştir. Çizelge 2'de 3T, 5T ve L kısaltmaları sırasıyla, 3 tel, 5 tel ve levha kullanılarak indüksiyonlu ısıtma ile hazırlanan bağlantıları ifade etmektedir. İndüksiyonlu ısıtmanın hangi frekans değerinde yapıldığını belirtmek amacıyla kısaltmaların sonuna frekans değerleri eklenmiştir. İsimlendirmede Y yapıştırıcı bağlantıyı ifade etmektedir. Örnek olarak, 5T-30, 30 kHz frekans değerinde, 5 tel ile indüksiyon yöntemi kullanılarak birleştirilmiş bağlantıyı ifade etmektedir. Çizelge 2'de belirtilen her parametre için 3 adet bağlantı numunesi üretilmiştir.

Çizelge 2. Yapıştırma ve indüksiyon ile hazırlanan bağlantıların kısaltmaları.

Kısaltma	Yöntem	Malzeme	Frekans (kHz)
Y	Yapıştırma	Siyanoakrilat yapıştırıcı	-
L-30	İndüksiyon	Levha	30
3T-30		3 Tel	
5T-30		5 Tel	
L-10		Levha	10
3T-10	3 Tel		
5T-10	5 Tel		

İndüksiyon ile birleştirme yönteminde elde edilen numunelerin bağlantı dayanım değerlerini ve hasar tiplerini karşılaştırmak için VODABOND 104 siyanoakrilat tipi yapıştırıcı ile hazırlanan bağlantıların üretimi yapılmıştır. Tel ile üretilen bağlantılarda bindirme bölgesinde bulunan 3 ve 5 tel konfigürasyonu için kalıp hazırlanmıştır. Kalıp yardımıyla teller arası mesafe bindirme genişliği boyunca eşit olacak şekilde bağlantılar üretilmiştir. Şekil 9'da tellerin bindirme bölgesine konumlandırılmaları gösterilmektedir. İndüksiyon kaynağında temel prensip, yüksek frekanslı elektromanyetik alan (EMA) oluşturmak üzere tasarlanan bir indüksiyon bobini kullanılarak iş parçasının ısıtılmasıdır. Elektriksel olarak iletken veya manyetik olarak duyarlı bir malzeme EMA ile çevrelendiğinde EMA'ya eşit frekansta girdap akımı "eddy current" üretilir. Oluşan bu akım iş parçasının sıcaklığını Joule etkisi ile artırır (Banik, 2018). Polimerik yapıya sahip malzemeler manyetikleşme özelliğine sahip olmadıklarından dolayı bağlantılarının yapılabilmesi için elektromanyetik enerjiyi soğurarak onu ısı enerjisine dönüştürebilen malzemeler ile kullanılması gerekir. Manyetikleşme yeteneklerine göre tüm malzemeler paramanyetik, diyamanyetik ve ferromanyetik olarak sınıflandırılabilir. Paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerden farklı olarak, ferromanyetik malzemeler yüksek bağlı manyetik geçirgenlik değerine sahiptirler. Oda sıcaklığı koşullarında özellikle demir,

kobalt ve nikel elementleri ferromanyetik özellik sergilerler (Rapoport ve Pleshivtseva, 2006). Ferromanyetik bir malzemenin manyetikleşme özelliğini kaybettiği sıcaklık ise "Curie sıcaklığı" veya "Curie" noktası olarak tanımlanır. Curie sıcaklığı nikel için 353 ile 360 °C arasında değişirken, demir için 770 °C'dir (El-Mashad ve Pan, 2017). Bağlantıların hazırlanmasında PLA levha ergime sıcaklığı (210 °C) demir esaslı iletkenlerin manyetikleşme özelliğini değiştirebilecek curie sıcaklık değerinin (770 °C) oldukça altındadır.



Şekil 9. Bindirme bölgesi tel yerleşimi a) 3 tel ve b) 5 tel.

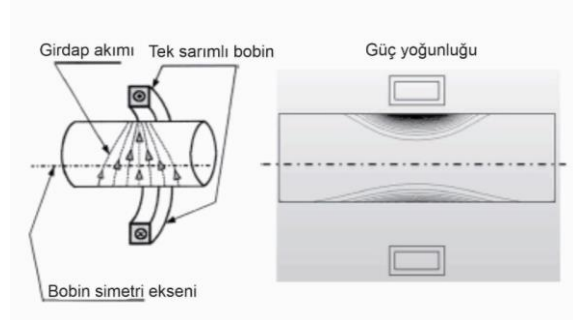
İndüksiyon ile birleştirme işlemi için hazırlanan numuneler helezon sarmal içine yerleştirilerek Çizelge 2'de belirtilen frekans değerlerinde ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 10, indüksiyon ile ısıtma işlemi sırasında oluşturulan bağlantı numunesini göstermektedir. Belirlenen frekans değerlerinde sıcaklık artışını takip etmek amacıyla levha ve tellerin görünen uç kısımlarına termokupl (K tipi) bağlanmıştır.



Şekil 10. İndüksiyon ile bağlantıların üretimi.

Yüksek frekans değerlerine ulaşan akımın indüksiyon bobin sargıları üzerinde oluşturduğu yakınlık ve deri etkileri indüksiyonlu ısıtma sistemlerinde karşılaşılan ve dikkat edilmesi gereken temel problemler arasında sıralanabilir (Altıntaş, 2016). Yakınlık etkisi bobin içerisindeki iş parçası eksenine ile sarmalın ekseninin üzerinde olmadığı durumlarda ortaya çıkmaktadır (Şekil 11) (Rudnev vd., 2002). Bu durumda, parça ekseninin üst ve alt bölgelerinde sıcaklık farkları meydana gelebilmektedir. Yakınlık etkisinin oluşturabileceği olumsuzluklar göz önünde bulundurularak tüm bağlantı numuneleri helezonun tam ortasına gelecek şekilde konumlandırılmıştır. İletken kesiti içindeki akımın düzgün dağılmaması olarak açıklanan bir diğer etkide deri etkisidir. Deri etkisinde akım yoğunluğu yüzeylerden kesit

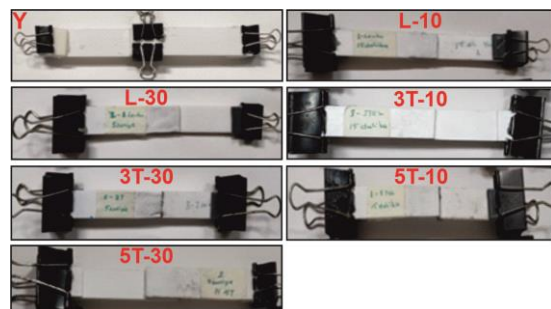
merkezine doğru artış gösterir (Rapoport ve Pleshivtseva, 2006). Bu durumda, ısı homojen olmayacak şekilde parça yüzeyinde yoğunlaşır ve kesit merkezine doğru gittikçe azalır (Mariani ve Malucelli, 2023). Bu çalışmada polimer ile iletken arasında yüzey teması gerçekleşeceğinden ve yüzeylerde birleşmenin istenmesinden dolayı, deri etkisinin deneysel sonuçlara etkisinin sınırlı oranda olması beklenmektedir.



Şekil 11. Yakınlık etkisi (Rudnev vd., 2002).

İndüksiyon bobininin helezon geometriye sahip olmasından dolayı bindirme bölgesinde kontrollü basınç uygulanması sağlanamamıştır. Bindirme bölgesinde PLA levhaların sıkıştırılarak sabitlenmesi amacıyla ısıya dayanıklı şerit bant kullanılmıştır. İndüksiyonlu ısıtma işlemi sırasında birleştirme hattı görünmediğinden metal iletkenlerin uç kısımlarından sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Termokupl aracılığı ile ölçülen sıcaklık değeri 210 °C'lik PLA ergime sıcaklığına ulaştığı anda cihaz üzerindeki termostat tarafından güç kesilmiş, numuneler bobin içerisinden çıkarılmış ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Düşük ve yüksek frekans değerlerinde iletkenlerin belirlenen ergime sıcaklığına ulaşmasında geçen süre sırasıyla, 15 dakika ve 5 saniye olarak ölçülmüştür.

Şekil 12'de Çizelge 2'de belirtilen parametreler kullanılarak yapıştırma ve indüksiyon yöntemiyle üretilen bağlantılar gösterilmektedir. Her parametre için birleştirme işlemi yapıldıktan sonra levhaların en uç noktalarına 25.4x25.4 mm boyutlarında hizalama levhaları yapıştırılmış ve metal kısaç yardımıyla sabitlenmiştir.



Şekil 12. Hazırlanan bağlantılar.

2.4. Çekme Testi

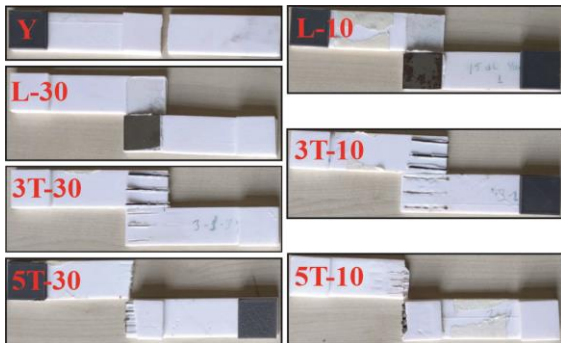
Hazırlanan bağlantıların dayanım değerlerinin belirlenmesi için numunelere, SHIMADZU marka 50 kN yük hücreğine sahip çekme test cihazında oda sıcaklığında ve 1 mm/dak hızda numuneler hasara uğrayana kadar çekme yükü uygulanmıştır (Şekil 13). Yük-yer değiştirme verileri bağlantılar hasara uğrayana kadar kaydedilmiştir.



Şekil 13. Çekme test cihazı.

3. Bulgular

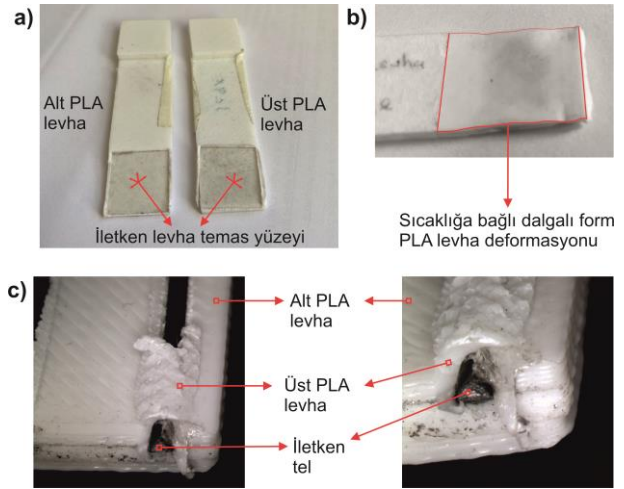
Bu bölümde 3B yazdırma teknolojisi ile üretilen PLA levhaların yapıştırıcı ve indüksiyon ısıtma ile hazırlanan bağlantılarının hasar ve dayanım değerlerinin karşılaştırılmasına yer verilmiştir. Çekme testi sonrası elde edilen maksimum kuvvet değerleri bağlantı dayanımındaki değişimi belirtmek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 14 indüksiyon ve yapıştırıcı ile hazırlanan bağlantıların çekme testi sonrası hasar mekanizmalarını göstermektedir. Bağlantı hasar mekanizmalarının incelenmesi hasarın sebebi ile ilgili önemli detayların belirlenmesi açısından önemlidir.



Şekil 14. Bağlantı hasar tipleri.

Şekil 14 incelendiğinde, yapıştırıcı bağlantıda PLA levha hasarı olduğu görülmektedir. Yapıştırıcı bağlantıda yapıştırıcı hasarı meydana gelmeden levha hasarının oluşması ulaşılan hasar yükü değerinde yapıştırıcının yük iletim kabiliyetini devam ettirdiğini ve yapıştırıcının dayanım limitlerine ulaşılmadığını göstermektedir. Levha ve 3 tel kullanılarak indüksiyonlu ısıtma ile hazırlanan

bağlantılar incelendiğinde, iletkenler ile PLA levha arayüzünde düşük bağ kuvvetlerinden dolayı tutunmanın tam olarak gerçekleşmediği belirlenmiştir. Bu durum yük iletiminde önemli oranda kayıplara sebep olmaktadır. 5 tel kullanılarak indüksiyonlu ısıtma ile hazırlanan bağlantılarda hasar, PLA levhada, bindirme bölgesinde meydana gelmiştir. Hasar yüzeyleri incelendiğinde, düşük frekans değerine bağlı olarak ısıtma hızında meydana gelen düşüşün levhaların bindirme bölgelerinde istenmeyen ısıl deformasyonlara neden olduğu görülmüştür. Şekil 15'te tel ve levha kullanılarak hazırlanan bağlantı hasarlarının detay resimleri gösterilmektedir. İndüksiyon prosesi sürecince uygulanan basıncın ve iletkenler kullanılarak ulaşılan sıcaklık değerlerinin PLA levhanın bindirme bölgesinde meydana getirdiği deformasyon davranışı belirgin şekilde birbirinden ayrılmaktadır. Bindirme bölgesinde tel kullanılarak hazırlanan bağlantılarda, literatürdekine benzer şekilde, alt ve üst PLA levha içerisinde teller radyal yönde oyuklar meydana getirerek mekanik birleşme sağlanmıştır (Ma vd., 2020). Levha kullanımında ise basınç ve sıcaklık etkisi ile dayanımı olumsuz yönde etkileyen polimer sıkışması meydana gelmiştir (Choudhury ve Debnath, 2019). Polimer sıkışması, polimer akışının levha yüzeyinde gerçekleşemediğini, dolayısıyla levhanın ergimiş polimer tarafından ıslatılmadığını göstermektedir.



Şekil 15. Bağlantı hasar detay resimleri: a) Polimer sıkışması, b) sıcaklığa bağlı dalgalı deformasyon ve c) Tel-polimer etkileşimi

İndüksiyonlu ısıtma ile hazırlanan bağlantılarda oluşan hasar tipleri iletken geometrisinin, uygulanan basıncın ve frekans değerlerine bağlı olarak değişen ısıtma süresinin hasar davranışını belirleyen ana unsurlar olduğunu göstermiştir. Levha kullanılan bağlantılarda, literatürde düşük kaynak hızıyla ilişkilendirilen aşırı lokal ısınma etkisi belirgin şekilde gözlemlenmiştir (Katsiropoulos vd., 2022). Literatürde, uygulanan basıncın bağlantı yeri arasında yeterli yakın teması sağlayacak ve polimerin sıkışmasına engel olacak düzeyde olması önerilmektedir (Choudhury ve Debnath, 2019). Ayrıca, yüksek sıcaklık nedeniyle

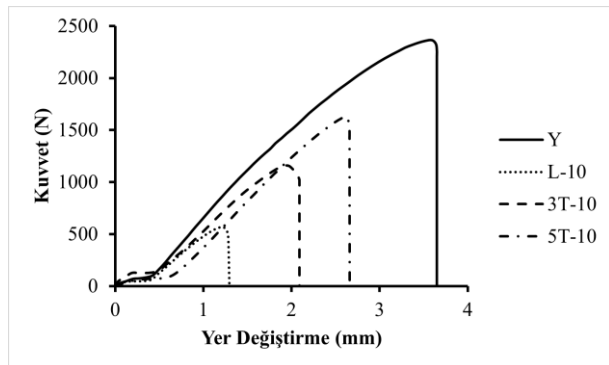
polimerin bozulmasını ve uzun kaynak süresinde polimerin akışını engelleyen sıkışmasının en aza indirilmesi için kaynak süresinin optimize edilmesi gerekliliği vurgulanmaktadır (Choudhury ve Debnath, 2019). Uygun olmayan kaynak süresi ve ısıtmanın, polimerin birleşme yüzeylerini yeterince ıslatmamasına ve bağlantı dayanımında kayıplara neden olduğu açıklanmaktadır (Choudhury ve Debnath, 2019). Dolayısıyla, frekans değerine bağlı ısıtma hızının ve bağlantıya uygulanan basıncın uyumlu olması önem kazanmaktadır.

Çizelge 3. Yapıştırıcı kullanılan ve indüksiyon ile 10 kHz frekans değerinde ısıtılan bağlantıların hasar yükleri.

Yöntem	Bağlantı	Hasar Yükü (N)
Yapıştırma	Y	2378
	L-10	585
İndüksiyon	3T-10	1270
	5T-10	1643

Şekil 16'da yapıştırıcı kullanılan ve indüksiyon ile 10 kHz frekans değerinde ısıtılan bağlantıların kuvvet-yer değiştirme eğrileri gösterilmiştir.

Şekil 16'da gösterilen çekme eğrilerine göre en yüksek ve en düşük hasar yük değerleri sırasıyla, yapıştırıcı bağlantı ve iletken levha kullanılan bağlantılarda elde edilmiştir. Tel sayısındaki artış hasar yükünü ve yer değiştirmeyi artırmıştır. Çizelge 3'te yapıştırıcı bağlantıların ve indüksiyon yöntemi kullanılarak 10 kHz frekans değerinde ısıtılan bağlantıların hasar yükleri gösterilmektedir.

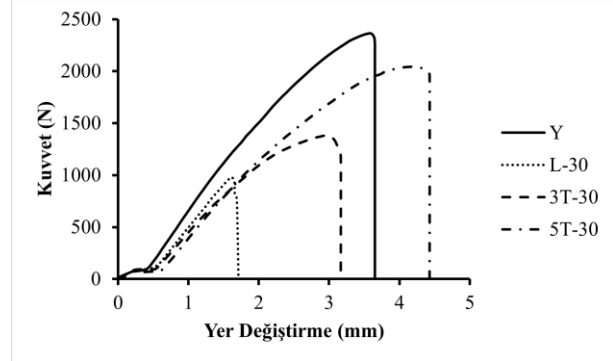


Şekil 16. Yapıştırıcı kullanılan ve indüksiyon ile 10 kHz frekans değerinde ısıtılan bağlantıların Kuvvet-Yer değiştirme eğrileri.

İndüksiyon ile hazırlanan bağlantılarda hasar yükleri yapıştırıcı ile hazırlanan bağlantı hasar yükünden düşük çıkmıştır. En düşük hasar yükü L-10 bağlantıda 585 N ve en yüksek hasar yükü yapıştırıcı bağlantıda 2378 N olarak elde edilmiştir. Bağlantıda yapıştırıcı yerine iletken levha kullanılması durumunda, dayanımında %75,40 oranında belirgin bir düşüş meydana gelirken, bu düşüş oranı iletken 5 tel kullanılması durumunda %30,91 olarak hesaplanmıştır. Tel sayısının 3'ten 5'e çıkarılması

durumunda hasar yükündeki artış % 29,37 oranında elde edilmiştir.

Şekil 17'de Yapıştırıcı kullanılan ve indüksiyon ile 30 kHz frekans değerinde ısıtılan bağlantıların kuvvet-yer değiştirme eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 17. Yapıştırıcı kullanılan ve indüksiyon ile 30 kHz frekans değerinde ısıtılan bağlantıların Kuvvet-Yer değiştirme eğrileri.

Şekil 17 incelendiğinde, Şekil 16'da gösterilen hasar yükü değişimlerine benzer şekilde, yapıştırıcı ile üretilen bağlantıda en yüksek ve iletken levha ile üretilen bağlantıda en düşük dayanım değeri elde edilmiştir. Artan tel sayısının bağlantı dayanımını artırdığı görülmüştür. Tel sayısındaki artışa bağlı olarak 5T-30 bağlantı hasar yükü değeri, yapıştırıcı bağlantı hasar yükü değerine yaklaşmıştır. Ayrıca, tel sayısındaki artışın yer değiştirmeyi de artırdığı görülmüştür. Bağlantıların hasar davranışlarındaki farklılıklar kullanılan birleştirme yöntemlerinden kaynaklanmaktadır. Yapıştırıcı bağlantıda bindirme yüzeyinin tamamı yük iletimine katkı sağlarken, indüksiyon yönteminde tel sayısındaki artış veya azalma yük iletimini arttırmakta veya azaltmaktadır. Bununla birlikte, bağlantı rijitliği açısından karşılaştırma yapıldığında bindirme bölgesinde tel kullanılması yapıştırıcıya göre önemli avantajlar sağlamaktadır. Benzer çalışmalar, yüksek rijitliğe sahip tellerin bindirme uzunluğu boyunca, yük doğrultusunda kullanılmasının bindirme uzunluğu boyunca soyulma ve kayma gerilmesi pik gerilme değerlerini azalttığını göstermiştir. Özellikle, eksantrik yüklemeye bağlı olarak erken hasar oluşumunu neden olan soyulma gerilmelerindeki azalma eğilme momentindeki düşüşe işaret etmektedir. Bindirme bölgesinde tel kullanımı bağlantı rijitliğini arttırmasına rağmen, indüksiyon kaynağı sırasında tel çevresinde oluşan ısı etkisindeki kaynak bölgesi parçada deformasyonlara ve kesit daralmasına neden olarak hasarın meydana geldiği bindirme bölgesi uç kısımlarını yük iletimi açısından zayıf bölgeler haline getirmektedir. Bu bölgelerde gerilme yoğunluğu yüksek boyutlara ulaştığı anda hasar meydana gelmektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde, indüksiyonlu bağlantıda iki farklı etkiye (ısı girdisi ve rijitlik artışı) bağlı olarak hasar mekanizmasının değerlendirilmesi gerektiğinden,

yapıştırıcı bağlantıya göre hasar davranışında ve buna bağlı olarak kuvvet-yer değiştirme eğrilerinde farklılıkların olması beklenen bir durumdur (Jafari vd., 2020; Kaji vd., 2017; Ma vd., 2020; Rezvaninasab vd., 2019). Çizelge 4'te yapıştırıcı kullanılan ve indüksiyon ile 30 kHz frekans değerinde ısıtılan bağlantıların hasar yükleri verilmiştir.

Çizelge 4. Yapıştırıcı kullanılan ve indüksiyon ile 30 kHz frekans değerinde ısıtılan bağlantıların hasar yükleri.

Yöntem	Bağlantı	Hasar Yükü (N)
Yapıştırma	Y	2378
	L-30	1003
İndüksiyon	3T-30	1393
	5T-30	2057

Bağlantı hasar yükleri karşılaştırıldığında, yapıştırıcı bağlantıya göre diğer bağlantılar daha düşük hasar yüklerine ulaşmıştır. Bağlantıda yapıştırıcı yerine iletken levha kullanılması durumunda, dayanımında %57,82 oranında bir düşüş meydana gelirken, bu düşüş oranı iletken 5 tel kullanılması durumunda %13,50 olarak hesaplanmıştır. Tel sayısının 3'ten 5'e artırılması durumunda hasar yükündeki artış %47,67 oranında elde edilmiştir.

İndüksiyon yöntemi ile hazırlanan bağlantı dayanımları kendi arasında karşılaştırıldığında 30 kHz frekans değerinde, düşük ısınma süresinde, bağlantı dayanımı açısından daha iyi sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir. Yapıştırıcı bağlantı dayanımına en yakın değer iletken sayısını 5 olduğu 5T-30 bağlantıda elde edilmiştir.

Bütün bağlantı hasar yükleri karşılaştırıldığında en yüksek dayanım değeri yapıştırıcı bağlantıda ve en düşük bağlantı dayanımı L-10 bağlantıda meydana gelmiştir. İletken levha kullanımında basınç-frekans uyumunun yetersiz olması dayanımındaki belirgin düşüşün temel sebebi olarak açıklanabilir. Bununla birlikte, çalışma kapsamında termal analiz yapılmamasına rağmen indüksiyonlu ısıtmada dayanımın yapıştırıcı bağlantıya göre düşük olmasının sebeplerinden biri de metal ve polimer matris termal genişleme farklılığına bağlı termal gerilmelerin varlığı ile açıklanabilir (Tay vd., 1999). Son olarak, tel ve levhanın temin edildiği şekli ile ön yüzey hazırlama işlemleri uygulanmadan bindirme bölgesinde kullanılması da dayanımdaki düşüşün sebepleri arasında sıralanabilir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, termoplastik malzemelerin indüksiyon yöntemi ile birleştirme işlemi incelenmiştir. Termoplastik malzeme olarak PLA malzeme kullanılmış ve 3B yazıcı ile levhalar yazdırılmıştır. İndüksiyon yöntemi ile birleştirme işlemi yapılması için iletken levha ve iletken tel kullanılmıştır. İndüksiyon ısıtma sisteminde iletken geometrisinin ve frekansın bağlantı dayanımına ve hasar

yüzeyine etkisine bakılmıştır. İndüksiyon yöntemi ile hazırlanan bağlantıların dayanımı yapıştırıcı bağlantılar ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar yapıştırıcı bağlantıda PLA levha hasarı oluştuğunu göstermiştir. İletken olarak levha ve 3 telin kullanıldığı indüksiyonla ısıtma ile birleştirilen bağlantılar incelendiğinde, iletkenlerin sadece alt levhada kaldığı ve üst levhaya tutunmadığı görülmektedir. İletken tel sayısının 5'e çıkarılması durumunda bağlantılarda hasar, bindirme bölgesinde meydana gelmiştir. Yapıştırıcı bağlantıya göre tüm bağlantı konfigürasyonlarının hasar yükleri düşük çıkmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar, uygun parametre ve iletken geometrilerinin seçilmesi durumunda, indüksiyon yönteminin termoplastik malzemelerin birleştirilmesinde önemli bir alternatif olabileceğini göstermiştir. İletken malzeme olarak levha yerine tel kullanımının yapıştırıcı bağlantı dayanımına yakın bağlantı değerleri sağladığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, tel sayısının artırılması dayanımı olumlu yönde değiştirmiştir. Deneysel sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, tel sayısının daha fazla artırılması ve indüksiyon parametrelerinin tel sayısına bağlı olarak değiştirilmesi ile dayanımda artışın devam edebileceği öngörülmektedir. Ayrıca, iletken malzemeler ve PLA levhalar bağlantıda proses süresini kısaltmak amacıyla yüzey hazırlama işlemleri uygulamadan kullanılmış ve bu şartlar altında dayanım değerlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Farklı metal yüzey hazırlama işlemleri (kumlama, zımparalama, dağlama vb.) uygulanması sonucunda ergimiş PLA ve iletken arasında artan yüzey hacmi ve pürüzlülüğün etkisiyle mekanik kilitlenmenin artması ile dayanım değerlerinde artışı sağlanabileceği öngörülebilmektedir. Genel olarak, yöntemin yaygınlaşması ile tamamen geri dönüştürülebilir komponentlerden oluşan polimer bağlantıların elde edilmesi mümkündür. Yöntemin yaygınlaşması için benzer çalışmaların artması ve farklı iletken malzemeler, plastik grupları ve ısıtma parametrelerinin deneysel olarak uygulanarak sonuçların tartışılması önem kazanmaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Dr. Öğretim Üyesi Özkan ÖZ danışmanlığında Mustafa Acaroğlu tarafından 2023 yılında tamamlanan "İndüksiyon yöntemiyle üretilen termoplastik malzemeli bağlantının mekanik özelliklerinin incelenmesi" başlıklı ve 838401 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Araştırma, Deneysel tasarım, Yazma-orijinal taslak, Kaynak, Görselleştirme

Yazar 2: Fikir Sahibi, Araştırma, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Yazar 3: Kaynak, Araştırma, Yazma-orijinal taslak, Görselleştirme, Metodoloji

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Ahmed, T. J., Stavrov, D., Bersee, H. E. N., & Beukers, A. 2006. Induction welding of thermoplastic composites—An overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **37(10)**, 1638-1651. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.10.009>
- Al-Obaidi, A., Kimme, J., & Kräusel, V. 2021. Hybrid Joining by Induction Heating of Basalt Fiber Reinforced Thermoplastic Laminates. *Journal of Composites Science*, **5(1)**. <https://doi.org/10.3390/jcs5010010>
- Altıntaş, A. 2016. İndüksiyon Bobin Tasarımında Kullanılan İletken Türlerinin İndüksiyon Sıvı Isıtıcı Performansına Etkilerinin Araştırılması. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, **28(1)**. <https://doi.org/10.7240/mufbed.02953>
- Baker, A. A., Callinan, R. J., Davis, M. J., Jones, R., & Williams, J. G. 1984. Repair of mirage III aircraft using the BFRP crack-patching technique. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **2(1)**, 1-15. [https://doi.org/10.1016/0167-8442\(84\)90035-1](https://doi.org/10.1016/0167-8442(84)90035-1)
- Banik, N. 2018. A review on the use of thermoplastic composites and their effects in induction welding method. *Materials Today: Proceedings*, **5(9)**, 20239-20249. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.395>
- Bayerl, T., Duhovic, M., Mitschang, P., & Bhattacharyya, D. 2014. The heating of polymer composites by electromagnetic induction – A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **57**, 27-40. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.10.024>
- Cebrián, A. S., Klunker, F., & Zogg, M. 2014. Simulation of the cure of paste adhesives by induction heating. *Journal of Composite Materials*, **48(12)**, 1459-1474. <https://doi.org/10.1177/0021998313487933>
- Choudhury, M. R., & Debnath, K. 2019. A review of the research and advances in electromagnetic joining of fiber-reinforced thermoplastic composites. *Polymer Engineering & Science*, **59(10)**, 1965-1985. <https://doi.org/10.1002/pen.25207>
- Ciardello, R. 2021. The Mechanical Performance of Re-Bonded and Healed Adhesive Joints Activable through Induction Heating Systems. *Materials*, **14(21)**. 6351 <https://doi.org/10.3390/ma14216351>
- Demir, S., & Yüksel, C. 2022. Evaluation of effect and optimizing of process parameters for fused deposition modeling parts on tensile properties via Taguchi method. *Rapid Prototyping Journal*, **29(4)**, 720-730. <https://doi.org/10.1108/RPJ-06-2022-0201>
- El-Mashad, H. M., & Pan, Z. 2017. Application of Induction Heating in Food Processing and Cooking. *Food Engineering Reviews*, **9(2)**, 82-90. <https://doi.org/10.1007/s12393-016-9156-0>
- Gopi Mohan, R., Santhosh, K., Iyer, R. V., John, L. K., & Ramu, M. 2021. Comparative analysis of mechanical properties of FDM printed parts based on raster angles. *Materials Today: Proceedings*, **47**, 4730-4734. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.649>
- Jackowski, J., Goldstein, R., & Nemkov, V. 2014. Induction process and coil design for welding of carbon fiber reinforced thermoplastics. *International SAMPE Technical Conference*.
- Jafari, F., Eslami-Farsani, R., & Khalili, S. M. R. 2020. Investigation of Longitudinal and Transverse Reinforcing Single Lap Joints of the Polymer Composites/Al under Hygrothermal Condition. *Fibers and Polymers*, **21(10)**, 2338-2343. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-1100-5>
- Kaji, M., Farahani, M., & Ansari, M. 2017. A reinforcing technique for the adhesive bonded composite joints using metallic wires. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **31(17)**, 1963-1975. <https://doi.org/10.1080/01694243.2017.1290573>
- Katsiropoulos, C., Pantelakis, S., Felling, F., Buccoliero, G., & Pappada, S. 2022. A holistic assessment of a stiffened panel production using a novel thermoplastic material and implementing the induction welding process. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, **94(9)**, 1556-1566. <https://doi.org/10.1108/AEAT-12-2021-0362>
- Liu, C. W., Qu, C. Y., Han, L., Wang, D. Z., Xiao, W. B., & Hou, X. 2017. Preparation of carbon fiber-reinforced polyimide composites via in situ induction heating. *High Performance Polymers*, **29(9)**, 1027-1036. <https://doi.org/10.1177/0954008316667789>

- Ma, W., Zhan, X., Yang, H., Bu, H., Li, Y., & Wang, F. 2020. Study on the interface morphology in the induction welding joint of PEEK plate at low power. *Journal of Polymer Engineering*, **40(5)**, 432-439. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2020-0011>
- Mahdi, S., Kim, H.-J., Gama, B. A., Yarlagadda, S., & Gillespie, J. W. 2003. A Comparison of Oven-cured and Induction-cured Adhesively Bonded Composite Joints. *Journal of Composite Materials*, **37(6)**, 519-542. <https://doi.org/10.1177/0021998303037006776>
- Mariani, A., & Malucelli, G. 2023. Insights into Induction Heating Processes for Polymeric Materials: An Overview of the Mechanisms and Current Applications. *Energies*, **16(11)**, 4535. <https://doi.org/10.3390/en16114535>
- Öz, Ö., Öztürk, F. H. 2023a. "An investigation on failure behaviour of bonded polylactic acid adherends produced by 3D printing process: experimental and numerical approach". *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, **45(8)**, 399. <https://doi.org/10.1007/s40430-023-04321-8>
- Öz, Ö., & Öztürk, F. H. 2023b. Yazdırma Açısının 3B Yazıcıda Üretilen PLA Numunenin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisinin Deneysel ve Sonlu Elemanlar Metodu ile İncelenmesi. *Politeknik Dergisi*, **26(2)**, 529 - 540. <https://doi.org/10.2339/politeknik.882313>
- Öz, Ö., Öztürk, F. H., & Güleç, C. 2023. Effect of fiber content and plasticizer on mechanical and joint properties of carbon fiber powder reinforced PLA manufactured by 3D printing process. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **37(15)**, 2208-2231. <https://doi.org/10.1080/01694243.2022.2121195>
- Rapoport, E., & Pleshivtseva, Y. 2006. *Optimal Control of Induction Heating Processes*. CRC Press.
- Rezvaninasab, M., Farhadinia, M., Mirzaei, A., Ramzaninezhad, M., Khamseh, F., & Alaei, M. h. 2019. Experimental evaluation of reinforcing the single lap joint in both longitudinal and transverse direction under tensile and bending condition. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **88**, 19-25. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.05.020>
- Rudnev, V., Loveless, D., Cook, R. L., & Black, M. 2002. *Handbook of Induction Heating*. CRC Press.
- Rudolf, R., Mitschang, P., & Neitzel, M. 2000. Induction heating of continuous carbon-fibre-reinforced thermoplastics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **31(11)**, 1191-1202. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00094-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00094-4)
- Saborowski, E., Dittes, A., Lindner, T., & Lampke, T. 2021. Nickel-Aluminum Thermal Spray Coatings as Adhesion Promoter and Susceptor for Inductively Joined Polymer-Metal Hybrids. *Polymers*, **13(8)**, 1320. <https://doi.org/10.3390/polym13081320>
- Schubbe, J. J., & Mall, S. 1999. Investigation of a cracked thick aluminum panel repaired with a bonded composite patch. *Engineering Fracture Mechanics*, **63(3)**, 305-323. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(99\)00032-6](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(99)00032-6)
- Severijns, C., de Freitas, S. T., & Poullis, J. A. 2017. Susceptor-assisted induction curing behaviour of a two component epoxy paste adhesive for aerospace applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **75**, 155-164. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.03.005>
- Sürmen, H. K., Güven, T. 2024. "Tersine Mühendislik ve Eklemeli İmalat ile Kişiyeye Özel Nazal Dilatör Tasarımı ve Üretimi". *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **24(1)**, 197-206. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1332603>
- Tay, T. E., Fink, B. K., McKnight, S. H., Yarlagadda, S., & Gillespie, J. W. 1999. Accelerated Curing of Adhesives in Bonded Joints by Induction Heating. *Journal of Composite Materials*, **33(17)**, 1643-1664. <https://doi.org/10.1177/002199839903301704>
- Tsamasphyros, G., Prassianakis, I., Christopoulos, A., & Kanderakis, G. 2007. *Non destructive testing of bonded composite repairs using embedded metallic grids—numerical analysis*, Prague: NDT for Safety.
- Vattathurvalappil, S. H., & Haq, M. 2019. Thermomechanical characterization of Nano-Fe3O4 reinforced thermoplastic adhesives and single lap-joints. *Composites Part B: Engineering*, **175**, 107162. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107162>
- Yarlagadda, S., Kim, H. J., Gillespie, J. W., Shevchenko, N. B., & Fink, B. K. 2002. A Study on the Induction Heating of Conductive Fiber Reinforced Composites. *Journal of Composite Materials*, **36(4)**, 401-421. <https://doi.org/10.1177/0021998302036004171>
- Yavuz, I., & Yildirim, A. 2023. Mechanical properties of PLA based closed porous structures manufactured using

FDM process. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, **19(3)**, 493-506.

<https://doi.org/10.1108/MMMS-10-2022-0220>

Zimmerer, C., Mejia, C. S., Utech, T., Arnhold, K., Janke, A., & Wosnitza, J. 2019. Inductive Heating Using a High-Magnetic-Field Pulse to Initiate Chemical Reactions to Generate Composite Materials. *Polymers*, **11(3)**, 535.
<https://doi.org/10.3390/polym11030535>

Occurrence, Fate, and Removal of Selected Antibiotics in Advanced Biological Urban Wastewater Treatment Plant

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 25.04.2023

Kabul/Accepted: 15.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

İleri Biyolojik Kentsel Atıksu Arıtma Tesisinde Seçilmiş Antibiyotiklerin Oluşumu, Akıbeti ve Giderimi

Taylan DOLU^{*}, Bilgehan NAS

Konya Technical University, Faculty of Engineering and Natural Science, Department of Environmental Engineering, Konya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Wastewater treatment plants (WWTPs) are considered one of the most important point sources for releasing antibiotics into the natural environment. In this study, the occurrence, fate, and removal of three antibiotics, ciprofloxacin (CIP), sulfamethoxazole (SMX), and azithromycin (AZI), belong to fluoroquinolone, sulfonamide, and macrolide groups, respectively were investigated seasonally in a large-scale urban WWTP. While the occurrence concentrations of the investigated antibiotics in raw wastewater were found between about 0.26 and 0.73 µg/L in the summer season, it was determined in the range of approximately 0.41 and 4.6 µg/L in the winter season. Although the removal efficiencies obtained for antibiotics in the pre-treatment stage of the studied advanced biological WWTP were not very high, the most treated compound in the pre-treatment stage was determined as CIP (up to 23.8%). Total removal efficiencies of the investigated antibiotics in the WWTP varied mainly based on the biological treatment stage of the WWTP. Therefore, the removal efficiencies of the antibiotics obtained in biological treatment also changed considerably depending on the season. Among all the investigated antibiotic compounds, it was determined that AZI was the compound that was least affected by the seasons in terms of the total removal efficiency obtained in WWTP. According to the annual average total removal efficiencies, it was determined that SMX (25.7%), CIP (71.3%), and AZI (89.2%) were treated poorly, moderately, and highly in WWTP, respectively. However, advanced biological WWTP was determined to be insufficient for the complete removal of total antibiotics.

Keywords: Antibiotics; Pharmaceuticals; Removal; Seasonal distribution; Wastewater; Wastewater treatment plant.

Öz

Atıksu arıtma tesisleri (AAT'ler), antibiyotiklerin doğal ortama geçişi için en önemli noktasal kaynaklardan biri olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada, sırasıyla florokinolon, sülfonamid ve makrolid gruplarına ait üç antibiyotik bileşik siprofloksasin (CIP), sülfametoksazol (SMX) ve azitromisin (AZI) büyük ölçekli kentsel bir AAT'deki oluşumu, akıbeti ve uzaklaştırılması mevsimsel olarak araştırılmıştır. İncelenen antibiyotiklerin ham atıksulardaki oluşum konsantrasyonları yaz mevsiminde yaklaşık 0,26 ile 0,73 µg/L arasında bulunurken kış mevsiminde ise yaklaşık 0,41 ile 4,6 µg/L aralığında belirlenmiştir. Çalışılan ileri biyolojik AAT'nin ön arıtma kademesinde antibiyotikler için elde edilen giderim verimleri çok yüksek olmamak ile birlikte ön arıtma kademesinde en fazla arıtılan bileşik CIP (%23,8'e kadar) olarak belirlenmiştir. AAT'de araştırılan antibiyotiklerin toplam giderim verimleri esas olarak AAT'nin biyolojik arıtma kademesine bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Aynı zamanda biyolojik arıtmada antibiyotikler için elde edilen giderim verimleri de mevsimlere bağlı olarak önemli ölçüde değişmiştir. İncelenen tüm antibiyotik bileşikler arasında AAT'de elde edilen toplam giderim verimi açısından mevsimlerden en az etkilenen bileşiğin AZI olduğu belirlenmiştir. Yıllık ortalama toplam giderim verimlerine göre AAT'de; SMX (%25,7), CIP (%71,3) ve AZI'nin (%89,2) sırasıyla düşük, orta ve yüksek oranda arıtıldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, ileri biyolojik AAT'nin toplam antibiyotiklerin tamamen giderilmesi için yetersiz olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotikler; Farmasötikler; Giderim; Mevsimsel dağılım; Atıksu; Atıksu arıtma tesisi.

1. Introduction

Especially during the last century, the global consumption of drugs has increased dramatically, mainly because of the striking increase in the human population and the development of societies (Dolu and Nas 2023a, Dolu and Nas 2023b). Antibiotics, natural, synthetic, or semi-synthetic origin, are one of the most extensively consumed sub-groups of pharmaceuticals, especially for preventing and treating many infectious diseases in people and animals. Approximately 250 antibiotic

compounds are used in human and veterinary medicine (Kümmerer 2009). Besides that, antibiotics are commonly used in many areas, including livestock farming, agriculture, food preservation, aquaculture, horticulture, etc. (Gao et al. 2012a, Meek et al. 2015, Tran et al. 2016). It is estimated that the total amount of antibiotic consumption in the world is between 100,000-200,000 tons (Kumar and Pal 2018, Song et al. 2019). After the antibiotics are used in various fields, they are eventually introduced into the natural environment through medical

wastes, animal wastes, landfill leachate, pharmaceutical industries, hospital wastewater, and effluent of wastewater treatment plants (WWTPs) (Kümmerer 2009, Luo et al. 2014). As a result of the intensive use of antibiotics and their ability to pass into the environment via many different routes cause antibiotics to be detected simultaneously in various environmental media, such as raw/treated wastewater, surface waters, groundwater, irrigation water, and even drinking water (Anjali and Shanthakumar 2019, Nas et al. 2021a, Wu et al. 2016). Moreover, the detection of antibiotics frequently in natural environments promotes the emergence and evolution of antibiotic-resistant genes (ARGs) and antibiotic-resistant bacteria (ARB), one of the crucial global concerns of our time (Inyinbor et al. 2018, Li et al. 2019, Wang et al. 2020). In recent years, serious concerns about ARGs and ARB in the aquatic environment have been increasing due to the increasing occurrence of antibiotic-resistant pathogens, even superbugs, that pose potential risks to the ecological environment and human health (Berendonk et al. 2015, Li et al. 2022). Apart from this, it has been reported in many studies that the proportion of ARB and/or ARGs in animals like fish, chickens, pigs, and cattle has increased considerably (Van Boeckel et al. 2019, Jia et al. 2020, Ajayi et al. 2024). In addition to all these, a recently performed study has estimated that human deaths associated with ARB and ARGs are about 700,000 per year and that by 2050, approximately 10 million people may die from this cause each year (Lorenzo et al. 2018). Therefore, it can be said that antibiotic resistance is becoming a very fast-growing and crucial threat to environmental and public health.

Since a small fraction of the consumed antibiotics is metabolized or absorbed by the human body, a high percentage (up to 90%) of the used antibiotics are excreted from the body via urine and feces in an unchanged form (Cha and Carlson 2019, Kümmerer 2009). Thus, antibiotics that pass into the sewerage systems ultimately reach the WWTPs. Although WWTPs are the last barrier against the release of antibiotics into the natural environment, they cannot eliminate these pollutants effectively. Because the majority of the existing WWTPs were not designed to eliminate pharmaceuticals (Nas et al. 2021b, Nas et al. 2017). Thus, antibiotic residues are continuously being released into the aquatic environments through effluent discharges of WWTPs. For this reason, WWTPs are one of the most crucial point sources for passing antibiotic residues into aquatic environments. Many studies conducted in WWTPs have reported widely varying removal efficiencies, from substantial negative to high positive removals, for various

antibiotics (Tran et al. 2016, Sabri et al. 2020, Wang et al. 2024). These differences are mainly related to the (i) physicochemical properties of the targeted antibiotic compounds and (ii) types of the studied WWTPs (activated sludge treatment processes or nature-based solutions such as wastewater stabilization ponds (WSPs) or constructed wetlands (CWs)) (Zhang et al. 2011, Khasawneh et al. 2021, Nas et al. 2021a). In a study investigating the removal of different antibiotic compounds in 12 different WWTPs located in the same city in China, total removal efficiencies ranging from -189.9% to 100% were reported (Zhang et al. 2017). In another study conducted in China, antibiotic removals ranging from 11.8% to 100% and -62.5% to 100% were reported in a WWTP with an activated sludge system and another WWTP operated as an oxidation ditch, respectively (Zhou et al. 2013).

It has been reported that the most crucial factor that directly affects the removal of pharmaceuticals, including antibiotics, in WWTPs is the biological treatment stages applied in these plants (Verlicchi et al. 2012, Tran et al. 2016, Nas et al. 2021b). Especially some operating parameters of the studied WWTPs, like solid retention time (SRT), hydraulic retention time (HRT), redox conditions, recirculation ratio, temperature, pH, and the fraction of heterotrophic and autotrophic biomass present in the activated sludge systems, affect the total removal efficiencies of the targeted antibiotics (Guerra et al. 2014, Gruchlik et al. 2018, Oberoi et al., 2019). For example, it has been stated that for various biological treatment processes, increasing the wastewater temperature up to a certain limit can increase microbial activities for the degradation of pharmaceuticals (Luo et al. 2014, Tran et al. 2018). Some studies have reported that changing wastewater temperatures depending on the seasons changes the microbial biomass composition in wastewater and accordingly affects the biodegradation and adsorption of antibiotics, which are the main removal mechanisms of antibiotics in WWTPs (Zheng et al. 2019, Zhang et al. 2023). In addition, it has been reported that the pH values of wastewater are another parameter that can cause negative removal efficiencies in WWTPs for some compounds. It has been reported that changes in pH values in wastewater change the overall dissociation and chemical nature of antibiotics in wastewater, and this affects the removal of these compounds in plants (Kumar et al. 2022). A study has reported that many antibiotic compounds, including AZI, can be eliminated more effectively from wastewater under slightly acidic environments (Urase et al. 2005). Apart from these, some studies are showing that SRT and HRT, two other critical

operating parameters, should be longer than 15 days and 4-6 hours, respectively, for the effective removal of many antibiotics in WWTPs (Zhang et al. 2016, Guo et al. 2017). Similarly, Neyestani et al. (2017) reported that longer SRT provides enhanced microbial diversity, which results in the enrichment of slow-growing microbes capable of degrading the antibiotics. In another study, it has been reported that HRT should be longer than 4-6 hours for the contact time required for the efficient degradation of many sulfonamide group antibiotics, including SMX (Yang et al. 2011). One of the fluoroquinolone antibiotics, ciprofloxacin (CIP), is widely prescribed in both human and veterinary medicine across the globe due to its broad-spectrum activity against bacteria (Hom-Diaz et al. 2017). The main sources of CIP entering raw wastewater are hospitals, homes, and industries (Yi et al. 2017). CIP could prevent enzymatic activities in the DNA replication process of Gram-positive and Gram-negative bacteria, which can result in cell death (Pan et al. 2018). Sulfamethoxazole (SMX), which belongs to the sulfonamide group and is one of the most prescribed antibiotics, is widely used in various bacterial infections, especially urinary tract infections, bronchitis, and prostatitis (Shahmahdi et al. 2020). SMX is mainly present in raw wastewater produced by animal farms, pharmaceutical factories, and hospitals. It eventually ends up in surface waters via discharges from WWTPs due to its relatively persistent nature (Cui, et al. 2021). Azithromycin (AZI) in the group of macrolides, the third most widely consumed group of antibiotics, has antiviral and immunomodulatory effects (Klein et al. 2018). AZI is widely used for treating respiratory diseases and sexually transmitted infections due to its high capability to act against a wide range of bacteria (Mirzaie et al. 2022).

Since CIP, SMX, and AZI antibiotics are used extensively in different areas and various diseases, these three compounds have been detected frequently in the raw wastewater of WWTPs located in different countries (Rizzo et al. 2013, Tran et al. 2016, Nas et al. 2021a).

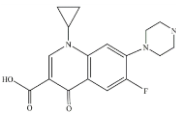
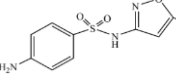
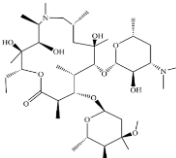
In this study, the occurrence, fate, and removal of the three most widely prescribed antibiotics were investigated seasonally (winter and summer) in a large-scale urban WWTP. With this in view, CIP, SMX, and AZI antibiotics in the group of fluoroquinolones, sulfonamides, and macrolides, respectively, were monitored. In addition, to determine the possible removal mechanisms of the targeted antibiotics in the WWTP, the pre-treatment, biological treatment, and total treatment performances of the investigated advanced biological WWTP on selected antibiotics were also determined.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals and reagents

The standards of the investigated antibiotics, CIP, SMX, and AZI, were provided by Toronto Research Chemicals Inc. (North York, Canada). Some physicochemical properties of the studied antibiotics are given in Table 1. Internal standards, CIP-d₈, SMX-d₄, and AZI-d₃, used in this study were obtained from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany). The purity of all standards was ≥98%. HPLC grade solvent, methanol and acetonitrile, and all other chemicals utilized in this work were acquired from Sigma–Aldrich (Sigma-Aldrich Corporation, Germany). Besides, all used reagent water was provided by the Milli-Q unit (Millipore, USA) water purification system.

Table 1. Some physicochemical properties of the studied antibiotics.

Antibiotics (Chemical formula)	CAS number	Molecular structure	Molecular weight (g/mol)	Solubility (mg/L)	pK _a	Log K _{ow}	Log K _d
Ciprofloxacin (CIP) ^{a, b, c, d} (C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃)	85721-33-1		331.3	3×10 ⁴ (20°C)	6.16, 8.63	0.28	2.70
Sulfamethoxazole (SMX) ^{a, b, e, f} (C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S)	723-46-6		253.3	610 (37°C)	1.85, 5.70	0.89	1.04
Azithromycin (AZI) ^{d, g, h} (C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂)	83905-01-5		748.9	2.73 (25°C)	8.74, 9.45	4.02	2.20

Marks and abbreviations: pK_a: Acid dissociation constant, K_{ow}: Octanol-water partitioning coefficient, K_d: Solid-water distribution coefficient.

^a(Li and Zhang 2010), ^b(Olicón-Hernández et al. 2017), ^c(Wu et al. 2009), ^d(Okuda et al. 2009), ^e(Yu et al. 2011), ^f(Martín et al. 2012), ^g(McFarland et al. 1997), ^h(Vermillion Maier and Tjeerdema 2018).

2.2 Wastewater treatment plant and sampling

This study was conducted in an urban advanced biological WWTP found in Konya City, Türkiye. Studied large-scale Konya WWTP, which serves about 1.3 million people consists of three main treatment stages: (i) a primary physicochemical treatment, (ii) a secondary biological treatment, comprising nitrification and denitrification treatment zones, and finally (iii) an elimination step by disinfection through ultraviolet (UV) radiation. Konya advanced biological WWTP is being operated as 4-stage Bardenpho process (consisting of pre-anoxic, aerobic, post-anoxic, and post-aerobic treatment zones, respectively) with partial nitrogen removal and treats about 200,000 m³ of wastewater daily. While Konya WWTP mainly receives domestic wastewater, it also receives industrial and hospital wastewater. Since there are many different sectors, especially automotive, metal, and machinery manufacturing industries in Konya City, about 15,000 m³/day of industrial wastewater comes to Konya WWTP via a combined sewerage system. In addition, approximately 6000 m³ of wastewater generated in hospitals per day also comes to Konya WWTP.

The schematic flow diagram and determined sampling points of the studied Konya WWTP are given in Figure 1. Sampling campaigns were conducted in the winter (February) and summer (August) seasons of the 2021 year. There are two main aims for choosing February and August, which have a six-month time difference between them, in this study. The first goal is to detect the reflection

of different antibiotic usage patterns of people in the winter and summer seasons on raw wastewater. The second goal is to determine the possible changes in the treatment performance of the studied WWTP on selected antibiotics in the two seasons when the wastewater temperature difference will be highest. Wastewater samples were collected once from each of the three sampling points on non-rainy days in the second week of February and August. Wastewater samples were collected as composite samples (2-h) from the determined sampling points. Wastewater samples (0.5 L) taken every 30 min during a 2-h period were collected in amber glass bottles (2 L) to give a 2-h composite. This sampling technique provides the advantage of a more representation composite, especially during rapidly fluctuating conditions. In addition, hydraulic retention times of the wastewater treatment units of the studied WWTP were considered while sampling. All wastewater samples were kept in the ice bath until they were brought to the laboratory from the WWTP and stored in a refrigerator at 4 °C until analysis. Finally, all antibiotic analyses were carried out within 2-3 days following the day the wastewater samples were collected. In 2021, when the sampling campaigns were carried out, the average values of SRT and HRT, two important operating parameters of Konya WWTP, were 10 days and 17 hours, respectively. In addition, the average values of mixed liquor suspended solids (MLSS) and dissolved oxygen (DO), two other operational conditions of the biological treatment process of Konya WWTP, were 3,600 and 1.2 mg/L, respectively.

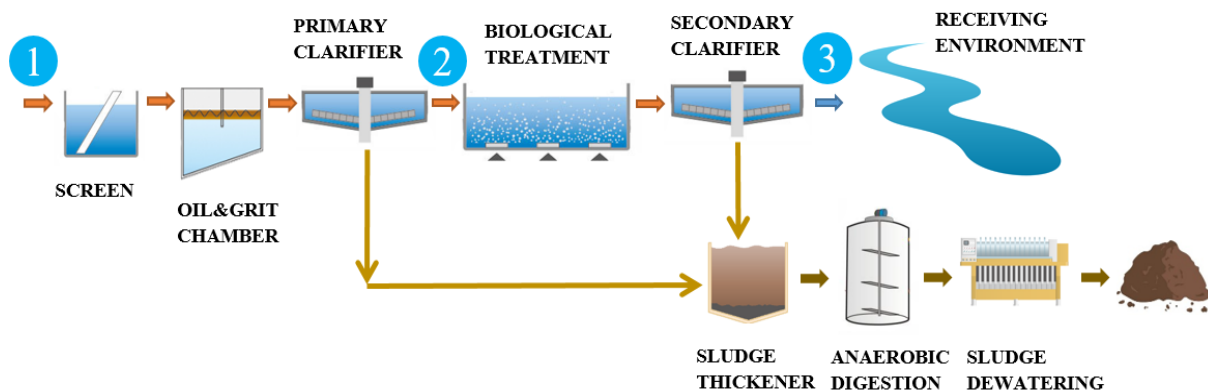


Figure 1. Schematic flow diagram and wastewater sampling points of Konya WWTP.

2.3 Instrumental analysis

A single extraction method was applied to the collected wastewater samples. Firstly, wastewater samples were filtered by syringe filters (0.45 µm). After filtration, solid phase extraction (SPE) method was applied to samples. During this process, SPE cartridges, Oasis HLB (3 mL/60 mg), were conditioned at 20 mL of methanol and 6 mL of deionized water. Followed by the conditioning process, 1

L wastewater sample was passed through the SPE cartridges.

After drying under a vacuum process (10 mL/min), the antibiotics in the cartridges were eluted with 10 mL of methanol. The eluted extracts were then concentrated using a gentle nitrogen stream. Afterward, selected internal standards were added. Finally, extracts were analyzed using the Triple Quadrupole LC-MS/MS system

(Agilent, CA, USA) according to the slightly modified method of EPA 1694. Besides, collected wastewater samples were analyzed by LC-MS/MS in two replicates. Analysis conditions of the studied antibiotics in the LC-MS/MS and achieved recoveries for antibiotics are shown in Table 2.

2.4 Calculation of removal efficiency

In this study, removal efficiencies of the three investigated antibiotics at different treatment stages of Konya WWTP were investigated seasonally. In this context, the removal performances of pre-treatment, biological treatment, and total treatment stages of Konya WWTP for antibiotic compounds were calculated separately. The formulas used to calculate the removal

efficiencies of antibiotics in different treatment stages of the Konya WWTP are given in equations (1-3) below.

Removal of pre-treatment;

$$(\%) = \frac{C_{raw\ ww} - C_{pc}}{C_{raw\ ww}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Removal of biological treatment;

$$(\%) = \frac{C_{pc} - C_{sc}}{C_{pc}} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Total removal;

$$(\%) = \frac{C_{raw\ ww} - C_{sc}}{C_{raw\ ww}} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

"C", "ww", "pc", and "sc" used in the formulas denote concentration, wastewater, primary clarifier, and secondary clarifier, respectively.

Table 2. Analysis conditions of LC-MS/MS and obtained recoveries for studied antibiotics.

Antibiotics	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Product ions (m/z)	Recovery (%)
CIP	18.65	332	314, 231	88 – 99
SMX	19.03	254	156, 92	94 – 103
AZI	20.06	749	591, 158	85 – 101

Table 3. Comparison of influent concentrations (ng/L) of investigated antibiotics in WWTPs, located in some countries in different geographical regions.

Antibiotics	Country	Occurrence concentration	References
CIP	Türkiye	725.3 (S) – 4,577.2 (W)	<i>This study</i>
	Türkiye	218.6 – 2,733.5	(Nas et al. 2021a)
	China	1,684 – 3,585	(Mostafa et al. 2023)
	Iran	552.6 – 796.2	(Mirzaei et al. 2018)
	Spain	1,270 – 149,700	(Bijlsma et al. 2021)
	Peru	2,910 – 4,700	(Nieto-Juárez et al. 2021)
SMX	Türkiye	258.9 (S) – 409.4 (W)	<i>This study</i>
	Türkiye	<50 – 179.7	(Nas et al. 2021a)
	Korea	49 – 410	(Sim et al. 2011)
	Italy	30.7 – 155.8	(Spataro et al. 2019)
	USA	1,860 – 2,146	(Phonsiri et al. 2019)
	Colombia	123 – 558	(Botero-Coy et al. 2018)
AZI	Türkiye	391.7 (S) – 788.9 (W)	<i>This study</i>
	China	1.5 – 1,687.2	(Ben et al. 2018)
	Japan	199 – 371	(Yasojima et al. 2006)
	Latvia	70 – 150	(Pugajeva et al. 2017)
	Canada	61 – 2,500	(Guerra et al. 2014)
	Egypt	<54 – 660	(Younes et al. 2019)

*S: Summer, W: Winter.

3. Results and Discussions

3.1 Occurrence of antibiotics in Konya WWTP

In Table 3, seasonal occurrence concentrations of the antibiotic compounds investigated in Konya WWTP are given together with some other studies in the literature. As given in Table 3, the compound detected in the highest concentrations in raw wastewater of Konya WWTP in both winter and summer seasons was determined as CIP among the investigated antibiotics. In addition, although there was not much difference between the two seasons, AZI was also detected in higher concentrations than SMX

in raw wastewater. Annual average concentrations of CIP, AZI, and SMX in raw wastewater were determined to be about 2.6, 0.6, and 0.3 $\mu\text{g/L}$, respectively. In this context, it can be said that CIP is the most consumed antibiotic compound in Konya City among the investigated antibiotics. The variability of antibiotic concentrations detected in the raw wastewater of WWTPs of different countries shown in Table 3 can be associated with drug consumption behavior and amount in each country, daily water consumption per capita, population density, weather conditions, and type of sewer system used (Khasawneh and Palaniandy 2021, Tran et al. 2016).

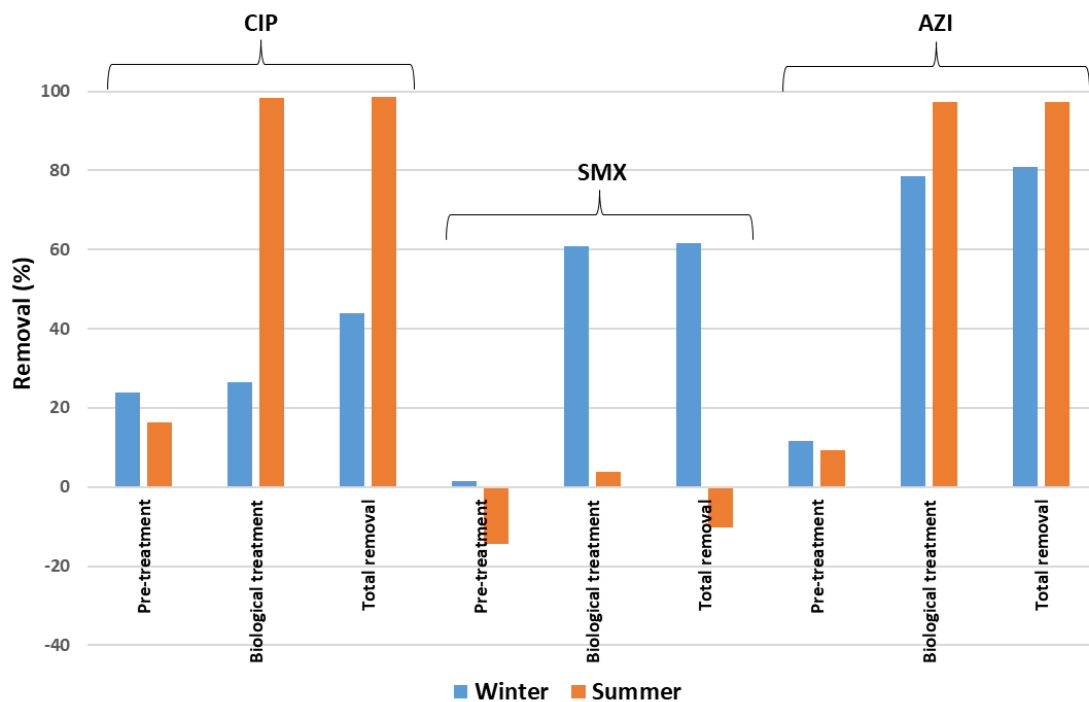


Figure 2. Removal efficiencies of studied antibiotics, CIP, SMX, and AZI, in different treatment stages of Konya advanced biological WWTP

Another critical finding obtained within the scope of the study is that the raw wastewater concentrations detected in winter for all three investigated antibiotic compounds are higher than in summer.

This situation can be attributed to the fact that people get sick more frequently in the winter season and, accordingly, consume more drugs than in other seasons (Dolu and Nas 2023a, Nas et al. 2021b). This was observed much more prominently, especially for CIP, among the investigated antibiotics. The CIP concentration detected in raw wastewater in winter is approximately 6.3 times that determined in summer, while this ratio is about 2.0 and 1.6 for AZI and SMX, respectively. This may be related to the fact that CIP is prescribed much more often than SMX and AZI, especially for the treatment of respiratory tract infections seen in humans in the winter season.

3.2 Fate and removal of antibiotics in Konya WWTP

Figure 2 shows the removal efficiencies of the investigated antibiotics, CIP, SMX, and AZI, in different treatment stages of the Konya WWTP. As shown in Figure 2, CIP and AZI were treated in the pre-treatment of the Konya WWTP to some extent, while SMX was not. The annual average removal efficiencies achieved for CIP, AZI, and SMX in the pre-treatment stage of the plant were determined as 20.0%, 10.5%, and -6.4%, respectively. Obtained removal efficiencies are consistent with the log K_d values given for the antibiotic compounds in Table 1, showing that the sorption onto primary sludge is a valid removal mechanism for the investigated antibiotics (Dolu and Nas 2023b). Determined negative removal efficiency in the pre-treatment for SMX, which has the lowest potential for sorption onto sludge, can be associated with

the tendency of the possible metabolites and/or conjugates of SMX present in wastewater to return to the main compound (Blair et al. 2015, Göbel et al. 2007).

As shown in Figure 2, the antibiotic compounds were mainly eliminated in the biological treatment stage of the plant. The annual average removal efficiencies for CIP, SMX, and AZI in the biological treatment of Konya WWTP were determined as >62.5%, 32.4%, and >87.8%, respectively. The relatively high removals achieved in the biological treatment stage of the plant for the investigated antibiotics reveal that the removal mechanisms that are mainly effective in the elimination of these compounds are biodegradation and/or biotransformation (Nas et al. 2021a, Verlicchi and Zambello 2015). On the other hand, it was determined that the removal efficiencies achieved in the biological treatment stage of Konya WWTP were affected by the seasons for all three investigated antibiotics. This situation is much more evident for both CIP and SMX than for AZI. In the biological treatment of the plant, the removal efficiency achieved for CIP in the summer season increased significantly compared to the winter season, while the opposite situation was observed for SMX. Apart from the specific physicochemical properties of the investigated compounds, it can be explained by the fact that the compounds can behave quite differently in the biological treatment stages of WWTPs based on the wastewater temperature changing depending on the seasons (Golovko et al. 2014, Nas et al. 2021b, Sun et al. 2014). Besides, it is a remarkable finding that unlike the other investigated two antibiotics, CIP and SMX, AZI was highly removed in the biological treatment stage of the plant regardless of the seasons. This can be explained by the rapid biodegradation and/or transformation of AZI during the biological treatments of the WWTPs (Golovko et al. 2021, Verlicchi and Zambello 2015). In addition, Senta et al. (2019) reported that many metabolites of AZI were detected in wastewater along with AZI and that the removal efficiencies of AZI obtained in WWTPs largely depend on the biological transformation reactions between AZI and the existing metabolites.

Different total removal efficiencies were achieved during the two seasons in Konya WWTP for the investigated antibiotics, mainly based on the removals obtained in the plant's biological treatment. While the total removals for CIP, SMX, and AZI in Konya WWTP were 44.0%, 61.6%, and 81.0% for the winter season, respectively, it was determined as >98.6%, -10.1%, and >97.4% in the summer season. While the total removal efficiencies of CIP and AZI achieved in the studied WWTP were determined to be higher in the summer season, the

opposite situation was experienced for SMX. As well as the seasonal variations seen for the occurrence concentrations of antibiotics in WWTPs, total removals obtained for antibiotic compounds in WWTPs are also closely related to many seasonal environmental factors (solar irradiance, rainfall, temperature, microbial biodegradation, etc.) (Beltrán de Heredia et al. 2023, Golovko et al. 2014). For example, in addition to providing the energy source for photosynthesis, especially in WSPs, light also provides a major pathway for the degradation of micropollutants, including antibiotics, through direct or indirect UV photodegradation (Gruchlik et al. 2018). It has been reported that the photodegradation rate of pharmaceuticals varies depending on the intensity of solar radiation according to the seasons, and higher removals may occur for photodegradable compounds in summer due to higher solar radiation compared to winter (Matamoros et al., 2015).

Some studies have reported that environmental antibiotic concentrations decrease during the summer due to photodegradation and/or microbial biodegradation promoted by stronger solar radiation intensities and higher temperatures (Osińska et al. 2020, Jiang et al. 2021). It has been stated that heavy rainfall, another factor affecting the removal of antibiotics in WWTPs, deteriorates the removal of antibiotics in plants, especially in the winter (Vieno et al. 2007). In addition, it has been reported that rainfall reduces antibiotic concentrations via dilution in WWTPs, which causes suppression of microbial activities and negatively affects the removal of antibiotics together with ARB and ARGs in plants (Yang et al. 2022, Gao et al. 2022).

Based on the average of the two seasons, CIP (>71.3%) and AZI (>89.2%) were removed from moderate to high levels in the Konya advanced biological WWTP, while SMX (25.7%) was poorly removed. In another study conducted in the same WWTP in the summer season, the determination of total removal higher than 94% for CIP was compatible with our study results. In the same study, the reported total removal efficiency of -133.4% for SMX is consistent with our study result in terms of determining negative removal for SMX in the summer season but differs in terms of the achieved total negative removal (Nas et al. 2021a). Supporting our results, in a study conducted in China, positive removal efficiencies (4.6% and 26.3%) were determined for SMX in the winter season in two different WWTPs with a similar configuration to the Konya WWTP, while negative removal efficiencies (-19.7% and -40.4%) were reported in the summer season (Zhang et al. 2015).

Many studies have reported that negative removal efficiencies were obtained for some antibiotic compounds in the biological wastewater treatment process (Gobel et al. 2007, Blair et al. 2015, Kumar et al. 2022). For example, Gobel et al. (2007) reported that negative removal efficiencies were achieved for many antibiotics, including SMX ($-107 \pm 8\%$). Similarly, Blair et al. (2015) have determined negative removal efficiencies for some antibiotics, including SMX (-35.8%), during biological wastewater treatment. The authors explained that the negative removal efficiencies for antibiotic compounds were the result of the transformation of the conjugated forms into the parent compounds during biological treatment by microorganisms. N-acetyl-SMX, one of the most important metabolites of SMX, generally accounts for more than 50% of an administered dose in human excretion and can be found in influents of WWTPs at concentrations 2.5-3.5 times higher than the parent compound SMX (Zhang et al. 2015). It has been reported that in some studies, negative removal efficiencies were obtained for the parent compound SMX during secondary treatment, while removal efficiencies of up to 96% were determined for N-acetyl-SMX. The negative removal efficiencies obtained for SMX in these studies were mainly explained by the deconjugation of N-acetyl-SMX to SMX during wastewater treatment and the resulting increase in SMX concentration (Joss et al. 2006, Göbel et al. 2007, Brown et al. 2018, Zhang et al. 2023).

In an urban WWTP in Sweden with a wastewater treatment capacity of 20,000 m³, which is being operated as the activated sludge process, the overall removal efficiency for CIP has been reported as 90% (Zorita et al. 2009). Total removal efficiencies of approximately 67.0% and 85.3% were reported for CIP and SMX in a one-week study every day in the spring season at a WWTP located in Saudi Arabia (Mostafa et al. 2023). While the total removal efficiency obtained for CIP in the mentioned study is in excellent agreement with our study results, the high removal efficiency achieved for SMX in the same study is not compatible with our study results. These differences can be attributed to the configuration and operating conditions of the studied WWTPs and the seasons in which the studies were conducted. In general, studies in the literature report a total removal efficiency of 50% and above in WWTPs for CIP (Mohapatra et al. 2016, Verlicchi et al. 2012), while a much wider range of total removals, including from negative removals to high positive elimination rates, have been determined for SMX (Phonsiri et al. 2019, Khasawneh and Palaniandy 2021). Total removal efficiencies of 65% and 71% were reported for AZI in two advanced biological WWTPs in the USA (Gao

et al. 2012) and Iran (Mirzaei et al. 2018), where 51,000 and 24,000 m³/day of wastewater were treated, respectively. The total removal efficiencies obtained for AZI in both studies are more compatible with our removal efficiency obtained in the winter season for AZI than in the summer season. On the other hand, some studies have reported poor removals of AZI in the WWTPs. For example, the mean total removal efficiencies of AZI at two different WWTPs in India were determined as 22% and 31% (Arun et al. 2022). In another study, as a result of the sampling campaigns carried out every day for a week at two different WWTPs in Colombia, the total mean removals of AZI in both plants remained below 40% (Botero-Coy et al. 2018). As a result, although diverse removals have been determined for AZI in various types of WWTPs, it was determined that the average removal efficiency obtained for AZI in our study was higher than in the literature.

4. Conclusions

In this research, the occurrence, fate, and removal of the three typical antibiotics, CIP, SMX, and AZI, were investigated in a large-scale urban WWTP in a metropolitan city in the winter and summer seasons. For all three investigated antibiotics, the occurrence concentrations detected in raw wastewater in winter were higher than in summer. It was determined that the pre-treatment stage of the studied advanced biological WWTP was not very effective (<20%) in eliminating the antibiotic compounds. Liquid phase concentrations of the antibiotics mainly changed in the biological treatment stage along the wastewater line of the WWTP. While CIP and AZI behaved quite differently depending on the seasons in the plant's biological treatment, AZI exhibited similar behavior. The different behaviors observed for antibiotics in the biological treatment stage can be interpreted as the change in microbial activity as a result of the changing wastewater temperature during seasons. Depending on both specific physicochemical properties of the investigated antibiotics and different seasons, divergent seasonal total removal efficiencies were achieved in Konya advanced biological WWTP. CIP (44%) and SMX (61.6%) were moderately treated in the WWTP in the winter season. However, in the summer season, CIP (>98.6%) was almost completely removed in the plant, while SMX (-10.1%) was not removed at all. The other antibiotic compound investigated, AZI, was eliminated at high removal efficiencies (81.0% and >97.4%) in WWTP in both seasons and was determined as the antibiotic compound that was least affected by the seasons. As a result, it has been observed that the removal performance of advanced biological WWTP for antibiotics varies significantly based on the seasons and is

insufficient for preventing the spread of antibiotics to the receiving environments.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, investigation, methodology, sampling and analyzing, validation, visualization, writing – original draft, and writing – review and editing.

Author-2: Investigation, methodology, and writing – review and editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability Statement

The authors declare that the main data supporting the findings of this work are available within the article.

Acknowledgement

The authors acknowledge the Konya Water and Sewerage Administration (KOSKI).

5. References

- Ajayi, A. O., Odeyemi, A. T., Akinjogunla, O. J., Adeyeye, A. B. and Ayo-ajayi, I., 2024. Review of antibiotic-resistant bacteria and antibiotic resistance genes within the one health framework. *Infection Ecology & Epidemiology*, **14** (1), 2312953. <https://doi.org/10.1080/20008686.2024.2312953>
- Anjali, R. and Shanthakumar, S., 2019. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, **246**, 51-62. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.090>
- Arun, S., Xin, L., Gaonkar, O., Neppolian, B., Zhang, G. and Chakraborty, P., 2022. Antibiotics in sewage treatment plants, receiving water bodies and groundwater of Chennai city and the suburb, South India: Occurrence, removal efficiencies, and risk assessment. *Science of The Total Environment*, **851**, 158195. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158195>
- Beltrán de Heredia, I., Garbisu, C., Alkorta, I., Urrea, J., González-Gaya, B. and Ruiz-Romera, E., 2023. Spatio-seasonal patterns of the impact of wastewater treatment plant effluents on antibiotic resistance in river sediments. *Environmental Pollution*, **319**, 120883. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120883>
- Ben, W., Zhu, B., Yuan, X., Zhang, Y., Yang, M. and Qiang, Z., 2018. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes. *Water Research*, **130**, 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.057>
- Berendonk, T. U., Manaia, C. M., Merlin, C., Fatta-Kassinos, D., Cytryn, E., Walsh, F., Bürgmann, H., Sørum, H., Norström, M., Pons, M.-N., Kreuzinger, N., Huovinen, P., Stefani, S., Schwartz, T., Kisand, V., Baquero, F. and Martinez, J. L., 2015. Tackling antibiotic resistance: the environmental framework. *Nature Reviews Microbiology*, **13** (5), 310-317. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3439>
- Bijlsma, L., Pitarch, E., Fonseca, E., Ibáñez, M., Botero, A. M., Claros, J., Pastor, L. and Hernández, F., 2021. Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 105548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105548>
- Blair, B., Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R. and Grundl, T., 2015. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere*, **134**, 395-401. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.078>
- Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R. J., Castillo, N., Arias-Marín, L. P., Manrique-Losada, L., Torres-Palma, R., Moncayo-Lasso, A. and Hernández, F., 2018. 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater'. *Science of The Total Environment*, **642**, 842-53. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>
- Brown, A. K. and Wong, C. S., 2018. Distribution and fate of pharmaceuticals and their metabolite conjugates in a municipal wastewater treatment plant. *Water Research*, **144**, 774-783. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.034>
- Cha, J. and Carlson, K. H., 2019. Biodegradation of veterinary antibiotics in lagoon waters. *Process Safety and Environmental Protection*, **127**, 306-13. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.009>
- Cui, D., Chen, Z., Cheng, X., Zheng, G., Sun, Y., Deng, H. and Li, W., 2021. Efficiency of sulfamethoxazole removal from wastewater using aerobic granular sludge: influence of environmental factors. *Biodegradation*, **32** (6), 663-676. <https://doi.org/10.1007/s10532-021-09959-6>
- Dolu, T. and Nas, B., 2023a. Dissemination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and metabolites from wastewater treatment plant to soils and agricultural crops via real-scale different agronomic practices. *Environmental Research*, **227**, 115731. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115731>

- Dolu, T. and Nas, B., 2023b. Full-scale anaerobic digestion of sewage sludges: Fate evaluation of pharmaceuticals and main metabolites. *Journal of Water Process Engineering*, **51**, 103366.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103366>
- Gao, L., Shi, Y., Li, W., Niu, H., Liu, J. and Cai, Y., 2012a. Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*, **86**, 665-71.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.019>
- Gao, P., Ding, Y., Li, H. and Xagorarakis, I., 2012b. Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes. *Chemosphere*, **88**, 17-24.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.017>
- Gao, Y.-X., Li, X., Fan, X.-Y., Zhao, J.-R. and Zhang, Z.-X., 2022. Wastewater treatment plants as reservoirs and sources for antibiotic resistance genes: A review on occurrence, transmission and removal. *Journal of Water Process Engineering*, **46**, 102539.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102539>
- Golovko, O., Kumar, V., Fedorova, G., Randak, T. and Grabic, R., 2014. Seasonal changes in antibiotics, antidepressants/psychiatric drugs, antihistamines and lipid regulators in a wastewater treatment plant. *Chemosphere*, **111**, 418-26.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.132>
- Golovko, O., Örn, S., Söregård, M., Frieberg, K., Nassazzi, W., Lai, F. Y. and Ahrens, L., 2021. Occurrence and removal of chemicals of emerging concern in wastewater treatment plants and their impact on receiving water systems. *Science of The Total Environment*, **754**, 142122.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142122>
- Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H. and Giger, W., 2007. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of The Total Environment*, **372**, 361-71.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.039>
- Gruchlik, Y., Linge, K. and Joll, C., 2018. Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review. *Journal of Environmental Management*, **206**, 202-214.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.020>
- Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaei, M. and Smyth, S. A., 2014. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, **473-474**, 235-43.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.008>
- Guo, X., Pang, W., Dou, C. and Yin, D., 2017. Sulfamethoxazole and COD increase abundance of sulfonamide resistance genes and change bacterial community structures within sequencing batch reactors. *Chemosphere*, **175**, 21-27.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.134>
- Hom-Diaz, A., Norvill, Z. N., Blázquez, P., Vicent, T. and Guieysse, B., 2017. Ciprofloxacin removal during secondary domestic wastewater treatment in high rate algal ponds. *Chemosphere*, **180**, 33-41.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.125>
- Inyinbor, A. A., Bello, O. S., Fadiji, A. E. and Inyinbor, H. E., 2018. Threats from antibiotics: A serious environmental concern. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**, 784-93.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.056>
- Jia, J., Cheng, M., Xue, X., Guan, Y. and Wang, Z., 2020. Characterization of tetracycline effects on microbial community, antibiotic resistance genes and antibiotic resistance of *Aeromonas* spp. in gut of goldfish *Carassius auratus* Linnaeus. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **191**, 110182.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110182>
- Jiang, X., Zhu, Y., Liu, L., Fan, X., Bao, Y., Deng, S., Cui, Y., Cagnetta, G., Huang, J. and Yu, G., 2021. Occurrence and variations of pharmaceuticals and personal-care products in rural water bodies: A case study of the Taige Canal (2018–2019). *Science of The Total Environment*, **762**, 143138.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143138>
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A., Thomsen, A. and Siegrist, H., 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, **40** (8), 1686-1696.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.014>
- K'Oreje, K. O., Vergeynst, L., Ombaka, D., De Wispelaere, P., Okoth, M., Van Langenhove, H. and Demeestere, K., 2016. Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. *Chemosphere*, **149**, 238-44.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.095>
- Khasawneh, O. F. S. and Palaniandy, P., 2021. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. *Process Safety and Environmental Protection*, **150**, 532-56.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.045>
- Klein, E. Y., Van Boeckel, T. P., Martinez, E. M., Pant, S., Gandra, S., Levin, S. A., Goossens, H. and Laxminarayan, R., 2018. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **115** (15), E3463-E3470.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1717295115>

- Kumar, A. and Pal, D., 2018. Antibiotic resistance and wastewater: Correlation, impact and critical human health challenges. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**, 52-58.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.059>
- Kumar, M., Ngasepam, J., Dhangar, K., Mahlknecht, J. and Manna, S., 2022. Critical review on negative emerging contaminant removal efficiency of wastewater treatment systems: Concept, consistency and consequences. *Bioresource Technology*, **352**, 127054.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127054>
- Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, **75**, 417-34.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
- Li, B. and Zhang, T., 2010. Biodegradation and Adsorption of Antibiotics in the Activated Sludge Process. *Environmental Science & Technology*, **44**, 3468-73.
<https://doi.org/10.1021/es903490h>
- Li, S., Zhang, R., Hu, J., Shi, W., Kuang, Y., Guo, X. and Sun, W., 2019. Occurrence and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes in natural and constructed riverine wetlands in Beijing, China. *Science of The Total Environment*, **664**, 546-53.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.043>
- Li, S., Ondon, B. S., Ho, S.-H., Jiang, J. and Li, F., 2022. Antibiotic resistant bacteria and genes in wastewater treatment plants: From occurrence to treatment strategies. *Science of The Total Environment*, **838**, 156544.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156544>
- Lorenzo, P., Adriana, A., Jessica, S., Carles, B., Marinella, F., Marta, L., Luis, B. J. and Pierre, S., 2018. Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, **206**, 70-82.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.163>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X. C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, **473-474**, 619-41.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I. and Alonso, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*, **239-240**, 40-47.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.068>
- Matamoros, V., Gutiérrez, R., Ferrer, I., García, J. and Bayona, J. M., 2015. Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: a pilot-scale study. *Journal of Hazardous Materials*, **288**, 34-42.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.002>
- McFarland, J. W., Berger, C. M., Froshauer, S. A., Hayashi, S. F., Hecker, S. J., Jaynes, B. H., Jefson, M. R., Kamicker, B. J., Lipinski, C. A., Lundy, K. M., Reese, C. P. and Vu, C. B., 1997. Quantitative Structure–Activity Relationships among Macrolide Antibacterial Agents: In Vitro and in Vivo Potency against *Pasteurella multocida*. *Journal of Medicinal Chemistry*, **40**, 1340-46.
<https://doi.org/10.1021/jm960436i>
- Meek, R. W., Vyas, H. and Piddock, L. J. V., 2015. Nonmedical Uses of Antibiotics: Time to Restrict Their Use?. *PLOS Biology*, **13**, e1002266.
<https://doi.org/10.1371/journal.pbio.1002266>
- Mirzaei, R., Yunesian, M., Nasser, S., Gholami, M., Jalilzadeh, E., Shoeibi, S. and Mesdaghinia, A., 2018. Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran. *Science of The Total Environment*, **619-620**, 446-59.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.272>
- Mirzaie, F., Teymori, F., Shahcheragh, S., Dobaradaran, S., Arfaeina, H., Kafaei, R., Sahebi, S., Farjadfard, S. and Ramavandi, B., 2022. Occurrence and distribution of azithromycin in wastewater treatment plants, seawater, and sediments of the northern part of the Persian Gulf around Bushehr port: A comparison with Pre-COVID 19 pandemic. *Chemosphere*, **307**, 135996.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135996>
- Mohapatra, S., Huang, C.-H., Mukherji, S. and Padhye, L. P., 2016. Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States. *Chemosphere*, **159**, 526-35.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.047>
- Mostafa, A., Shaaban, H., Alqarni, A., Al-Ansari, R., Alrashidi, A., Al-Sultan, F., Alsulaiman, M., Alsaif, F. and Aga, O., 2023. Multi-class determination of pharmaceuticals as emerging contaminants in wastewater from Eastern Province, Saudi Arabia using eco-friendly SPE-UHPLC-MS/MS: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Microchemical Journal*, **187**, 108453.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108453>
- Nas, B., Dolu, T. and Koyuncu, S., 2021a. Behavior and Removal of Ciprofloxacin and Sulfamethoxazole Antibiotics in Three Different Types of Full-Scale Wastewater Treatment Plants: A Comparative Study. *Water, Air, & Soil Pollution*, **232**, 127.
<https://doi.org/10.1007/s11270-021-05067-6>

- Nas, B., Dolu, T., Argun, M. E., Yel, E., Ateş, H. and Koyuncu, S., 2021b. Comparison of advanced biological treatment and nature-based solutions for the treatment of pharmaceutically active compounds (PhACs): A comprehensive study for wastewater and sewage sludge. *Science of The Total Environment*, **779**, 146344.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146344>
- Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, M. and Yel, E., 2017. Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater. *Selçuk University, Journal of Engineering, Science and Technology*, **5**, 133–143.
<https://doi.org/10.15317/Scitech.2017.77>
- Neyestani, M., Dickenson, E., McLain, J., Robleto, E., Rock, C. and Gerrity, D., 2017. Impacts of solids retention time on trace organic compound attenuation and bacterial resistance to trimethoprim and sulfamethoxazole. *Chemosphere*, **182**, 149-158.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.121>
- Nieto-Juárez, J. I., Torres-Palma, R. A., Botero-Coy, A. M. and Hernández, F., 2021. Pharmaceuticals and environmental risk assessment in municipal wastewater treatment plants and rivers from Peru. *Environment International*, **155**, 106674.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106674>
- Oberoi, A. S., Jia, Y., Zhang, H., Khanal, S. K. and Lu, H., 2019. Insights into the Fate and Removal of Antibiotics in Engineered Biological Treatment Systems: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, **53** (13), 7234-7264.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01131>
- Okuda, T., Yamashita, N., Tanaka, H., Matsukawa, H. and Tanabe, K., 2009. Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants. *Environment International*, **35**, 815-20.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.006>
- Olicón-Hernández, D. R., González-López, J. and Aranda, E., 2017. Overview on the Biochemical Potential of Filamentous Fungi to Degrade Pharmaceutical Compounds. *Frontiers in Microbiology*, **8**.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01792>
- Osińska, A., Korzeniewska, E., Harnisz, M., Felis, E., Bajkacz, S., Jachimowicz, P., Niestępski, S. and Konopka, I., 2020. Small-scale wastewater treatment plants as a source of the dissemination of antibiotic resistance genes in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, **381**, 121221.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121221>
- Pan, L.-j., Li, J., Li, C.-x., Tang, X.-d., Yu, G.-w. and Wang, Y., 2018. Study of ciprofloxacin biodegradation by a *Thermus* sp. isolated from pharmaceutical sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **343**, 59-67.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.009>
- Phonsiri, V., Choi, S., Nguyen, C., Tsai, Y.-L., Coss, R. and Kurwadkar, S., 2019. Monitoring occurrence and removal of selected pharmaceuticals in two different wastewater treatment plants. *SN Applied Sciences*, **1**, 798.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0774-z>
- Pugajeva, I., Rusko, J., Perkons, I., Lundanes, E. and Bartkevics, V., 2017. Determination of pharmaceutical residues in wastewater using high performance liquid chromatography coupled to quadrupole-Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **133**, 64-74.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.11.008>
- Sabri, N. A., van Holst, S., Schmitt, H., van der Zaan, B. M., Gerritsen, H. W., Rijnaarts, H. H. M. and Langenhoff, A. A. M., 2020. Fate of antibiotics and antibiotic resistance genes during conventional and additional treatment technologies in wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment*, **741**, 140199.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140199>
- Senta, I., Kostanjevecki, P., Krizman-Matasic, I., Terzic, S. and Ahel, M., 2019. Occurrence and behavior of macrolide antibiotics in municipal wastewater treatment: possible importance of metabolites, synthesis byproducts, and transformation products. *Environmental Science & Technology*, **53** (13), 7463-7472.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01420>
- Shahmahdi, N., Dehghanzadeh, R., Aslani, H. and Bakht Shokouhi, S., 2020. Performance evaluation of waste iron shavings (Fe0) for catalytic ozonation in removal of sulfamethoxazole from municipal wastewater treatment plant effluent in a batch mode pilot plant. *Chemical Engineering Journal*, **383**, 123093.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123093>
- Sim, W.-J., Lee, J.-W., Lee, E.-S., Shin, S.-K., Hwang, S.-R. and Oh, J.-E., 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere*, **82**, 179-86.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.026>
- Song, Z., Zhang, X., Ngo, H. H., Guo, W., Wen, H. and Li, C., 2019. Occurrence, fate and health risk assessment of 10 common antibiotics in two drinking water plants with different treatment processes. *Science of The Total Environment*, **674**, 316-26.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.093>
- Spataro, F., Ademollo, N., Pescatore, T., Rausedo, J. and Patrolecco, L., 2019. Antibiotic residues and endocrine disrupting compounds in municipal wastewater treatment plants in Rome, Italy. *Microchemical Journal*, **148**, 634-42.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.053>

- Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X. and Yu, C.-P., 2014. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. *Journal of Hazardous Materials*, **277**, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.056>
- Tran, N. H., Chen, H., Reinhard, M., Mao, F. and Gin, K. Y.-H., 2016. Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes. *Water Research*, **104**, 461-472. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.040>
- Urase, T., Kagawa, C. and Kikuta, T., 2005. Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Desalination*, **178** (1), 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.031>
- Van Boeckel, T. P., Pires, J., Silvester, R., Zhao, C., Song, J., Criscuolo, N. G., Gilbert, M., Bonhoeffer, S. and Laxminarayan, R., 2019. Global trends in antimicrobial resistance in animals in low-and middle-income countries. *Science*, **365** (6459), eaaw1944. <https://doi.org/10.1126/science.aaw1944>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M. and Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment*, **429**, 123-55. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Verlicchi, P. and Zambello, E., 2015. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil — A critical review. *Science of The Total Environment*, **538**, 750-67. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.108>
- Vermillion Maier, M. L. and Tjeerdema, R. S., 2018. Azithromycin sorption and biodegradation in a simulated California river system. *Chemosphere*, **190**, 471-80. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.008>
- Vieno, N., Tuhkanen, T. and Kronberg, L., 2007. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research*, **41** (5), 1001-1012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.017>
- Wang, B., Xu, Z. and Dong, B., 2024. Occurrence, fate, and ecological risk of antibiotics in wastewater treatment plants in China: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **469**, 133925. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133925>
- Wang, J., Chu, L., Wojnárovits, L. and Takács, E., 2020. Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) in municipal wastewater treatment plant: An overview. *Science of The Total Environment*, **744**, 140997. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140997>
- Wu, C., Spongberg, A. L. and Witter, J. D., 2009. Sorption and biodegradation of selected antibiotics in biosolids. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **44**, 454-61. <https://doi.org/10.1080/10934520902719779>
- Wu, M.-H., Que, C.-J., Xu, G., Sun, Y.-F., Ma, J., Xu, H., Sun, R. and Tang, L., 2016. Occurrence, fate and interrelation of selected antibiotics in sewage treatment plants and their receiving surface water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **132**, 132-39. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.06.006>
- Yang, S.-F., Lin, C.-F., Lin, A. Y.-C. and Hong, P.-K. A., 2011. Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions. *Water Research*, **45** (11), 3389-3397. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.052>
- Yang, Y., Ji, Y., Gao, Y., Lin, Z., Lin, Y., Lu, Y. and Zhang, L., 2022. Antibiotics and antimycotics in waste water treatment plants: Concentrations, removal efficiency, spatial and temporal variations, prediction, and ecological risk assessment. *Environmental Research*, **215**, 114135. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114135>
- Yasojima, M., Nakada, N., Komori, K., Suzuki, Y. and Tanaka, H., 2006. Occurrence of levofloxacin, clarithromycin and azithromycin in wastewater treatment plant in Japan. *Water Science and Technology*, **53**, 227-33. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.357>
- Yi, K., Wang, D., QiYang, Li, X., Chen, H., Sun, J., An, H., Wang, L., Deng, Y., Liu, J. and Zeng, G., 2017. Effect of ciprofloxacin on biological nitrogen and phosphorus removal from wastewater. *Science of The Total Environment*, **605-606**, 368-375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.215>
- Younes, H. A., Mahmoud, H. M., Abdelrahman, M. M. and Nassar, H. F., 2019. Seasonal occurrence, removal efficiency and associated ecological risk assessment of three antibiotics in a municipal wastewater treatment plant in Egypt. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **12**, 100239. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100239>
- Yu, T.-H., Lin, A. Y.-C., Panchangam, S. C., Hong, P.-K. A., Yang, P.-Y. and Lin, C.-F., 2011. Biodegradation and bio-sorption of antibiotics and non-steroidal anti-inflammatory drugs using immobilized cell process. *Chemosphere*, **84**, 1216-22. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.045>
- Zhang, T. and Li, B., 2011. Occurrence, Transformation, and Fate of Antibiotics in Municipal Wastewater Treatment Plants. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **41** (11), 951-998.

<https://doi.org/10.1080/10643380903392692>

- Zhang, Y., Geng, J., Ma, H., Ren, H., Xu, K. and Ding, L., 2016. Characterization of microbial community and antibiotic resistance genes in activated sludge under tetracycline and sulfamethoxazole selection pressure. *Science of The Total Environment*, **571**, 479-486.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.014>
- Zhang, X., Zhao, H., Du, J., Qu, Y., Shen, C., Tan, F., Chen, J. and Quan, X., 2017. Occurrence, removal, and risk assessment of antibiotics in 12 wastewater treatment plants from Dalian, China. *Environmental Science and Pollution Research*, **24** (19), 16478-16487.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9296-7>
- Zhang, H., Du, M., Jiang, H., Zhang, D., Lin, L., Ye, H. and Zhang, X., 2015. Occurrence, seasonal variation and removal efficiency of antibiotics and their metabolites in wastewater treatment plants, Jiulongjiang River Basin, South China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **17** (1), 225-234.
<https://doi.org/10.1039/C4EM00457D>
- Zhang, H., Zou, H., Zhao, L. and Li, X., 2023. Seasonal distribution and dynamic evolution of antibiotics and evaluation of their resistance selection potential and ecotoxicological risk at a wastewater treatment plant in Jinan, China. *Environmental Science and Pollution Research*, **30** (15), 44505-44517.
<https://doi.org/10.1007/s11356-023-25202-6>
- Zhang, L., Zhu, Z., Zhao, M., He, J., Zhang, X., Hao, F. and Du, P., 2023. Occurrence, removal, emission and environment risk of 32 antibiotics and metabolites in wastewater treatment plants in Wuhu, China. *Science of The Total Environment*, **899**, 165681.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165681>
- Zheng, W., Wen, X., Zhang, B. and Qiu, Y., 2019. Selective effect and elimination of antibiotics in membrane bioreactor of urban wastewater treatment plant. *Science of The Total Environment*, **646**, 1293-1303.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.400>
- Zhou, L.-J., Ying, G.-G., Liu, S., Zhao, J.-L., Yang, B., Chen, Z.-F. and Lai, H.-J., 2013. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China. *Science of The Total Environment*, **452-453**, 365-376.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.010>
- Zorita, S., Mårtensson, L. and Mathiasson, L., 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of The Total Environment*, **407**, 2760-70.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.030>

In Silico Analysis of Alzheimer's Disease Mechanism Through DNA Methylation and Gene Expression Data

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 24.07.2023

Kabul/Accepted: 13.06.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Alzheimer Hastalığı Mekanizmasının DNA Metilasyonu ve Gen Ekspresyon Verileri Üzerinden İn Silico Analizi

Fatih ÖZEN¹ , Tuba SEVİMOĞLU*² 

¹Üsküdar Üniversitesi, Sağlık Uygulama Araştırma Merkezi, Tıbbi Biyokimya Laboratuvarı, İstanbul, Türkiye

²Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Hamidiye Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Ana Bilim Dalı, İstanbul, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Alzheimer Hastalığı (AD), şu anda tedavisi olmayan, hafızayı ve düşünce sürecini bozan, zayıflatıcı bir hastalıktır. Mevcut çalışmada, GEO veritabanında entegre bir araç olan GEO2R, AD ile ilişkili DNA metilasyonunu ve gen ekspresyonu veri kümelerini analiz etmek için kullanıldı. Diferansiyel olarak metillenmiş ve eksprese edilmiş AD genlerinden (DEMEG'ler) oluşan PPI ağı oluşturmak için BioGRID Veri Tabanından elde edilen veriler kullanıldı. PPI ağını topolojik olarak görüntülemek ve analiz etmek için Cytoscape kullanıldı. Hastalık ilişkilerini ve sinyal yollarını ortaya çıkarmak amacıyla zenginleştirme analizi yapmak için DAVID biyoinformatik programından yararlanıldı. Ayrıca, Connectivity Map 2 (Cmap 2) kullanılarak çalışmanın DEMEG'leri için farmakolojik hedefler olarak kullanılabilir potansiyel terapötik ajanlar olarak küçük moleküller ortaya konuldu. Sonuç olarak, SMURF1 ve UBE2D2 gibi AD için yeni biyobelirteç adayları olarak daha fazla araştırılabilir 502 ortak DEMEG ve çeşitli merkezi proteinler belirlendi. Alzheimer ile MAPK sinyal yolağının yanı sıra bağımlılık ve DEHB ve epilepsi gibi beyin hastalıkları arasındaki bağlantı da belirlendi. Ayrıca flukloksasilin, butamben, asetoheksamid gibi tedavi edici olarak kullanılabilir aday küçük moleküller de önerilmiştir. Bu çalışma, AD hastalığı mekanizması hakkındaki bilgilerimizi ilerletmek için DNA metilasyonu ve gen ekspresyonu verilerini birleştirmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alzheimer Hastalığı; Gen İfadesi; DNA Metilasyonu; Biyobelirteç; Küçük Moleküller

Abstract

Alzheimer's Disease (AD) is a debilitating disease impairing memory and thought process with currently no cure. In the current study, GEO2R, an integrated tool in the GEO database, was used to analyze DNA methylation and gene expression datasets associated with AD. Data from the BioGRID Database were used to create a PPI network of differentially methylation and expressed AD genes (DEMEGs). Cytoscape was used to image and analyze the PPI network topologically. The DAVID bioinformatics program was utilized to do enrichment analysis in order to uncover disease associations and signaling pathways. Furthermore, small molecules were predicted using Connectivity Map 2 (Cmap 2) as potential therapeutic agents that might be exploited as pharmacological targets for the study's DEMEGs. As a result, 502 mutual DEMEGs and several hubs that may be researched further as new biomarker candidates for AD such as SMURF1 and UBE2D2 were identified. The link between AD and the MAPK signaling pathway, as well as addiction and brain diseases such as ADHD and epilepsy has been established. Additionally, candidate small molecules that can be used as therapeutics such as flucloxacillin, butamben, and acetoheksamid were proposed. This study integrated DNA methylation and gene expression data to further our knowledge of the AD disease mechanism.

Keywords: Alzheimer's Disease; Gene Expression; DNA Methylation; Biomarker; Small Molecules

1. Introduction

The process of transforming genes consisting of DNA sequences into proteins that affect the phenotype is called gene expression (Signor and Nuzhdin 2018). DNA methylation is required to regulate tissue-specific gene expression and genomic repression. DNA methylation at various genomic regions may utilize various impacts on gene activities considering underlying genetic sequence (Han *et al.* 2007). The details of the complex relationship between DNA methylation and gene expression are not fully resolved but are of great importance for disease development. DNA methylation plays a variety of roles in

tissue-specific gene expression, including regulating the usage of alternative splicing sites during transcriptional splicing and selecting alternative promoters to increase or decrease gene expression. To fully understand disease mechanisms, it is necessary to understand the relationship between DNA methylation and gene expression (Ehrlich 2019, Sevimoğlu 2023).

Alzheimer's disease is a type of dementia, which is a progressing neurodegenerative disease that generates brain cell destruction. The symptoms of AD include a decline in thought, memory and behavioral activities that develop progressively (Ulep *et al.* 2018). Various gene

expression and DNA methylation studies have been carried out to understand the genetic mechanism of AD. For instance, a study regarding the AD disease epigenetic mechanisms has observed that the APOE gene plays an important role in methylation (Nourian *et al.* 2021). There are brain region-dependent differences in hypermethylation and hypomethylation in late-onset AD patients (Hanger and Wray 2010). Differences in DNA methylation and gene expression are related to disease processes such as neurodegeneration (Semick *et al.* 2019).

In this study DNA methylation and gene expression datasets of AD were analyzed and integrated to illuminate the mechanism associated with the disease. Construction of protein interaction networks and identification of hub proteins as well as enrichment analysis were achieved. In addition, small molecules that might be candidates in treatment of the disease were determined.

2. Material and Method

2.1. DNA Methylation and Gene Expression Data Acquisition

Raw data of high-throughput DNA methylation (GSE66351) and gene expression (GSE15222) datasets for AD were obtained from Gene Expression Omnibus (GEO) (Haertle *et al.* 2019). Samples of these datasets are from frontal cortex tissue.

2.2. DNA Methylation and Transcriptome Data Analysis

DNA methylation and gene expression data analysis were performed with GEO2R tool embedded in GEO database. GEO2R is an online tool that compares groups of samples in a GEO Series to discover genes that differ in expression across experimental settings. This tool makes use of various R packages from the Bioconductor project. Bioconductor is an open-source software project built on the R programming language that offers tools for analyzing high-throughput genetic data. Statistical analysis of each dataset was performed individually. In the analysis of DNA methylation dataset, FDR was checked with Benjamini-Hochberg method (Zhang *et al.* 2019). Cut-off values for statistical significance were p -value <0.05 and $|t| > 2$. The genes obtained as a result of this analysis are named differentially methylated genes (DMGs). RMA normalization (Irizarry *et al.* 2003) and linear models' method for microarray data (LIMMA) (Wettenhall and Smyth 2004) was used to identify differentially expressed genes (DEGs). The DEGs with p value less than 0.05 and with fold change less than 0.5 were considered down-regulated and those with a fold change greater than 2 were considered up-regulated. Annotation conversions were performed using the

HumanMethylation450 manifest file v1.2, bioDBnet (<https://biodbnet-abcc.ncifcrf.gov/db/db2db.php>), and gProfiler (Url-1). Mutual genes of the analyzed datasets are named differentially methylated and expressed genes (DEMEGs) of the study.

2.3. Protein-Protein Interaction (PPI) and Hub Protein Determination Related to the Diseases Under Study

The PPI network of the DEMEGs was constructed using protein interaction data from the BioGRID Database (Oughtred *et al.* 2018). Imaging and topological analysis of the network was performed using Cytoscape (Shannon *et al.* 2003). Hub proteins were identified by the dual metric approach utilizing the Cytohubba plug-in using the degree and betweenness centrality criteria (Chin *et al.* 2004). In a network, a node's degree is the number of links it has with other nodes. Betweenness centrality quantifies the degree to which the node is on the shortest path connecting additional sets of individuals in the network.

2.4. Enrichment Analysis for the Diseases Examined

Signaling pathways related to AD DEMEGs, and disease associations were carried out using DAVID bioinformatics tool, and results with p value <0.05 were accepted as significant (Huang *et al.* 2019). DAVID conducts analyses using a variety of databases. In this study, the KEGG (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes) database was selected for signaling pathways (Url-2), and Genetic Association Database (GAD) (Becker *et al.* 2004) was selected for disease associations.

2.5. Candidate Molecule Determination

Connectivity Map 2 (Cmap 2) was used to predict small molecules as candidate therapeutic agents that may serve as drug targets for the DEMEGs of the study (Lamb *et al.* 2006). This tool uses a Kolmogorov-Smirnov test statistic to rank molecular agents according to their similarity to the up/down-regulated DEMEGs provided. p value <0.05 was chosen for statistical significance, and top 20 molecules with negative mean values and negative enrichment values were selected.

3. Result

3.1. DNA Methylation and Transcriptome Data Analysis

In the present study GSE15222 and GSE66351 high-throughput DNA methylation and gene expression datasets were analyzed. Analysis revealed a total of 768 DEGs for GSE15222 dataset (580 up-regulated and 188 down-regulated) and 14230 DMGs for GSE66351 dataset. 502 mutual DEMEGs were uncovered (Figure 1). 367 of the mutual DEMEGs were upregulated and 135 were downregulated.

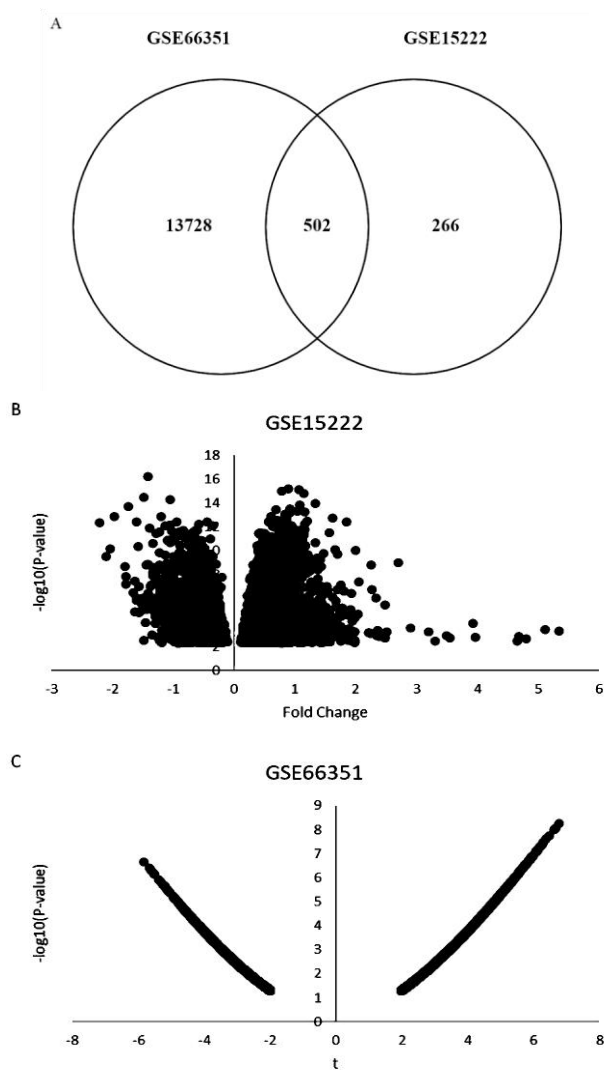


Figure 1. A) The mutual DEMEGs of AD B) volcano plot of DEGs in GSE15222 dataset and C) volcano plot of DMGs in GSE66351 dataset

3.2. PPI Network and Hub Proteins Related to the Disease Under Study

PPI network of the DEMEGs were constructed. There were 154 nodes and 165 edges of the network. Hub proteins were identified for the constructed DEMEG PPI network employing a dual metric approach with degree and betweenness centrality criteria (Figure 2). UBE2I, SRPK2, SMURF1 UBE2D2, RAD18 and CDC42 stood out as hubs of the network for both metrics.

3.3. Enrichment Analysis

Signaling pathways and associated diseases were explored through enrichment analysis of the mutual DEMEG list. Signaling pathways were detected employing KEGG database and accepting $p < 0.05$ (Table 1). There are 12 signaling pathways associated with the data. Prominent signaling pathways such as MAPK signaling pathway and PI3K-Akt emerged as a result of the analysis. Addictions such as nicotine and morphine also came into

view. The disease associations (GAD-Genetic Association Database) of the mutual DEMEGs were obtained using DAVID Bioinformatics tool with a $p < 0.05$ cut-off value (Table 2).

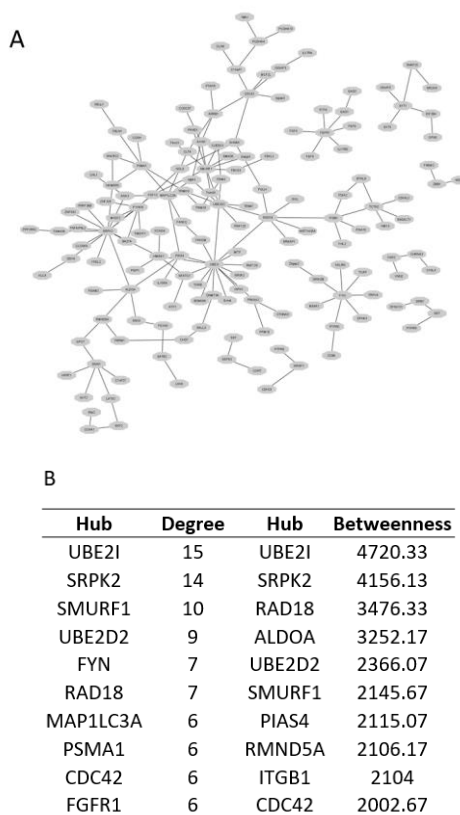


Figure 2. A) The constructed Protein-Protein Interaction Network for AD DEMEGs, B) hubs according to degree and betweenness metrics.

Table 1. Signaling pathway associations of the mutual DEMEGs

Signaling Pathway	P-Value
Neuroactive ligand-receptor interaction	2.02E-06
Nicotine addiction	0.0055
MAPK signaling pathway	0.0060
PI3K-Akt signaling pathway	0.0075
GABAergic synapse	0.0139
Morphine addiction	0.0156
Axon guidance	0.0158
Rap1 signaling pathway	0.0179
Arrhythmogenic right ventricular cardiomyopathy	0.0335
Taste transduction	0.0370
Butanoate metabolism	0.0413
ECM-receptor interaction	0.0427

There are 42 disease associations. Brain diseases such as ADHD, bipolar disorder, schizophrenia, autism, and epilepsy stood out. In line with signaling pathway associations, addictions such as alcoholism, heroin and marijuana abuse and tobacco use came into prominence in our enrichment analysis.

Table 2. Top 20 Disease Associations of the mutual DEMEGs

Disease	P-Value
several psychiatric disorders	2.80E-08
alcoholism	1.33E-06
Tobacco Use Disorder	2.85E-06
Cell Adhesion Molecules	1.51E-05
alcohol consumption	1.86E-05
ADHD	3.32E-05
cirrhosis, alcoholic; alcoholism	4.05E-05
schizophrenia	5.93E-05
Cleft Lip Cleft Palate	1.49E-04
Autism	1.98E-04
Bulimia	2.22E-04
Bipolar Disorder	9.97E-04
heroin abuse	0.0011
personality disorder	0.0014
epilepsy	0.0014
Marijuana Abuse Psychoses, Substance-Induced	0.0016
alcohol dependence	0.0019
Body Weight	0.0066
Alzheimer's disease	0.0075
Adiponectin	0.0086

Table 3. Candidate Therapeutic Agents for AD

Candidate Agent	Average Value	P-Value
Methotrexate	-0.421	0.0125
Acetohexamide	-0.399	0.0133
Proscillaridin	-0.550	0.0147
Ricinine	-0.195	0.0157
Telenzepine	-0.390	0.0161
Isoniazid	-0.305	0.0163
Rifampicin	-0.501	0.0168
Flutamide	-0.325	0.0174
Butamben	-0.412	0.0186
Flucloxacillin	-0.355	0.0239
Strophanthidin	-0.386	0.0245
Lomustine	-0.314	0.0269
Dacarbazine	-0.257	0.0329
Timolol	-0.284	0.0485

3.4. Candidate Small Molecule Determination

Using Cmap, small molecules were unearthed that could be researched further as candidate therapeutic agents with $p < 0.05$ and a negative mean value. 14 candidate agents and their p-values are shown in Table 3.

4. Discussions and Conclusions

The course of Alzheimer's disease and its genetic underpinnings remain unclear. The illumination of AD disease mechanism may help identify therapeutics that might be a cure for the disease. With this aim, DNA methylation and gene expression datasets of AD were analyzed. A protein interaction network of the mutual DEMEGs was constructed and hub proteins were identified. Signaling pathways and diseases associated with AD DEMEGs were put forward and several small molecules that may be regarded as candidate therapeutics have been identified. Several DEMEGs stood out as hubs (UBE2I, SRPK2, SMURF1 UBE2D2, RAD18 and

CDC42) of the DEMEG network. For instance, an upregulated DEMEG, UBE2I (ubiquitin conjugating enzyme E2 I), encodes a member of the E2 ubiquitin-conjugating enzyme family. In a study done by Ahn and colleagues, UBE2I (also known as Ubc9) polymorphism is associated with late onset AD (Ahn *et al.* 2009). Another upregulated DEMEG, SRPK2 (Serine/Arginine-Rich Protein-Specific Kinase 2), is a cell cycle regulated kinase that phosphorylates Serine/arginine domain-containing proteins and mediates pre-mRNA splicing with unclear function in neurons. Hong and coworkers propose that SRPK2 may play a role in Alzheimer's disease etiology (Hong *et al.* 2012). CDC42 (Cell Division Cycle 42), another hub, modulates signaling pathways that affect several biological processes, including cell morphology, migration, endocytosis, and cell cycle progression (Zhang and Niu 2022). In a recent study CDC42, which is a downregulated hub, is linked with the progression of AD (Zhu *et al.* 2023). The upregulated hub SMURF1 (SMAD Specific E3 Ubiquitin Protein Ligase 1), encodes a ubiquitin ligase that is specific for SMAD proteins, and this hub has a critical function in the control of cell motility, signaling, and cell polarity, as well as being an essential factor in mitophagy (Shao *et al.* 2017). Recent studies suggest that mitophagy, which is a mechanism for replacing damaged mitochondria and protecting cells from abnormal cell death signaling might be a player in AD disease progression (Sharma *et al.* 2022). UBE2D2 is an upregulated hub which is a E2 ubiquitin-conjugating enzyme (Critchley *et al.* 2022). RAD18 (RAD18 E3 ubiquitin protein ligase) is also an upregulated DEMEG which promotes glioma growth and lowers glioma cells' sensitivity to radiation. Parenti and coworkers identified RAD18 as a marker in AD disease progression (Parenti *et al.* 2007).

SMURF1 and UBE2D2 may be examined further for their roles in AD disease progression and biomarker capabilities. Enrichment analysis associated with the mutual DEMEGs identified various signaling pathways. These associated pathways give us a glimpse of the disease mechanism. For instance, an association of MAPK signaling pathway was identified. In neurons, MAPK activation are important for long term potentiation (Tsutsui and Hays 2018). Mitogen-activated protein kinases (MAPKs) regulate a variety of cellular activities such as proliferation, differentiation, apoptosis, survival, inflammation, and innate immunity. Oxidative stress which is a crucial risk factor in the pathogenesis of AD is induced by A β resulting in the activation of p38 MAPK as well as subsequent hyperphosphorylation of tau (Kim and Choi 2015). The PI3K/Akt signaling pathway regulates cell

survival, proliferation, growth, differentiation, motility, intracellular trafficking, and dendritic and axonal extension. It plays a distinct role in the preservation of synaptic plasticity and has a significant impact on memory processes. The involvement of the PI3K/Akt signaling axis in the advancement or repression of AD disease is very context-dependent. In general, PI3K/Akt activation in neurons and neural stem cells is beneficial, whereas activation in microglia cells may be detrimental (Razani *et al.* 2021). Also we have to mention the pathways that are related to morphine and nicotine addiction. While there are not many studies linking AD and opioid use research suggest patients with a history for opioid use should be targeted for early dementia detection (Oh and Song 2024). Even though a higher prevalence of Alzheimer's disease among individuals who smoke has been revealed (Wallin *et al.* 2017), there is also research suggesting nicotine itself (not the cigarette) may be helpful in protecting neuronal stem cells when exposed to cytotoxic or inflammatory agents (Brooks and Henderson 2021). In the current study, the disease associations can be divided into two distinct groups: brain diseases (ADHD, bipolar disorder, schizophrenia, autism and epilepsy) and addictions (alcoholism, tobacco use, marijuana abuse and heroin abuse). Although no common gene has previously been identified between ADHD (Attention-Deficit/Hyperactivity Disorder) and AD, it is thought that SORC2 and SORC3 genes may play a role in amyloid precursor protein. Increasing degree of consanguinity is linked to both ADHD and AD (Zhang *et al.* 2022). Diniz and coworkers suggest that having a history of bipolar disorder, which is another brain disease linked to this study, dramatically raised the likelihood of being diagnosed with AD (Diniz *et al.* 2021). Recent research suggests epilepsy is linked to late onset AD (Kamondi *et al.* 2024). It is safe to state that those with the aforementioned brain conditions are more prone to develop AD. So, early detection and intervention may be beneficial in slowing disease progression. Addictions were the second group of diseases linked to Alzheimer's disease DEMEGS. Excessive alcohol use causes microglial activation, neuroinflammation and neuronal cell death (Venkataraman *et al.* 2017). Previous studies have shown a link between alcoholism and AD (Hoffman *et al.* 2019). Small molecules are defined as compounds that can modulate biochemical processes to diagnose, treat or prevent diseases. Some target therapeutics were identified such as telenzepine, which is a thienobenzodiazepine that acts as a selective antimuscarinic. Telenzepine may contribute to improved memory performance in mild AD patients (Savelkoul *et al.* 2012). While testosterone has a protective effect on AD,

flutamide, another candidate agent, inhibits this positive effect (Yan *et al.* 2019). In addition to its anti-infectious properties, rifampicin, also in our list, displayed neuroprotective effects in various models of neurodegeneration as well. Pilot studies show that rifampicin treatment may be beneficial for AD patients (Yulug *et al.* 2018). Agents that affect more than one AD-related target may have a potential to increase efficacy and/or improve safety in AD treatment. For this, various isoniazid-derived acylhydrazones have been shown to have positive effects as potential acetylcholinesterase and myeloperoxidase inhibitors with antioxidant activity (Santos *et al.* 2020). The potential of methotrexate to protect against dementia has been demonstrated, but its mechanism has not yet been elucidated. In this study Proscillaridine, flucloxacillin, butamben, acetohexamide, strophanthidine, lomustine, dacarbazine, ricinine and timolol have been determined as candidate molecules which were not previously associated with AD, which indicates that these molecules can be researched further as candidate therapeutics for this disease.

In this in silico study, analysis of DNA Methylation and gene expression datasets of AD was achieved. The results indicated various hub proteins with biomarker potential. SMURF1 and UBE2D2 in particular might be investigated further for their roles in Alzheimer's disease development and biomarker capabilities. The relationship between psychiatric disorders and AD as well as various addictions and AD also attracted our attention. Another outcome of the study is that the MAPK signaling pathway was dysregulated in AD patients. There is a need for future experimental studies on the relationship of AD and MAPK signaling pathways. Enrichment analysis has also revealed two separate categories of disorders linked to AD DEMEGS: brain diseases and addictions. Individuals with a previous diagnosis of the brain diseases mentioned in the study are more likely to develop AD in the future. In the light of the results obtained; proscillaridin, flucloxacillin, butamben, acetohexamide, strophanthidine, lomustine, dacarbazine, ricinine and timolol may be further researched as candidate molecules for the treatment of AD.

Declaration of Ethical Standards

This study is derived from master thesis (thesis number: 678313) under the supervision of Assist. Prof. Dr. Tuba Sevimoğlu by Fatih Özen on date of 2021, Titled: "Alzheimer ve MS hastalıklarında DNA metilasyon ve gen ekspresyon verileri incelenerek ortak mekanizma belirlenmesi".

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Investigation, methodology and analysis, visualization and writing – original draft.

Author-2: Conceptualization, methodology and analysis, supervision – review and editing.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

The raw data supporting the conclusions of this article are available by the authors upon reasonable request.

5. References

- Ahn, K., Song, J.H., Kim, D.K. and Park, M.H., 2009. Ubc9 gene polymorphisms and late-onset Alzheimer's disease in the Korean population: a genetic association study. *Neurosci Lett*, **465**, 272-275. <https://doi.org/10.1016/j.neulet.2009.09.017>
- Becker, K., Barnes, K., Bright, T. et al., 2004. The Genetic Association Database. *Nat Genet*, **36**, 431-432. <https://doi.org/10.1038/ng0504-431>
- Brooks AC., Henderson B.J., 2021. Systematic Review of Nicotine Exposure's Effects on Neural Stem and Progenitor Cells. *Brain Sci*, **11**(2):172. <https://doi.org/10.3390/brainsci11020172>
- Critchley WR, Smith GA, Zachary IC, Harrison MA, Ponnambalam S., 2023. The E2 ubiquitin-conjugating enzymes UBE2D1 and UBE2D2 regulate VEGFR2 dynamics and endothelial function. *J Cell Sci*, **136**(10):jcs260657. <https://doi.org/10.1242/jcs.260657>
- Chin, C.H., Chen, S.H., Wu, H.H. and Ho, C.W., 2004. CytoHubba: Identification of hub objects and subnets from the complex interactome. *BMC Systems Biology*, **8**:11. <https://doi.org/10.1186/1752-0509-8-S4-S11>
- Diniz, B.S., Teixeira, A.L., Cao, F., Gildengers, A., Soares, J.C., Butters, M.A., Reynolds, C.F. 3rd., 2017. History of Bipolar Disorder and the Risk of Dementia: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Am J Geriatr Psychiatry*. **25**(4):357-362. <https://doi.org/10.1016/j.jagp.2016.11.014>
- Ehrlich, M., 2019. DNA hypermethylation in disease: mechanisms and clinical relevance. *Epigenetics*, **14**, 1141-1163. <https://doi.org/10.1080/15592294.2019.1638701>
- Haertle, L., Müller, T., Lardenoije, R. and Maierhofer, A., 2019. DNA methylome comparison of low IQ versus high IQ trisomy 21. *Clin Epigenetics*, **11**, 195. <https://doi.org/10.1186/s13148-019-0787-x>
- Han, L., Witmer, P.D., Casey, E. and Valle, D., 2007. DNA methylation regulates microRNA expression. *Cancer Biol Ther*, **6**, 1284-1288. <https://doi.org/10.4161/cbt.6.8.4486>
- Hanger, D.P. and Wray, S., 2010. Tau cleavage and tau aggregation in neurodegenerative disease. *Biochem. Soc. Trans*, **38**, 1016-1020. <https://doi.org/10.1042/BST0381016>
- Hoffman, J.L., Faccidomo, S., Kim, M. and Taylor, S.M., 2019. Alcohol drinking exacerbates neural and behavioral pathology in the 3xTg-AD mouse model of Alzheimer's disease. *Int Rev Neurobiol*, **148**, 169-230. <https://doi.org/10.1016/bs.irn.2019.10.017>
- Hong, Y., Chan, C.B., Kwon, I.S. and Li, X., 2012. SRPK2 phosphorylates tau and mediates the cognitive defects in Alzheimer's disease. *J Neurosci*, **32**, 17262-72. <https://doi.org/10.1523/JNEUROSCI.3300-12.2012>
- Huang, D.W., Sherman, B.T. and Lempicki, R.A., 2019. Bioinformatics enrichment tools: Paths toward the comprehensive functional analysis of large gene lists. *Nucleic Acids Res*, **37**, 1-13. <https://doi.org/10.1093/nar/gkn923>
- Irizarry, R.A., Hobbs, B., Collin, F. and Beazer-Barclay, Y.D., 2003. Exploration, normalization, and summaries of high density oligonucleotide array probe level data. *Biostatistics*, **4**, 249-264. <https://doi.org/10.1093/biostatistics/4.2.249>
- Kamondi, A., Grigg-Damberger, M., Löscher, W. et al., 2024. Epilepsy and epileptiform activity in late-onset Alzheimer disease: clinical and pathophysiological advances, gaps and conundrums. *Nat Rev Neurol*, **20**, 162-182. <https://doi.org/10.1038/s41582-024-00932-4>
- Kim, E.K. and Choi, E.J., 2015. Compromised MAPK signaling in human diseases: an update. *Archives of Toxicology*, **89**, 867-882. <https://doi.org/10.1007/s00204-015-1472-2>
- Lamb, J., Crawford, E.D., Peck, D. and Modell, J.W., 2006. The Connectivity Map: using gene-expression signatures to connect small molecules, genes, and disease. *Science*, **29**, 1929-35. <https://doi.org/10.1126/science.1132939>
- Nourian, Y.H., Pajooh, A.B., Aliomrani, M. and Amini M., 2021. Changes in DNA methylation in APOE and ACKR3 genes in multiple sclerosis patients and the relationship with their heavy metal blood levels. *Neurotoxicology*, **87**, 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2021.09.008>
- Oh, T.K., Song, I.A., 2024. Impact of prescribed opioid use on development of dementia among patients with chronic non-cancer pain. *Sci Rep* **14**, 3313. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-53728-3>
- Oughtred, R., Stark, C., Breitkreutz, B.J. and Rust, J., 2018. BioGRID integration: 2019 update. *Nucleic Acids Research*, **47**(D1):D529-D541. <https://doi.org/10.1093/nar/gky1079>
- Parenti, R., Paratore, S., Torrisi, A, Cavallaro, S.A, 2007. A natural antisense transcript against Rad18, specifically expressed in neurons and upregulated during beta-

- amyloid-induced apoptosis. *Eur J Neurosci*, **26**(9):2444-57.
<https://doi.org/10.1111/j.1460-9568.2007.05864.x>
- Razani, E., Pourbagheri-Sigaroodi, A., Safaroghli-Azar, A., Zoghi, A., Shanaki-Bavarsad, M., Bashash, D., 2021. The PI3K/Akt signaling axis in Alzheimer's disease: a valuable target to stimulate or suppress? *Cell Stress Chaperones*, **26**(6):871-887.
<https://doi.org/10.1007/s12192-021-01231-3>
- Santos, D.C., Henriques, R.R., Junior, M.A.A.L. and Farias, A.B., 2020. Acylhydrazones as isoniazid derivatives with multi-target profiles for the treatment of Alzheimer's disease: Radical scavenging, myeloperoxidase/acetylcholinesterase inhibition and biometal chelation. *Bioorg Med Chem*, **28**, 115470.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2020.115470>
- Savelkoul, P.J., Janickova, H., Kuipers, A.A. and Hageman, R.J., 2012. A specific multi-nutrient formulation enhances M1 muscarinic acetylcholine receptor responses in vitro. *J Neurochem*, **120**, 631-40.
<https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.2011.07616.x>
- Semick, S.A., Bharadwaj, R.A., Collado-Torres, L. and Tao R., 2019. Integrated DNA methylation and gene expression profiling across multiple brain regions implicate novel genes in Alzheimer's disease. *Acta Neuropathol*, **137**, 557-569.
<https://doi.org/10.1007/s00401-019-01966-5>
- Sevimoglu, T., 2023. In silico analysis of autism spectrum disorder through the integration of DNA methylation and gene expression data for biomarker search. *Minerva Biotechnology and Biomolecular Research*, **35**, 73-80.
<https://doi.org/10.23736/S2724-542X.23.02956-5>
- Shannon, P., Markiel, A., Ozier, O, and Baliga, N.S., 2003. Cytoscape: a software environment for integrated models of biomolecular interaction networks. *Genome Res*, **13**, 2498-504.
<https://doi.org/10.1101/2Fgr.1239303>
- Shao, L., Liu, X., Zhu, S. and Liu, C., 2017. The Role of Smurf1 in Neuronal Necroptosis after Lipopolysaccharide-Induced Neuroinflammation. *Cell Mol Neurobiol*, **38**, 809-816.
<https://doi.org/10.1007/s10571-017-0553-6>
- Sharma B., Pal D., Sharma U. and Kumar A., 2022 Mitophagy: An Emergence of New Player in Alzheimer's Disease. *Front Mol Neurosci*, **15**:921908.
<https://doi.org/10.3389/fnmol.2022.921908>
- Signor, S.A., and Nuzhdin, S.V., 2018. The Evolution of Gene Expression in cis and trans. *Trends Genet*, **34**, 532-544.
<https://doi.org/10.1016/j.tig.2018.03.007>
- Tsutsui, Y. and Hays, F.A., 2018. A Link Between Alzheimer's and Type II Diabetes Mellitus? Ca (+2) - Mediated Signal Control and Protein Localization. *Bioessays*, **40**(6).
<https://dx.doi.org/10.1002/bies.201700219>
- Ulep, M.G., Saraon, S.K., Mclea, S., 2018. Alzheimer's Disease. *The Journal for Nurse Practitioners*, **14**(3), 129-135.
<https://doi.org/10.1016/j.nurpra.2017.10.014>
- Venkataraman, A., Kalk, N., Sewell, G. and Ritchie, C.W., 2017. Alcohol and Alzheimer's Disease-Does Alcohol Dependence Contribute to Beta-Amyloid Deposition, Neuroinflammation and Neurodegeneration in Alzheimer's Disease? *Alcohol Alcohol*, **52**, 151-158.
<https://doi.org/10.1093/alcalc/agw092>
- Wallin, C., Sholts, S.B., Österlund, N. et al., 2017 Alzheimer's disease and cigarette smoke components: effects of nicotine, PAHs, and Cd(II), Cr(III), Pb(II), Pb(IV) ions on amyloid- β peptide aggregation. *Sci Rep*, **7**, 14423.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-13759-5>
- Wettenhall, J. and Smyth, G., 2004. limmaGUI: A graphical user interface for linear modeling of microarray data. *Bioinformatic*, **20**, 3705-3706.
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/bth449>
- Yan, X.S., Yang, Z.J., Jia, J.X. and Song, W., 2019. Protective mechanism of testosterone on cognitive impairment in a rat model of Alzheimer's disease. *Neural Regen Res*, **14**, 649-657.
<https://doi.org/10.4103/1673-5374.245477>
- Yulug, B., Hanoglu, L., Ozansoy, M. and Isik, D., 2018. Therapeutic role of rifampicin in Alzheimer's disease. *Psychiatry Clin Neurosci*, **72**, 152-159.
<https://doi.org/10.1111/pcn.12637>
- Zhang, M.J., Xia, F. and Zou, J., 2019. Fast and covariate-adaptive method amplifies detection power in large-scale multiple hypothesis testing. *Nat Commun*, **10**, 3433.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11247-0>
- Zhang, L., Rietz, E.D., Halkola, R.K. and Dobrosavjevic M., 2022. Attention-deficit/hyperactivity disorder and Alzheimer's disease and any dementia: A multi-generation cohort study in Sweden. *Alzheimers Dement*, **18**, 1155-1163.
<https://doi.org/10.1002/alz.12462>
- Zhu M., Xiao B., Xue T., Qin S., Ding J., Wu Y., Tang Q., Huang M., Zhao N., Ye Y., Zhang Y., Zhang B., Li J., Guo F., Jiang Y., Zhang L., Zhang L., 2023. Cdc42GAP deficiency contributes to the Alzheimer's disease phenotype. *Brain*. **146**(10):4350-4365
<https://doi.org/10.1093/brain/awad184>

Internet References

URL-1- <https://biit.cs.ut.ee/gprofiler/convert>
(Accessed: 25.02.2021)

URL-2- <https://www.genome.jp/kegg/pathway.html>
(Accessed: 15.03.2021)



Koagülaz Negatif Stafilokok Vajen İzolatlarının Antibiyotik Duyarlılıkları Antibiotic Susceptibility of Coagulase Negative Staphylococcus Vaginal Isolates

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 13.05.2024

Kabul/Accepted: 14.08.2024

Yayımlandı/Published: 20.08.2024

Sevda ER*

Eczane Hizmetleri Programı, Yunus Emre Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Anadolu Üniversitesi, 26470, Eskişehir, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Düzeltilme istenen makale künyesi:

Er, S., 2022. Koagülaz Negatif Stafilokok Vajen İzolatlarının Antibiyotik Duyarlılıkları, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 22 (6): 1238-1244. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1121454>

Yukarıda künye bilgileri verilen makale için yazar tarafından düzeltme talebinde bulunulmuştur. Makalenin teşekkür bölümünün sehven yazılmadığı yazar tarafından makale yayınından sonra tespit edilmiştir. Yazarın yazılı talebine istinaden aşağıda belirtilen “teşekkür” bölümü düzeltme olarak eklenmiştir. Okuyucuların ve kullanıcıların bilgisine sunarız.

Anahtar Kelimeler Düzeltme makalesi

Teşekkür

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından kabul edilen 1710S548 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Sayın Prof. Dr. Merih Kıvanç'a bu çalışmaya yapmış olduğu desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Abstract

The article for which correction is requested:

Er, S., 2022. Antibiotic Susceptibilities of Coagulase Negative Staphylococcal Vaginal Isolates, Afyon Kocatepe University, Journal of Science and Engineering Sciences, 22 (6): 1238-1244. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1121454>

A correction request has been made by the author for the article whose imprint information is given above. It was determined by the author after the article was published that the acknowledgments section of the article was not written by mistake. Based on the written request of the author, the “Acknowledgement” section below has been added as a correction. We present it for the information of readers and users.

Keywords: Erratum Article