



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXIV

SAYI / NUMBER: 5

EKİM / OCTOBER 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 5

e – ISSN: 2149-3367

EKİM 2024

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

Ligustrum vulgare (Kurtbağrı) Meyve ve Yapraklarının in vitro Antioksidan ve Antibakteriyel Aktivite, Toplam Fenolik, Makro- ve Mikro-mineraller Açısından Değerlendirilmesi

051001 (1028-1035)

Evaluation of Ligustrum vulgare (Privet) Fruits and Leaves Regarding in vitro Antioxidant and Antibacterial Activity, Total Phenolic, Macro- and Micro-minerals
Hatice Feyza Akbulut

Araştırma Makalesi / Research Article

Study and Notes for the Freshwater Spercheidae, Dryopidae and Heteroceridae (Coleoptera) Fauna of Erzurum Province: A New Record for Türkiye

051002 (1036-1045)

Erzurum İli Tatlısu Spercheidae, Dryopidae ve Heteroceridae (Coleoptera) Faunası için Çalışma ve Notlar: Türkiye için Yeni Kayıt
Mehmet Bektaş

FİZİK / PHYSICS (11)

Araştırma Makalesi / Research Article

Impedance Matching Using Support Rod Rings in C-Band Helix TWT

051101 (1046-1052)

C-Bant Heliks TWT'de Destek Çubuğu Halkaları Kullanılarak Empedans Eşleştirilmesi
Ferhat Bozduman, Lütfi Öksüz

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of the Electrical Properties of Cu-doped CoOx/n-Si Structures Fabricated by the Sol-Gel Method

051102 (1053-1060)

Sol-jel yöntemiyle üretilen Cu katkılı CoOx/n-Si yapıların elektriksel özelliklerinin araştırılması
Yusuf Yıldız, Şerif Rüzgar

KİMYA / CHEMISTRY (12)

Araştırma Makalesi / Research Article

Study of the Sodium Borohydride Hydrolysis Reaction's Performance via a Kaolin-Supported Co-Cr Bimetallic Catalyst

051201 (1061-1070)

Kaolin Destekli Co-Cr Bimetalik Katalizör Yoluyla Sodyum Borohidrit Hidroliz Reaksiyonunun Performansının İncelenmesi
Erhan Onat, Selma Ekinci

Araştırma Makalesi / Research Article

Piperazindion Birimi İçeren Yeni Bir Ftalosiyanın Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi

051202 (1071-1080)

Synthesis, Characterization and Metal Ion Extraction Study of New Phthalocyanine Derivative Containing Piperazinedion Moiety
Halil Zeki Gök

Araştırma Makalesi / Research Article

Alisertib'in İyot-123 ile Radyoışaretlenme Potansiyelinin Araştırılması: Aurora A Kinaz İnhibitörünün Görüntülenme Potansiyelinin Değerlendirilmesi

Investigation of Alisertib's Radiolabeling Potential with Iodine-123: Evaluating the Imaging Capability of the Aurora A Kinase Inhibitor

051203 (1081-1086)

Emre Uygur, Ceren Sezgin, Berna Yıldız Akdağ, Taylan Özbey, Yasemin Parlak, Kadriye Buşra Karatay, Gül Gümüşer, Fazilet Müftüler

Araştırma Makalesi / Research Article

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyaoat Bileşiğinin Demir (III) İyonu ile Kompleksleşme Özelliklerinin in Silico İncelenmesi

In Silico Investigation Of The Complexation Properties of S,S'-bis(2-pyridinyl)-2,2'-dithiosalicylthioat Compound with Iron (III) Ion

051204 (1087-1093)

Ümit Çalışır, Baki Çiçek

Araştırma Makalesi / Research Article

Amino-üre Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş Yeni Bir Nanotaşıyıcının Sentezi, Karakterizasyonu ve İlaç Salım Özelliklerinin İncelenmesi

Synthesis, Characterization and Investigation of Drug Release Properties of A New Nanocarrier Functionalized with Amino-urea Group

051205 (1094-1101)

Amelya Gök, Süleyman Akif Demirel, Emine Özkan, Osman Tayyar Arlı

MATEMATİK & İSTATİSTİK / MATHEMATICS & STATISTICS (13)

Araştırma Makalesi / Research Article

Sezgisel Bulanık Normlu Uzaylarda Sezgisel f ve ψ Bulanık Daralma Dönüşüm Sınıfları için Yaklaşık Sabit Nokta Özelliği

Approximate Fixed Point Property for f and ψ Fuzzy Contraction Classes in Intuitionistic Fuzzy Normed Spaces

051301 (1102-1112)

Lale Cona, Gizem Güzel Tan

Araştırma Makalesi / Research Article

Exact Solutions of Boussinesq Equations By Hirota Direct Method

Boussinesq Denklemlerinin Hirota Direct Metod ile Tam Çözümleri

051302 (1113-1119)

Halide Gümüş, Abdullah Baykal

Araştırma Makalesi / Research Article

Application of the Cubic Exponential B-spline Collocation Operator Splitting Method for Numerical solutions of Burgers Equation

Application of the Cubic Exponential B-spline Collocation Operator Splitting Method for Numerical solutions of Burgers Equation

051303 (1120-1128)

İhsan Çelikkaya

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

BİLGİSAYAR & BİLİŞİM / COMPUTER & INFORMATICS (51)

Araştırma Makalesi / Research Article

Predicting Binge Eating Disorder Using Machine Learning Methods

Yeme Bozukluklarının Makine Öğrenmesi Yöntemleri Kullanılarak Tahmin Edilmesi

Serel Özmen-akyol, Ayşegül Bayramoğlu

055101 (1129-1137)

Araştırma Makalesi / Research Article

HGNN: A Hybrid Graph Neural Network Based on Transfer Learning for Linguistic Steganalysis

HGNN: Dilsel Steganaliz için Transfer Öğrenimine Dayalı Hibrit Grafik Sinir Ağı

Merve Varol Arısoy

055102 (1138-1149)

Araştırma Makalesi / Research Article

Çok Amaçlı Dağıntık Arama Algoritmasının Zdt-Dtlz Test Problemleri Üzerinde Uygulanması

Application Of Multi-Objective Scatter Search Algorithm On Zdt-Dtlz Test Problems

Zeynep Haber, Harun Uğuz

055103 (1150-1164)

Araştırma Makalesi / Research Article

Intrusion Detection System Application with Machine Learning

Makine Öğrenmesi ile Saldırı Tespit Sistemi Uygulaması

Mehmet Hacibeyoglu, Ferda Nur Arıcı, Muhammed Karaaltun

055104 (1165-1179)

Araştırma Makalesi / Research Article

Turkish Text Classification Based On Wrapper Feature Selection Using Particle Swarm Optimization

Parçacık Sürü Optimizasyonunu Kullanan Sarmalayıcı Öznitelik Seçimine Dayalı Türkçe Metin Sınıflandırma

Ezgi Zorarpacı

055105 (1180-1188)

Araştırma Makalesi / Research Article

Keylogger ve Gizlilik: Makine Öğrenimi Modellerinin Karşılaştırması

Keylogger vs Privacy: Comparison of Machine Learning Models

Eyyüp Gülbandılar, Seher Kızıltepe

055106 (1189-1197)

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

Araştırma Makalesi / Research Article

Sulardan Bentonit ile Nikel ve Kadmiyum Gideriminde Sıcaklık, Doz, Boyut ve Temas Süresinin Etkilerinin İncelenmesi

Investigation of the Effects of Temperature, Dose, Size and Contact Time on Nickel and Cadmium Removal from Water with Bentonite

Özlem Güllü, Nahide Feyza Çetin

055401 (1198-1205)

Araştırma Makalesi / Research Article

Çanakkale İlinin Kentsel Alan Değişiminin SLEUTH Model ile Analizi

Investigation of Urban Area Change in Çanakkale by SLEUTH-UGM Model

Ahmet Batuhan Polat, Özgün Akçay

055501 (1206-1214)

Araştırma Makalesi / Research Article

Determining Residential Areas Based on Bioclimatic Conditions in Kahramanmaraş, Türkiye

İBiyoklimatik Koşullara Dayalı Yerleşim Alanlarının Belirlenmesi
Kahramanmaraş, Türkiye

Ahmet Doğan Doğruluk, Semih Ekercin, Abdullah Varlık

055502 (1215-1224)

Araştırma Makalesi / Research Article

Sulardan Boyar Madde Giderimi için PVDF Temelli Filtre Üretimi ve Deneysel Optimizasyon ile Adsorpsiyon Etkinliğinin Belirlenmesi

Production of PVDF-Based Filters for Dye Removal From Water and Determining Its Effectiveness Through Experimental Optimization for The Adsorption

Ayşenur Katırcı, Seniyecan Kahraman, Filiz Uğur Nigiz

055701 (1225-1234)

Araştırma Makalesi / Research Article

Modifiye Hummers Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezinde Bor Bileşiklerinin Kullanılması

The Use of Boron Compounds in Graphene Oxide Synthesis by Modified Hummers Method

Esra Yılmaz Mertsoy, Haluk Korucu

055702 (1235-1241)

Araştırma Makalesi / Research Article

Doğru Akım Özdirenç Verilerinin İki-Boyutlu Ters Çözümü ile Yeraltı Suyu Araştırması; Abant/Bolu Örneği

Groundwater Investigation by Two-Dimensional Inversion of Direct Current Resistivity Data; A Case Study from Abant/Bolu

Özcan Özyıldırım, Can Başaran

055801 (1242-1250)

Araştırma Makalesi / Research Article

Drone'lar için Sensörsüz BLDC Motor Sürücü Tasarımı ve Uygulaması

Sensorless BLDC Motor Driver Design and Application for Drones

Halis Emir Gündoğdu, Ferdi Yabansu, Fatih Onur Hoccoğlu, Tolga Özer

057201 (1251-1259)

Ligustrum vulgare (Kurtbağrı) Meyve ve Yapraklarının *in vitro* Antioksidan ve Antibakteriyel Aktivite, Toplam Fenolik, Makro- ve Mikro-mineraller Açısından Değerlendirilmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 10.04.2024

Kabul/Accepted: 03.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Evaluation of *Ligustrum vulgare* (Privet) Fruits and Leaves Regarding *in vitro* Antioxidant and Antibacterial Activity, Total Phenolic, Macro- and Micro-minerals

Hatice Feyza AKBULUT * 

Çumra Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Aromatik Bitkiler Bölümü, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Ligustrum (*Oleaceae*) Avrupa ve Asya'da geleneksel Çin tıbbında uzun bir kullanım geçmişine sahiptir. Birkaç *Ligustrum* türünün yapraklarından üretilen bir infüzyon, geleneksel olarak halk hekimliğinde orofaringeal inflamasyona, hipertansiyona, baş ağrısına veya diyabete karşı kullanılmıştır. Bu çalışma, *Ligustrum vulgare* meyve ve yapraklarının metanol ekstraktlarının toplam fenolik, makro ve mikromineral dağılımları ve *in vitro* antioksidan ve antibakteriyel potansiyellerini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla, *Ligustrum vulgare* meyve ve yaprak ekstraktlarında spektrofotometre ile toplam fenolik içerik, ICP-AES ile makro- ve mikro-mineral içerikleri, ekstraktlardaki *in vitro* antioksidan kapasite ise 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil analizi (DPPH analizi) ile belirlendi. *Ligustrum vulgare* meyve ekstraktlarının *Listeria innocua*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus carnosus*, *Bacillus cereus* ve *Enterococcus faecalis* Gram-pozitif ve *Escherichia coli* ve *Klebsiella pneumoniae* Gram-negatif patojen bakterilere karşı antimikrobiyal potansiyeli, disk difüzyon ve minimum inhibitör konsantrasyon (MIC) yöntemleri kullanılarak değerlendirildi. *Ligustrum vulgare* meyvesinde tespit edilen makro-minerallerden potasyum ve mikro-minerallerden demir en yüksek miktarda bulunmuştur. *Ligustrum vulgare* yaprağının metanol ekstraktlarında DPPH radikal süpürme kapasitesi meyvelerdekine göre daha yüksek bulunmuştur. *Ligustrum vulgare* meyvesi metanol ekstraktının test edilen gram negatif bakteriler üzerinde hiçbir engelleyici etkiye sahip olmasa da gram pozitif bakterilerden *Listeria innocua*, *Listeria monocytogenes* üzerinde güçlü bir engelleme sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler *Ligustrum vulgare*; Kurtbağrı; Antioksidan kapasite; Antibakteriyel aktivite; Toplam Fenolik; Mineraller.

Abstract

Ligustrum (*Oleaceae*) has a long history of use in traditional Chinese medicine in Europe and Asia. An infusion produced from the leaves of several *Ligustrum* species has traditionally been used in folk medicine against oropharyngeal inflammation, hypertension, headache or diabetes. This study was conducted to evaluate the total phenolic, macro and micromineral distributions and *in vitro* antioxidant and antibacterial potentials of methanol extracts of *Ligustrum vulgare* fruits and leaves. For this purpose, total phenolic content in *Ligustrum vulgare* fruit and leaf extracts was determined by spectrophotometer, macro- and micro-mineral contents were determined by ICP-AES, and *in vitro* antioxidant capacity in the extracts was determined by 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl analysis (DPPH analysis). Antimicrobial potential of *Ligustrum vulgare* fruit extracts against *Listeria innocua*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus carnosus*, *Bacillus cereus* and *Enterococcus faecalis* Gram-positive and *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae* Gram-negative pathogenic bacteria using disk diffusion and minimum inhibitory concentration (MIC) methods. was evaluated. Among the macro-minerals, potassium (K) and micro-minerals, iron (Fe), were found in the highest amount in *Ligustrum vulgare* fruit. DPPH radical scavenging capacity in methanol extracts of *Ligustrum vulgare* leaves was found to be higher than in fruits. Although *Ligustrum vulgare* fruit methanol extract had no inhibitory effect on the Gram-negative bacteria tested, it exhibited strong inhibition on the Gram-positive bacteria *Listeria innocua* and *Listeria monocytogenes*.

Keywords *Ligustrum vulgare*; Privet; Antioxidant capacity; Antibacterial activity; Total Phenolic; Minerals

1. Giriş

Ligustrum vulgare, iklim koşullarına bağlı olarak farklılık gösteren Avrupa, Batı Asya ve Kuzey Afrika'ya özgü çalı veya küçük ağaçtır. Farklı kıtalardaki birçok ülkede süs amaçlı veya çit amaçlı olarak kullanılmaktadır. Son derece istilacıdır ve doğrudan güneş ışığını tercih etmesine rağmen gölgeye dayanıklıdır. Orman kenarlarını ve diğer gölgeli alanların yanı sıra bozulmuş alanları da istila eder.

Çoğu toprak türüne toleranslıdır ve nemli bölgelerde iyi yetişir.

Bol miktarda çiçek açar ve ağaç başına 10.000'den fazla meyve, meyve başına 1-4 tohum üretebilir. Meyveler kuşlar ve diğer hayvanlar tarafından dağıtılır, bu da bitki örtüsüne yayılmayı kolaylaştırır. Polenleri alerjiye veya astıma neden olabilir (Ziller 2015). Kuzeyde güneybatı İsveç'ten güneydoğu Norveç'e kadar uzanan *Ligustrum*

vulgare Avrupa'nın büyük bir kısmında bulunur (İnt. Kay-1). Aynı zamanda doğuda Asya'nın batısına (Türkiye, kuzeybatı İran, Ermenistan, Azerbaycan ve Gürcistan) ve Afrika'nın (Fas) kuzeybatısına kadar uzanan bir yayılım gösterir (İnt.Kay.-2). *Ligustrum* (Oleaceae) cinsine ait türler, dağılım göstermektedir. Avrupa ve Asya'da geleneksel Çin tıbbında uzun bir kullanım geçmişine sahiptir. Birkaç *Ligustrum* türünün yapraklarından üretilen bir infüzyon, geleneksel olarak halk hekimliğinde orofaringeal inflamasyona, hipertansiyona, baş ağrısına veya diyabete karşı kullanılmıştır. Daha da önemlisi, *Ligustrum lucidum* meyvelerinden elde edilen bir ekstraktı içeren kaynatmanın kemoterapinin neden olduğu nöropatik ağrısı olan hastalarda etkili olduğu kanıtlanmıştır (Deng ve Zou 2007).

Avrupa'da yaygın olarak bulunmasına rağmen *Ligustrum vulgare*'nin halk hekimliğinde uygulamaları sadece Akdeniz bölgesinde bilinmektedir. M.Ö. 1.yüzyılda *Ligustrum vulgare* yapraklarının tıbbi özellikleri Yunan farmakolog Dioscorides tarafından tanımlanmıştır (Lopez vd. 2006). Dioscorides, orofaringeal iltihaplanmalara karşı çığnenen kurtbağrı yapraklarının tıbbi kullanımını tarif ederken, bitkinin toprak üstü kısımlarının kaynatılmasının yanıklara ve baş ağrılarına karşı etkili olduğu iddia ediliyordu. Toskanalı hekim Mattioli'nin (Mattioli 1568) 16. yüzyıldan kalma notları bu tür bir kullanımı doğrulamış ve Lemery (Lemery 1716) (18. yüzyıl) kurtbağrı yapraklarının ishal, iskorbüt ve orofaringeal iltihaplanmalara karşı özellikleri olduğunu ifade etmiştir. Ayrıca Cazin (1997) bal ile tatlandırılmış su kaynatmalarının iltihaplara karşı gargara olarak kullanıldığını aktarmıştır (Pieroni ve Pachaly 2000).

Ligustrum cinsinin pek çok türü dünya çapında geleneksel olarak halk hekimliğinde kullanılmaktadır. Azerbaycan geleneksel hekimliğinde, kurtbağrı (*Ligustrum vulgare* L.) yaprakları hipertansiyon tedavisinde kullanılmaktadır (Hammermann 1971). Kurtbağrı yaprakları şu anda Güney Kıbrıs'ta antiromatizmal olarak kabul edilen kurtbağrı, İtalya'daki alternatif tıpta orofaringeal antiinflamatuvar etkileri için kullanılmaktadır. Taze bitki yaprakları halen Anadolu'da aftları (ağız yaraları) tedavi etmek için çığnenmektedir (Pieroni 2000). Bu bitki, karaciğeri koruyucu özellikleri (Yim 2001), antiviral (Ma 2001) ve anti-mutajenik (Shoemaker 2005) etkilerinden dolayı Çin ve Japon tıbbında kullanılmıştır. Bu hastalıklar arasındaki ilişki insanların dokularında oluşan radikal ve radikal olmayan oksijen moleküllerinin dengesi ile bağlantılı olabilir. Kurtbağrında bulunan temel aktif maddeler fenolik antioksidanlar olarak kabul edilmektedir (Nagy 2009). Kiss vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada bu

bitkiden elde edilen farklı ekstraktların nötral endopeptidaz inhibitörü ve ikili anjiyotensin dönüştürücü enzim olarak görev yaptığı belirtilmiştir.

Bu araştırmanın temel amacı Selçuk Üniversitesi Alaaddin Keykubat kampüsünde süs bitkisi olarak kullanılan *Ligustrum vulgare* bitkisinin meyve ve yapraklarının potansiyel biyoaktif maddeler olarak toplam fenolik içeriklerini, DPPH radikal süpürme kapasitelerini belirlemek, antibakteriyel aktivitesini test etmek ve ayrıca içeriğindeki makro- ve mikro-mineral dağılımlarını ve miktarlarını belirlemektir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki materyali

Bu çalışmada kullanılan kurtbağrı (*Ligustrum vulgare*) meyve ve yaprakları Selçuk Üniversitesi Alaaddin Keykubat Kampüsü içerisinde toplanmış ve laboratuvara transfer edilmiştir. Meyve ve yaprakları temizlenerek -80 °C'de 24 saat bekletildikten sonra liyofilizatörde kurutuldu. Analiz aşamasına kadar kapalı bir ambalajda -30 °C'de muhafaza edilmiştir. Meyve ve yapraklarından metanol ekstraktı eldesinde bu örnekler kullanıldı. In vitro Antioksidan kapasite ve antibakteriyel aktivite ile toplam fenolik madde miktarının belirlenmesinde bu örneklerin metanol ekstraktları ve makro-mikro elementlerin belirlenmesinde ise meyvenin ve yaprakların kurutulmuş ve öğütülmüş şekilleri kullanıldı.

2.2. *Ligustrum vulgare* meyve ve yapraklarının ekstraksiyon işlemi

Liyofilize edilerek kurutulmuş ve öğütülmüş *Ligustrum vulgare* meyve ve yapraklarından 20 g alınarak üzerine 150 mL metanol ilave edildi ve 24 saat 200 rpm'de bir şilifli balon içerisinde çalkalandı. Çözelti kaba filtre kağıdından süzüldü ve elde edilen süzüntüden rotary evaporatör ile -40 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Ekstrakt üzerine 50 mL saf su ilave edilerek -80 °C'de 24 saat tutuldu ve liyofilizatörde suyu uzaklaştırılarak kurutuldu. Çalışmalarda elde edilen bu toz metanol ekstraktları kullanıldı.

2.3. Toplam Fenolik Madde Analizi

Toplam fenolik madde miktarı, alkali ortamda fenolik bileşikler ve Folin reaktifi arasında renkli komplekslerin oluşumuna dayanan kolorimetrik Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılarak belirlendi (Akbulut ve Akbulut 2023). Uygun şekilde seyreltilmiş *Ligustrum vulgare* meyve ve yaprak ekstraktları (0.5 ml) ve Folin çözeltisi (2.5 ml; 0.2N) karıştırıldıktan sonra doymuş Na₂CO₃ çözeltisi (2 ml; 75 g/L) ilave edildi ve reaksiyonun tamamlanması için 2 saat

bekletildi. Daha sonra örneklerin absorbansları bir spektrofotometre ile 765 nm dalga boyunda okundu. Sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri (GAE) g-1 kuru ağırlık olarak verildi.

2.4. Makro ve Mikro-mineral analizi

Yakma kabına yaklaşık 0,2 g kurutulmuş ve öğütülmüş *Ligustrum vulgare* meyve ve yaprak örnekleri eklendikten sonra üzerine 15 mL saf HNO₃ ve yaklaşık 2 mL H₂O₂ ilave edildi. Numune MARS 5 Mikrodalga Fırında 200 oC'de yakıldı ve çözünen kül, ultra saf su ile belirli bir hacme kadar seyreltildi ve filtre edildi. Örneklerin makro ve mikro-mineraldağılımları ve konsantrasyonları bir ICP-AES (Skujins, 1998) ile belirlendi.

2.5. Antioksidan kapasite analizleri

Ligustrum vulgare meyve ve yapraklarının metanol ekstraktlarının 2,2-difenil-1-pikrihidrazil (DPPH) radikal süpürme kapasitesi, Brand-Williams vd. (1995) tarafından tanımlanan yöntemlere göre analiz edildi. Bu yöntemle göre meyve ve yaprak ekstraktlarından 0.1 ml'lik kısımlar 3.9 ml DPPH (6 x 10⁻⁵ M) metanolik solüsyona ilave edildi. Karanlıkta, oda sıcaklığında 30 dakika inkübasyonun ardından numunelerin absorbansları, 515 nm'ye ayarlanmış bir spektrofotometre ile ölçüldü. Sonuçlar mmol Trolox eşdeğeri (TE)/kg kuru ağırlık olarak verildi.

2.6. Bitki ekstraktlarının antimikrobiyal aktivitesi

2.6.1. Test edilen mikroorganizma

Ligustrum vulgare meyvesi metanol ekstraktlarının antibakteriyel aktivitelerini değerlendirmek için sekiz patojen bakteri türü *Staphylococcus aureus* ATCC 43300, *Staphylococcus carnosus* NRLL 14760, *Bacillus cereus* ATCC 14579, *Listeria monocytogenes* ATCC 13932, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Listeria innocua* ATCC 33090, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13 883 ve *Enterococcus faecalis* ATCC 51559 kullanıldı. Antibakteriyel aktivite çalışması farklı ve tamamlayıcı tekniklerle gerçekleştirilir: disk difüzyon yöntemi ve ardından minimum inhibitör konsantrasyonların (MIC) belirlenmesi (Senhaji vd. 2020).

2.6.2. Disk difüzyon yöntemi

Ligustrum vulgare meyvesi metanol ekstraktının in vitro antibakteriyel kapasitesi Mostafa vd. (2018) tarafından açıklanan disk difüzyon yönteminde küçük değişiklikler yapılarak gerçekleştirildi. *Ligustrum vulgare* meyvesinin metanol ekstraktı ultra saf suda çözüldü ve daha sonra 20 µL/disk nihai konsantrasyon elde etmek için 6 mm çapında antimikrobiyal duyarlı boş bir diske aktarıldı (Biyoanaliz, Türkiye). On mL Muller-Hilton agar ortamı, steril petri kutularına döküldü ve daha sonra, daha önce

bakteri süspansiyonu (100 ml besiyeri/1 mL 10⁷ CFU) ile aşılanmış 15 mL aşılanmış besiyeri, 10⁵ CFU/mL'ye ulaşacak şekilde ilave edildi. Disk başına 20 µL'lik *Ligustrum vulgare* meyve ekstraktı konsantrasyonu ile yüklenen diskler, Mueller-Hilton agar plakalarının üstüne yerleştirildi. Damıtılmış suyla işlenmiş diskler kontrol olarak kullanıldı. Plakalar, *Ligustrum vulgare* ekstraktlarının difüzyonu için +5 °C'de buzdolabında 2 saat bekletildi. Daha sonra 35°C'de 48 saat inkübe edildiler. Oluşan inhibisyon bölgelerinin varlığı bir kumpas yardımıyla ölçüldü. Elde edilen değerler kaydedildi ve bunlar antimikrobiyal aktivite olarak kabul edildi. Her kuyucuğun etrafındaki temiz bölgelerin çapı ölçüldü. Sonuç olarak 5-10 mm arasındaki inhibisyon bölgeleri güçlü inhibisyon (++), 1-5 mm arasındaki inhibisyon bölgeleri ise zayıf inhibisyon (+) olarak değerlendirildi. Çap oluşumunun olmadığı bölgeler inhibisyon yok (-) olarak değerlendirildi (İspirli vd. 2017).

2.6.3 Minimum inhibitör konsantrasyonunun (MIC) belirlenmesi

Her test organizması için minimum inhibitör konsantrasyonunun (MIC) belirlenmesi amacıyla makrodilüsyon sıvı besiyeri yöntemi kullanıldı. Her bir *Ligustrum vulgare* meyve ekstraktının iki kat seri seyreltmesi hazırlandı ve ardından 50 mg/mL ila 0.39 mg/mL aralığında azalan bir konsantrasyon elde etmek için Mueller-Hinton besiyerinde seyreltme yapıldı. Her seyreltme, 100 µL standardize mikrobiyal aşı (1.5 x 10⁶ cfu/mL) ile inoküle edildi. Test edilen patojenik bakterilerin aşılandığı kültür tüpleri 37 °C'de 24 saat inkübe edildi. Kontrol için sadece et suyu içeren tüp seti tutuldu. Daha sonra inkübasyon tüpleri, büyümenin bir göstergesi olacak bulanıklıktaki değişiklikler açısından incelendi. Görünür bir büyüme oluşturmayan en düşük konsantrasyon MIC'dir (Dhiman vd. 2021).

2.8 İstatistiksel analizler

Ligustrum vulgare meyve ve yaprakları ekstraktları arasındaki toplam fenolik, antioksidan kapasite ve makro-ve mikro-elementlerin ortalama değerlerindeki önemli farklılıkları değerlendirmek için iki örneklili t testi (TSTT) kullanıldı. Tüm istatistiksel analizler MINITAB Yazılımı versiyon 14 (Minitab Inc., PA, ABD) kullanılarak yapıldı ve sonuçlar p<0.05'te anlamlı kabul edildi.

3. Bulgular

3.1. Antibakteriyel aktivite

3.1.1. Disk difüzyon yöntemi

Ligustrum vulgare meyvesinin metanol ekstraktının antibakteriyel aktivitesinin *L. innocua*, *L. monocytogenes*,

S. aureus, *S. carnosus*, *B. cereus*, *E. faecalis*, *E. coli*, *K. pneumoniae* patojen mikroorganizmalar karşısında elde edilen inhibisyon zonlarının çap değerlerine göre sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir. *Listeria innocua* ve *Listeria monocytogenes* Gram-pozitif patojenleri 5 ila 10 mm arasında bir inhibisyon zon gösterdi. Bu sonuçlara göre *Ligustrum vulgare* meyvesinin metanol ekstraktı bu patojenik bakterilere karşı güçlü bir inhibisyon (++) sergilemiştir. Ancak *L. vulgare* meyve ekstraktının, test edilen Gram-negatif patojen bakterilerden *E. Coli* ve *K. Pneumoniae*’ye ve ayrıca Gram-pozitif bakterilerden *S. carnosus*, *E. faecalis*, *S. aureus* ve *B. cereus*’a karşı herhangi bir inhibisyon etki göstermediği belirlendi.

Çizelge 1. Disk difüzyon ve MIC yöntemleri ile çeşitli gıda patojenlerine karşı *Ligustrum vulgare* meyvesinin metanol ekstraktlarının antibakteriyel aktivitesi

Gıda patojenleri	Disk difüzyon yöntemi	MIC (mg/mL)
<i>Listeria innocua</i>	++	6.25
<i>Listeria monocytogenes</i>	++	3.12
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	0
<i>Staphylococcus carnosus</i>	-	0
<i>Bacillus cereus</i>	-	0
<i>Enterococcus faecalis</i>	-	0
<i>Escherichia coli</i>	-	0
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	0

(++): 5-10 mm arasındaki inhibisyon zonları güçlü inhibisyon olarak değerlendirildi.

(-): çap oluşumu olmayan bölgeler inhibisyonun olmadığı şeklinde değerlendirildi.

Mekuriaw vd. (2021) farklı bitki familyalarının antimikrobiyal aktivitelerini araştırdıkları çalışmada *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Staphylococcus aureus* bakteri suşları kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre *L. vulgare* ekstraktı Gramnegatif ve Gram-pozitif bakteriler üzerine en düşük antibakteriyel etkiyi göstermiştir.

Jantova vd. (2000) Oleaceae familyasından *Ligustrum delavayanum* ve *Ligustrum vulgare* L. ekstraktlarının *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis* bakteri suşları üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmalarında bakteriyel büyümenin yüzde inhibisyonunu %0-41.8 arasında belirlemişlerdir. İlgili çalışmada araştırmacılar *L. vulgare* ve *L. delavayanum* ekstraktlarının diğer test edilen bitki ekstraktlarına göre Gram-negatif ve Gram-pozitif bakteriler üzerine en düşük antibakteriyel etkiyi gösterdiğini rapor etmişlerdir.

3.1.2. Minimum inhibitör konsantrasyon (MIC)

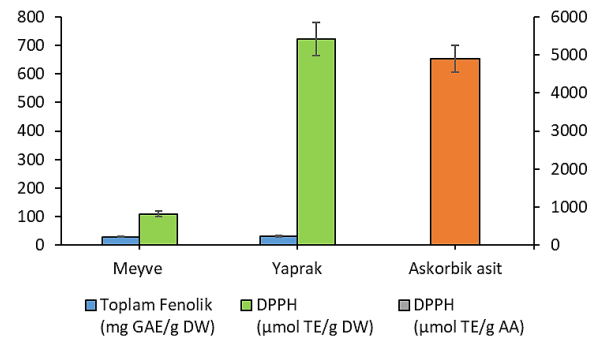
L. vulgare meyvesi metanol ekstraktının MIC sonuçları Çizelge 1’de sunulmaktadır. *L. vulgare* meyvesinin metanol ekstraktı üzerinde test edilen *Listeria innocua* ve

Listeria monocytogenes Gram-pozitif bakterilere karşı dikkat çekici etki gösterdiği belirlendi. Test edilen bakteriler arasında sırasıyla Gram-pozitif bakterilerden *L. innocua* için 6.25 mg/ml ve *L. monocytogenes* için ise 3.12 mg/ml MIC değerleri tespit edildi. Elde edilen sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, *L. vulgare* meyvesi metanol ekstraktının test edilen Gram-negatif bakterilerin hiçbirine karşı ve gram-pozitif bakterilerden ise *S. carnosus*, *E. faecalis*, *S. aureus* ve *B. cereus*’a karşı herhangi bir MIC değeri göstermediği gözlemlendi.

Oyedemi vd. (2020)’nin *Ligustrum lucidum* ve *Lobelia inflata*’nın metanol ekstraktlarının metisiline dirençli *Staphylococcus aureus* (MRSA) fenotiplerine karşı bakterisidal ve antibiyotik modülasyon aktivitelerini araştırmak için yaptıkları çalışmada bitkisel ekstraktlar, MIC > 512 µg/mL olan MRSA suşlarına karşı zayıf antibakteriyel aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir.

3.2. Antioksidan kapasitesi (DPPH)

Şekil 1’ de *L. vulgare* meyve ve yapraklarının metanol ekstraktlarının DPPH radikal süpürme kapasitesi ve toplam fenolik madde içeriği sonuçları gösterilmektedir. *L. vulgare* yaprakları metanol ekstraktının DPPH radikal süpürme kapasitesinin (722.6±59.4 µmol TE/g DW) meyve ekstraktından (109.49±9.35 µmol TE/g DW) daha yüksek olduğu belirlendi. Curcic vd. (2014) *L. vulgare* ekstraktlarının antioksidan aktivite için referans madde olarak kullanılan klorojenik asite yakın bir değerde ve bu sonuca göre güçlü bir radikal süpürücü aktiviteye sahip olduklarını rapor etmişlerdir.



Şekil 1. *Ligustrum vulgare* meyve ve yapraklarının toplam fenolik madde (TFM) içeriği ve in vitro DPPH radikal süpürme kapasitesi (TFM için P değeri 0.490 ve DPPH radikal süpürme kapasitesi için ise 0.044)

Rocchetti vd. (2019) *L. vulgare*’nin meyve ekstraktlarının biyo-farmasötik özelliklerini tanımlamak için metabolomik bazlı profil oluşturmak üzerine yaptıkları çalışmada en iyi in vitro antioksidan aktivitesini meyvenin su ekstraktları tarafından sergilendiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar en yüksek DPPH radikal süpürme aktivitesinin meyvenin su ekstraktında (181.16 mg TE/g)

gözlemlerken, en düşük aktivitenin ise n-heksan ekstraktında (3.00 mg TE/g) olduğunu, metanol ekstraktında ise (96.14 ± 0.13) orta seviyede antioksidan aktivite olduğunu belirlemişlerdir.

3.3. Toplam Fenolik Madde İçeriği

L. vulgare meyve ve yaprak metanol ekstraktlarındaki toplam fenolik verileri Şekil 1' de gösterilmektedir. Yaprak ekstraktındaki toplam fenolik bileşik miktarı (30.58±2,04 mg GAE/g DW), meyve ekstraktındakinden (28.787±1.379 mg GAE/g DW) daha yüksek olduğu analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir.

Curcic vd. (2014) insan kolon kanseri hücre hatları üzerine *L. vulgare* bitkisinin etkilerini araştırdıkları çalışmalarında, bitkinin meyve ve yaprak ekstraktlarının karşılaştırmış olup meyve ekstraktlarının yaprak ekstraktlarından daha yüksek fenolik ve flavonoid konsantrasyonlarına ve daha düşük IC₅₀ değerleri ile *in vitro* ortamda daha iyi antioksidan aktiviteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Oleaceae familyasından beş tane *Ligustrum* türünün yapraklarının antioksidan aktivitesinin değerlendirildiği çalışmada en yüksek radikal temizleme kapasitesine sahip olan *L. morrisonense*' nin aynı zamanda en yüksek miktarda fenolik, flavonoid ve fenilpropanoid bileşiklerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Wu vd. 2011). Fenolik bileşikler genellikle bir gıda matrisinin antioksidan aktivitesinden sorumludur ve daha yüksek fenolik içeriği genellikle daha yüksek bir antioksidan aktiviteye işaret etmektedir (Duan vd. 2021).

Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar toplam fenolik madde ve antioksidan arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur ve *L. vulgare* yapraklarında hem antioksidan seviyesi hem de toplam fenolik miktarı meyve ile kıyaslandığında daha yüksek bulunmuştur.

3.4. Makro- ve Mikro-mineraller

L. vulgare' nin meyve ve yapraklarındaki makro-mineraller Fosfor (P), Potasyum (K), Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg), Kükürt (S) ve Sodyum (Na) değerleri Çizelge 2' te sunulmaktadır.

L. vulgare meyvesinde bulunan makro-mineraller arasında en yüksek konsantrasyona K (24164 mg/kg) sahip olup bunu sırasıyla P (2926 mg/kg), Ca (2022 mg/kg), Mg (1776 mg/kg), S (1679 mg/kg), ve Na (79.82 mg/kg) izlemiştir. Yapraklarında bulunan makro-mineraller arasında ise en yüksek konsantrasyona yine meyve de olduğu gibi K (30908 mg/kg) sahip olup bunu sırasıyla S (4349 mg/kg), Mg (3992 mg/kg), P (2656 mg/kg), Ca (2161 mg/kg), Na (1323 mg/kg) takip etmiştir.

L. vulgare' nin meyve ve yapraklarındaki demir (Fe), bakır (Cu), mangan (Mn), çinko (Zn), bor (B) mikro-mineralleri Çizelge 3'te verilmektedir. *L. vulgare* meyvesinde bulunan mikro-minerallerden Fe (71.76 mg/kg) en yüksek konsantrasyona sahip olup bunu sırasıyla B (42.02 mg/kg), Zn (41.08 mg/kg), Mn (20.78 mg/kg) ve Cu (9.53 mg/kg) izlemiştir. Yapraklarda bulunan mikro-mineraller arasında ise en yüksek konsantrasyonun Mn (490.4 mg/kg)'da olduğu ve bunu sırasıyla Fe (94.38 mg/kg), Zn (50.39 mg/kg), B (19.16 mg/kg) ve Cu (5.36 mg/kg) takip ettiği görülmektedir.

Çizelge 2. *Ligustrum vulgare* meyve ve yapraklarının makro-mineral değerleri

Makro-mineraller	mg/kg DW		p değeri
	Meyve	Yaprak	
Fosfor (P)	2926±21	2656±18	0.000*
Potasyum (K)	24164±523	30908±1134	0.011*
Kalsiyum (Ca)	2022±35	2161±66	0.000*
Magnezyum (Mg)	1776±26	3992±15	0.000*
Kükürt (S)	1679±24	4349±15	0.000*
Sodyum (Na)	79.82±4.39	1323±23	0.000*

*Önem seviyesi: p<0.05

Çizelge 3. *Ligustrum vulgare* meyve ve yapraklarının mikromineral değerleri

Mikro-mineraller	mg/kg DW		p değeri
	Meyve	Yaprak	
Demir (Fe)	71.76±2.33	94.38±1.90	0.000*
Bakır (Cu)	9.53±0.02	5.36±0.38	0.002*
Mangan (Mn)	20.78±0.01	490.4±4.6	0.000*
Çinko (Zn)	41.08±6.07	50.39±0.46	0.118
Bor (B)	42.02±0.46	19.16±0.15	0.000*

*Önem seviyesi: p<0.05

Akdeniz bölgesinde bulunan farklı türlerdeki yaygın çalılardaki mineral içeriğinin değişimi ile ilgili yapılan çalışmada, Oleaceae familyasından *Phillyrea latifolia* L. (yalancı kurtbağrı) bitkisinin N (10.48 g/kg), Ca (9.16 g/kg) ve K (8.64 g/kg) değerlerinin yüksek olduğu ve bunu sırasıyla P (1.21 g/kg), Mg (1.16 g/kg) ve S (1.09 g/kg) elementleri izlediği belirtilmiştir (Gökkuş vd. 2011).

Başlangıçta mineraller basit bir şekilde makro- ve mikro-mineral besinler olarak kategorize edilmiştir. Ancak günümüzde bu minerallerin her birinin organizma için vitaminler gibi benzersiz bir öneme sahip olduğu bilinmektedir. Mikro-minerallerden Fe hem/miyogloblin ve çok sayıda enzimin bileşeni olup oksijen taşınmasında, elektron taşınmasında, hücrel metabolizmada rol oynar (sitokrom enzimlerinin bir parçası olarak) ve mikrositik hipokromik anemiyi önler. Cu, solunum zincirinde ve demir metabolizmasında yer alan çok sayıda metaloenzimin (lisil oksidaz, Zn/Cu süperoksit dismutaz) bir bileşeni olup kollajen ve elastin sentezinde ve

hemoglobinin, kırmızı hücreler ve enzimlerin oluşumunda, Mn kemik oluşumunda, Zn protein sentezi, farklılaşmanın kontrolü, bağışıklık sistemi işlevi, makro besin metabolizmasında yer alan birçok enzim metabolizmasında rol oynar. Makro-minerallerden Ca, Mg ve P, kemik ve dişlerin bileşenidir, K ve Na ise hücrelerdeki sıvı dengesini sağlayarak hücreleri korurlar (Quintaes vd. 2015). Elde ettiğimiz sonuçlar, *L. vulgare* meyve ve yapraklarının insan metabolizması için gerekli olan önemli makro- ve mikro-mineraller açısından önemli bir potansiyel kaynak olabileceğini ortaya koymaktadır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmanın sonuçları, *L. vulgare* yaprak ve meyve metanol ekstraktlarının antioksidan kapasiteleri karşılaştırıldığında yaprak metanol ekstraktlarının daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu göstermiştir. *L. vulgare* metanol ekstraktları, bu çalışmada test edilen Gram-pozitif patojenler olan *L. innocua* ve *L. monocytogenes* üzerinde güçlü inhibitör etkiler göstermiştir. Bu bakımdan *L. vulgare* meyvesinin metanol ekstraktlarının güçlü antimikrobiyal özelliklerinden dolayı bazı patojenlere karşı kullanılması faydalı olabilir. *L. vulgare* meyve ve yaprak ekstraktlarının sahip olduğu yüksek antioksidan ve bazı patojenlere karşı gösterdiği güçlü antibakteriyel potansiyellerinden dolayı geleneksel tamamlayıcı tıpta kullanılabilir olduğu düşünülmektedir

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazar tüm etik standartlara uyduğunu beyan eder.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar: Kavramsallaştırma, Metodoloji/Çalışma, deneysel tasarım, Doğrulama, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Kaynak sağlama, Veril iyileştirme, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Görselleştirme, Denetleme/danışmanlık, Proje yönetimi, Finansman sağlama

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 çalışmanın makale halinin kontrolünde önerileri ile desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Mehmet Akbulut'a ve çalışmanın yapılmasında altyapı imkanlarından yararlandığım Selçuk Üniversitesine teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Akbulut, H.F. and Akbulut, M., 2023. Mineral composition, the profile of phenolic compounds, organic acids, sugar and *in vitro* antioxidant capacity, and antimicrobial activity of organic extracts of *Juniperus*

drupacea fruits. *Food Science & Nutrition*, **11**, 6435–6446.

<https://doi.org/10.1002/fsn3.3586>

Brand-Williams, W., Cuvelier, M.-E., Berset, C., 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Science and Technology*, **28**, 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)

Cazin, F.J., 1997. *Traité pratique & raisonné des plantes médicinales indigènes, 3ème édition revue et augmentée*, Ed. Jalons des Savoirs, pp. 1308.

Curcic, M., Stankovic, M., Cvetkovic, D., Topuzovic, M. and Markovic, S., 2014. *Ligustrum vulgare* L.: *In vitro* free radical scavenging activity and pro-oxidant properties in human colon cancer cell lines. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **9**, 1689-1697.

Deng, J.H. and Zou, S.L., 2007. Observation on TCM treatment of 32 cases of chemotherapy-induced peripheral neuropathy. *Journal of Practical Traditional Chinese Internal Medicine*, **21**(2), 89-90.

Dhiman, R., Aggarwal, N.K., Aneja, K.R. and Kaur, M., 2021. *In vitro* antimicrobial activity and phytochemical studies of Terminalia chebula against the microbes isolated from fruit juices. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, **2021**, 243-247. <https://doi.org/10.15414/jmbfs.2015/16.5.3.243-247>

Duan, S.C., Kwon, S.J. and Eom, S.H., 2021. Effect of thermal processing on color, phenolic compounds, and antioxidant activity of faba bean (*Vicia faba* L.) leaves and seeds. *Antioxidants*, **10**(8), 1207. <https://doi.org/10.3390/antiox10081207>

Gokkus, A., Parlak, A.O. and Parlak, M., 2011. Change of mineral element content in the common shrubs of Mediterranean zone. I. Macronutrients. *Zemdirbyste-Agriculture*, **98**(4), 357–366.

Hammermann, A.F., Damirov, J.A. and Sokolov, W.S., 1971. Einige Aussichtsreiche Pflanzen der Volksmedizin von Azerbajdschan. *Planta Medica* **20**, 374–380. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1099719>

İspirli, H., Demirbaş, F. and Dertli, E., 2017. Characterization of functional properties of Enterococcus spp. isolated from Turkish white cheese. *LWT-Food Science and Technology* **75**, 358-365. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.09.010>

Jantová, S., Nagy, M., Ružeková, L. and Grancai, D., 2000. Antibacterial activity of plant extracts from the families Fabaceae, Oleaceae, Philadelphaceae, Rosaceae and Staphyleaceae. *Phytotherapy Research*, **14**(8), 601-603. [https://doi.org/10.1002/1099-1573\(200012\)14:8<601::AID-PTR771>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1099-1573(200012)14:8<601::AID-PTR771>3.0.CO;2-B)

Kiss, A.K., Mańk, M. and Melzig, M.F., 2008. Dual inhibition of metalloproteinases ACE and NEP by

- extracts, and iridoids from *Ligustrum vulgare* L. *Journal of Ethnopharmacology*, **120(2)**, 220-225.
- Lemery, N., Dictionaire ou traité universel des drogues simples, Jean Hofhout, Rotterdam 1716, 228-229
- López-Muñoz, F., Álamo, C. and García-García, P., 2006. The herbs that have the property of healing...": The phytotherapy in Don Quixote. *Journal of Ethnopharmacology*, **106(3)**, 429-441. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.03.020>
- Ma, S.C., He, Z.D., Deng, X.L., But, P.P.H., Ooi, V.E.C., Xu, H.X., Lee, S.H.S. and Lee, S.F., 2001. *In vitro* evaluation of secoiridoid glucosides from the fruits of *Ligustrum lucidum* as antiviral agents. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **49(11)**, 1471-1473. <https://doi.org/10.1248/cpb.49.1471>
- Mattioli, P., 1568. I discorsi di M. Pietro Andrea Matthioli, Appresso Vincenzo Valgrifi, In Venetia, Appresso Vincenzo Valgrisi, MDLXVIII, pp. 187-193. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.120952>
- Mekuriaw, E., Mengistu, E., Erdedo, A. and Mamo, H., 2021. *In vitro* antibacterial activity, preliminary phytochemical screening profile, and in vivo toxicity of seven traditional medicinal plants in Ethiopia. *Traditional and Integrative Medicine*, **6(4)**, 398-414. <https://doi.org/10.18502/tim.v6i4.8273>
- Mostafa, A.A., Al-Askar, A.A., Almaary, K.S., Dawoud, T.M., Sholkamy, E.N. and Bakri, M.M., 2018. Antimicrobial activity of some plant extracts against bacterial strains causing food poisoning diseases. *Saudi Journal of Biological Sciences*, **25**, 361-366. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.02.004>
- Nagy, M., Križková, L., Mučaji, P., Kontšeková, Z., Šeršeň, F. and Krajčovič, J., 2009. Antimutagenic activity and radical scavenging activity of water infusions and phenolics from ligustrum plants leaves. *Molecules*, **14(1)**, 509-518. <https://doi.org/10.3390/molecules14010509>
- Oyedemi, B. O., Oyedemi, S. O., Swain, S. S., Prieto, J. M. and Stapleton, P., 2020. Bactericidal and antibiotic-modulation activities of methanol crude extracts of *Ligustrum lucidum* and *Lobelia inflata* against MRSA phenotypes: Molecular docking studies of some isolated compounds from both plants against DNA gyrase A. *South African Journal of Botany*, **130**, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.11.010>
- Pieroni, A. and Pachaly, P., 2000. An ethnopharmacological study on common privet (*Ligustrum vulgare*) and phillyrea (*Phillyrea latifolia*). *Fitoterapia*, **71**, S89-S94. [https://doi.org/10.1016/S0367-326X\(00\)00182-9](https://doi.org/10.1016/S0367-326X(00)00182-9)
- Quintaes, K.D. and Diez-Garcia, R.W., 2015. The importance of minerals in the human diet. *Handbook of Mineral Elements in Food*, Wiley publishing, 1-21. <https://doi.org/10.1002/9781118654316.ch1>
- Rocchetti, G., Senizza, B., Zengin, G., Senkardes, I., Sadeer, N.B., Mahomoodally, M.F. and Lucini, L., 2019. Metabolomics-based profiling with chemometric approach to delineate the bio-pharmaceutical properties of fruit extracts from *Ligustrum vulgare* L. *Industrial Crops and Products*, **140**, 111635. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111635>
- Senhaji, S., Lamchouri, F., Boulfia, M., Lachkar, N., Bouabid, K. and Toufik, H., 2022. Mineral composition, content of phenolic compounds and in vitro antioxidant and antibacterial activities of aqueous and organic extracts of the seeds of *Peganum harmala* L. *South African Journal of Botany*, **147**, 697-712. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2022.03.005>
- Shoemaker, M., Hamilton, B., Dairkee, S.H., Cohen, I. and Campbell, M.J., 2005. *In vitro* anticancer activity of twelve Chinese medicinal herbs. *Phytotherapy Research*, **19(7)**, 649-651. <https://doi.org/10.1002/ptr.1702>
- Singleton, V.L. and Rossi, J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, **16(3)**, 144-158. <https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144>
- Skujins, S. (1998). Handbook for ICP-AES (varian-vista). A short guide to vista series ICP-AES operation. Varian Int. AG, Zug, Version, 1-0. <https://doi.org/10.1002/ptr.878>
- Wu, C.R., Lin, W.H., Hseu, Y.C., Lien, J.C., Lin, Y.T., Kuo, T.P. and Ching, H., 2011. Evaluation of the antioxidant activity of five endemic *Ligustrum* species leaves from Taiwan flora in vitro. *Food Chemistry*, **127(2)**, 564-571. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.041>
- Yim, T.K., Wu, W.K., Pak, W.F. and Ko, K.M., 2001. Hepatoprotective action of an oleanolic acid-enriched extract of *Ligustrum lucidum* fruits is mediated through an enhancement on hepatic glutathione regeneration capacity in mice. *Phytotherapy Research*, **15(7)**, 589-592.
- Ziller S., 2015. *Ligustrum vulgare* (common privet). *CABI Compendium*. <https://doi.org/10.1079/cabicompendium.30764>

İnternet Kaynakları

- 1- USDA-ARS, 2015. Germplasm Resources Information Network (GRIN). Online Database. Beltsville, Maryland, USA: National Germplasm Resources Laboratory. <https://npgsweb.ars-grin.gov/gringlobal/taxon/taxonomysearch.aspx> (09.04.2024)

- 2- Weeds of Australia, 2015. Weeds of Australia, Biosecurity Queensland Edition.
<http://keyserver.lucidcentral.org>, (08.04.2024).

Study and Notes for the Freshwater Spercheidae, Dryopidae and Heteroceridae (Coleoptera) Fauna of Erzurum Province: A New Record for Türkiye

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 29.01.2024

Kabul/Accepted: 11.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Erzurum İli Tatlısu Spercheidae, Dryopidae ve Heteroceridae (Coleoptera) Faunası için Çalışma ve Notlar: Türkiye için Yeni Kayıt

Mehmet BEKTAŞ* 

Atatürk University, Hınıs Vocational Collage, Erzurum, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

In this study, samples of Dryopidae, Heteroceridae and Spercheidae (Coleoptera) were collected from the shallow areas of lakes, ponds, rivers and small puddles in Erzurum province (Türkiye) between 2015 and 2020 with sieves of 3.15 x 1 mm pore size (mesh size 500 µm). A total of 4 different species were found. Two individuals from *Dryops griseus* (Erichson, 1847) species; 1 individual from the species *Dryops jeanneli* Bollow 1938; 2 individuals of *Heterocerus fenestratus* Thunberg 1784; and 2 individuals of *Spercheus emarginatus* (Schaller, 1783) species were caught. The collected samples were evaluated based on their morphological and ecological characteristics. While *D. griseus* was recorded for the first time in Türkiye, *D. jeanneli* and *S. emarginatus* are the third examples of species recorded in Türkiye. Additionally, these two species were recorded for the first time in the Eastern Anatolia region. *H. fenestratus*, collected from the Eastern Anatolia Region by another researcher, was also found during the study. The lateral parameters of the species' aedeagophores collapse from the middle towards the interior. Aedeagophore photographs and distribution data in the country and worldwide are discussed in the article. The average temperature and chemical parameters (electrical conductivity, pH, total nitrogen, dissolved oxygen, total phosphorus and water temperature) of the water bodies where the four different species were collected were found to be close to each other. To comprehend the life cycle, ecological data, along with morphological descriptions and vegetation information for each species are described.

Keywords Aquatic insects; *Dryops*; *Heterocerus*; New record; *Spercheus*; Türkiye.

Öz

Bu çalışmada, Dryopidae, Heteroceridae ve Spercheidae (Coleoptera) örnekleri 2015-2020 yılları arasında Erzurum ilindeki (Türkiye) göl, gölet, nehir ve küçük su birikintilerinin sığ alanlarından 3.15 x 1 mm gözenek boyutuna sahip eleklerle (ağ boyutu 500 µm) toplanmıştır. Toplam 4 farklı tür bulunmuştur. *Dryops griseus* (Erichson, 1847) türünden 2 birey, *Dryops jeanneli* Bollow 1938 türünden 1 birey, *Heterocerus fenestratus* Thunberg 1784 türünden 2 birey ve *Spercheus emarginatus* (Schaller, 1783) türünden 2 birey yakalanmıştır. Toplanan örnekler morfolojik ve ekolojik özelliklerine göre değerlendirilmiştir. *D. griseus* Türkiye'de ilk kez kaydedilirken, *D. jeanneli* ve *S. emarginatus* Türkiye'de kaydedilen üçüncü tür örnekleridir. Ayrıca, bu iki tür Doğu Anadolu Bölgesi'nden ilk kez kaydedilmiştir. Doğu Anadolu Bölgesi'nden başka bir araştırmacı tarafından toplanan *H. fenestratus* da çalışma sırasında bulunmuştur. Türlerin aedeoforlarının yanıl parametreleri ortadan iç kısma doğru çökmektedir. Aedeofor fotoğrafları ile ülke ve dünyadaki dağılım verileri makalede tartışılmıştır. Dört farklı türün toplandığı su kütlelerinin ortalama sıcaklık ve kimyasal parametrelerinin (elektriksel iletkenlik, pH, toplam azot, çözülmüş oksijen, toplam fosfor ve su sıcaklığı) birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Yaşam döngüsünü anlamak için, her türün morfolojik tanımları ve vejetasyon bilgileri ile birlikte ekolojik veriler açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler *Dryops*; *Heterocerus*; Sucul böcekler; *Spercheus*; Yeni kayıt; Türkiye.

1. Introduction

Since the existence of many freshwater bodies is under threat due to various reasons (industrial and agricultural activities, etc.), hydrological and hydrobiological studies (Baltacı et al. 2007) need to be done to protect existing water resources (streams, lakes, streams, etc.), which further increases the importance of the studies (Sener and Kırilangıç 2014). Aquatic insects are one of the key

components of freshwater ecosystems (Hotaling et al. 2020).

They comprise 10% of insect diversity (Hotaling et al. 2020). Coleoptera is one of the most abundant orders known (Popa et al. 2021, Bektas et al. 2022). This order plays an important role in ecosystem functioning, especially in cycling nutrients and materials (Khaghani et al. 2022). Their population includes the most species

(Tezcan, 2020), since it includes 300,000 - 450,000 species around the Earth (Bouchard et al. 2017). It was recorded that Coleoptera are represented by 597 species in Türkiye (Darılmaz and Incekara 2011, Özgen et al. 2019).

The order Coleoptera is recognised to include 43 families (Jäch 1998) and 38,650 species (Slipinski 2011). Today, this order is represented by 20 superfamilies and 166 families (Gillott 2005, Jäch and Balke 2008, Bektas 2015). While the Spercheidae family is a subcategory of the Hydrophiloidea superfamily (Archangelsky et al. 2016), Dryopidae and Heteroceridae families are a subcategory of the superfamily Byrrhoidea (Aguilare et al. 1998).

Dryopidae, named long-toed water beetles, are seen predominantly in most Palearctic regions (Jäch and Balke 2008, Kodada et al. 2006). The Dryopidae family is less diverse in Palearctic regions (Kodada and Jäch 2005). This family includes 263 species (32 genera) (Kodada and Jäch 2005). Scientists have recognised these long-toed water bugs since 2007. There are currently about 300 described species worldwide. There are 33 genera (Jäch and Balke 2008). *Dryops* Olivier 1791 is very common throughout Türkiye. However, Taşar (2014, 2017, 2018) published very little about the Turkish species of *Dryops*. The first records of Dryopidae were noted in Tokat (Türkiye) in 1940 (Taşar 2018). Currently, 11 species in 3 genera are known from Türkiye (Taşar, 2014, 2017, 2018). It is expected that faunistic studies will be completed in Türkiye with the discovery of new species. The varicolored mud-loving beetles (Heteroceridae), living in habitats consisting of mud (Aguilera et al. 1998, Clarke 1973, Mascagni 1995), is a small family of Coleoptera (King et al. 2011). Both adults and larvae live on the banks of various water bodies (Shaznev and Dragon 2020) and in shallow galleries (Aguilera et al. 1998). This family is known to have 13 species in Türkiye (just 2 genera) (Mascagni 2006, Tasar 2018), while 200 species have been identified around the world (five genera) (Mascagni 1995, Tasar 2014).

Spercheidae, filter-feeding water scavenger beetles, are a small family. This family is a homogeneous group of insects. It has only one genus (*Spercheus* Kugelann, 1798) and 18 species (Archangelsky et al. 2005, Jäch and Balke 2008, Hansen 1991, Hebauer 1997). Their biology is slightly known and they prefer stagnant water (Archangelsky 2001, 2016). In faunistic studies, these family members are evaluated as a good opportunity when they are caught. So far; Darılmaz and Kiyak (2011) captured *S. emarginatus* from Türkiye, emphasizing that they were collected in vegetation and detritus. In Lazareva's study (2012), researchers discussed how

abiotic factors like water temperature, competition with other filter feeders, and predation by invertebrates and fish affect the species as these factors usually affect insect communities and distribution (Mouhoubi et al. 2019). Aquatic creatures are vulnerable to undulations of dissolved oxygen (DO) levels in water (Meding and Jackson 2003, Robarts et al. 2005), so this chemical parameter is an essential resource in aquatic ecosystems (Heddum 2017). Moreover, total phosphorus (TO) and total nitrogen (TN) parameters indicate water quality (Khadyr and Elshemi 2017). To determine ecological risks (such as; WT, pH, TN, DO, EC and TP), samples were taken from surface sediments in the main areas of Erzurum around shallow aquatic areas.

The main aim of this study is to identify species belonging to families that are not frequently encountered among aquatic insects. The goal is to determine the relationships of species in Spercheidae, Dryopidae and Heteroceridae (Coleoptera) fauna with some chemical parameters obtained with a portable parameter measuring device.

2. Materials and Methods

Four different species of Spercheidae, Dryopidae and Heteroceridae (Coleoptera) fauna were collected from 5 different rivers in districts (Aşkale, Hınıs, Şenkaya, Tortum and Yakutiye) in Erzurum province. Three different points were sampled along the Karasu River.

2.1 Study area

Freshwater bodies are the most biologically generative ecosystems (Anonymous 2007). Erzurum city and surroundings, with geographic coordinates of 39°45'N - 41°15'E and surface area of 25.066 km² (Turgut and Yılmaz 2020), is located in the northeast region of Türkiye. The region is one of the biggest provinces in the area (Işık et al. 2009). There are several freshwater zones. These include lakes, rivers, dam lakes, irrigation ponds, dominant minor rivers, and temporary wetlands (Turgut and Yılmaz 2020). This aquatic area (river and floating island) is an ecologically valuable area protected for ecological sustainability (Figure 1 and 2). Sampling areas (Table 1) consist of herbaceous puddles, sandy, grassy ponds in streams (Melikoglu, Başköy Kaleboynu and Yellitepe creeks) and on the Karasu river within the borders of Erzurum province (Türkiye). Special scoops and water sieves were used to capture rare Spercheidae, Dryopidae and Heteroceridae (Coleoptera) fauna insects. Sampling was done three times in May, June, July, August and September. Individuals belonging to these families were not found in most samples.



Figure 1. Photos from the study areas.

2.2 Sample collection and chemical parameters

Tiny mesh sieves were used to collect specimens from two freshwater habitats in Erzurum province and its surroundings. According to the literature, the specimens were analyzed. Photographic recordings of aedeagophors were obtained under two different light microscopes. Scientists converted the identified species into museum material. The author deposited them in their collection. Samples were collected with standard sieves with 3.15 x 1 mm pores (mesh size 500 µm) in all seasons except winter (due to not being found in the winter) between 2015 and 2020 from freshwater areas in Erzurum province. These macroinvertebrates from each unique location were placed in separate small plastic bottles. The insects were firstly killed with ethyl acetate and stored in bottles in the research area, containing 96% ethanol to reach a final concentration of 70% ethanol. After sorting, these samples were cleaned with a brush before identification, and then the aedeagophors of the insects were dissected under a stereo microscope in the laboratory. Collected insects were identified using identification keys developed by Archangelsky (2001), Darilmaz and Kiyak (2011), Taşar (2014, 2018), Sazhnev (2019), Sazhnev and Dragan (2020), Kodada and Jäch (1995), Kodada and Jäch (2005), Jäch and Balke (2008), Mascagni (1995), Mascagni and Giardini (2005), Mascagni (2006), Mascagni (2016), Sazhnev (2022), Ryndevich (2004), Ryndevich and Lundyshev (2005), Queney (2018), Özgen et al. (2019) and Olmi (1976). Identification was made at family, genus and species level, respectively.

Local environmental parameters were measured on each sampling occasion. Portable devices recorded these parameters (electrical conductivity-EC, pH, total nitrogen-TN, dissolved oxygen-DO, total phosphorus-TP and water temperature-WT). Vertical sampling points in streams were determined with a multi-parameter measuring device, and two water samples were taken from each sampling point in special containers from 0.5 m below the water surface, mixed and transported to the laboratory via a cold chain. In special bottles, water samples were

collected and kept in the refrigerator before being taken to the Eastern Anatolia High Technology Application and Research Center (DAYTAM) laboratory and Hınıs Vocational College laboratory for measurements. Some measurements were completed in the DAYTAM laboratory through service procurement.

3. Results

In the present study, a total of four species of Coleoptera insects were identified (Table 1). Three of these species, *Dryops griseus* Erichson 1847, were recorded for the first time in Türkiye. In Türkiye, researchers also registered *Dryops jeanneli* Bollow 1938 and *Spercheus emarginatus* Schaller 1783. This is their third recorded sighting in the country. They were recorded for the first time in the Eastern Anatolian region in this study (initial sightings were in Denizli and Afyon provinces). For the Heteroceridae family, *Heterocerus fenestratus* Thunberg 1784 was collected for the first time in Eastern Anatolian by a local researcher (Taşar 2014).

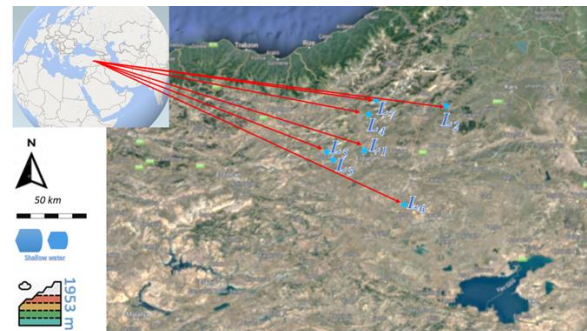


Figure 2. Study area: description of researching location.

3.1. Collected species

Family: Dryopidae Billberg 1820

Genus: *Dryops* A.G. Olivier 1791

Species: *Dryops griseus* (Erichson 1847)

Material examined: Türkiye, Eastern Anatolia, Erzurum, Yakutiye, Karasu river, Yolgeçti village, 40°03'01"N, 41°31'23"E, 1863m, 25.V.2019, 1 example; Erzurum, Şenkaya Melikoglu creek, Aksar, 41°15'05"N, 42°34'52"E, 1858m, 12.IX.2020, 1 individual.

Remarks: Scale of the body is 5.1 and 5.0 mm, it similar to Queney's specimens (Queney 2018). The body is generally blackish and the hairs yellow; the head, pronotum and elytra are black. The legs are brown. The shape of the aedeagus is characteristic, its size reaches 1.5 mm. The top of the parameres is thicker than that of *D. jeanneli*. The median lobe is more prominent and oval in ventral view, but its tip is slightly curved (Figure 4 a and Figure 5 a). This species was identified in Türkiye and the world (excluding the European continent) for the first time.

Distribution in Türkiye: It is a new record for Türkiye (Figure 3 a).

Distribution in the world: Aland Island, Austria, Belarus, Belgium, Brest region, United Kingdom, Croatia, Czech Republic, Denmark, Danish mainland, Estonia, Finland, France, Germany, Hungary, Latvia, Norwegian mainland, Luxembourg, Netherlands, Norway, Poland, Russian Federation, Slovakia, Spanish mainland (doubtfully) and Sweden (Fauna Europaea 2023, Thys 2017, Foster 2010).

Species: *Dryops jeanneli* Bollow 1939

Material examined: Türkiye, eastern Anatolia, Erzurum, Aşkale, Karasu river, Küçükgeçit, 40°43'00"N, 41°18'36"E, 1558m, 26.V.2020, 1 individual.

Remarks: Scale of the body is 5.1 mm. It has the same length as Tasar's specimen (Tasar 2014), according to Bollow (1938). The head, elytra and pronotum are black. Legs are more blackish or dark brown. The aedeagus is 1.41 mm in length. The median lobe and parameres terminate sharply at the distal apex (Figure 4 b). Researchers recorded data from Türkiye. This is the first collection in the Eastern Anatolian Region (see Figure 2, Figure 3 b and Figure 5 d).

Distribution in Türkiye: Adiyaman (Tasar 2014) (Figure 3 b).

Distribution in the world: Uzbekistan (Kodada and Jäch 2006), Türkiye (Tasar 2018).

Family: Heteroceridae Macleay 1825

Genus: *Heterocerus* Fabricius 1792

Species: *Heterocerus fenestratus* (Thunberg 1734)

Material examined: Türkiye, Erzurum, Tortum, Arılı, Yellitepe creek, 40°38'38"N, 41°32'49"E, 1453m, 22.VIII.2017, 2 individual.

Remarks: The aedeagophore of both individuals has a similar scale and view (Figure 5 b). Exceptionally, the parameres of the aedeagophores were collapsed inwards in the middle (Figure 4 c). It was caught by a local researcher for the first time in the Eastern Anatolia region and this is the second collection by a local researcher. [Ardahan: 06.VI.1989, leg. Schöumann and Schillhammer, 7 ex.; Kars: Digor, 1650 m., 15.VI.1986, leg. Besuchet, Löbl and Burckhardt, 1 ex., Lake Çıldır, 07.VI.1989, leg. Schöumann and Schillhammer, 5 ex., Lake Kuyucuk, 07.VI.1989, leg. M. Jäch, 3 ex.; Erzurum: Pazaryolu, 01.VI.1989, leg. Schöumann and Schillhammer, 1 ex. (Tasar 2018)].

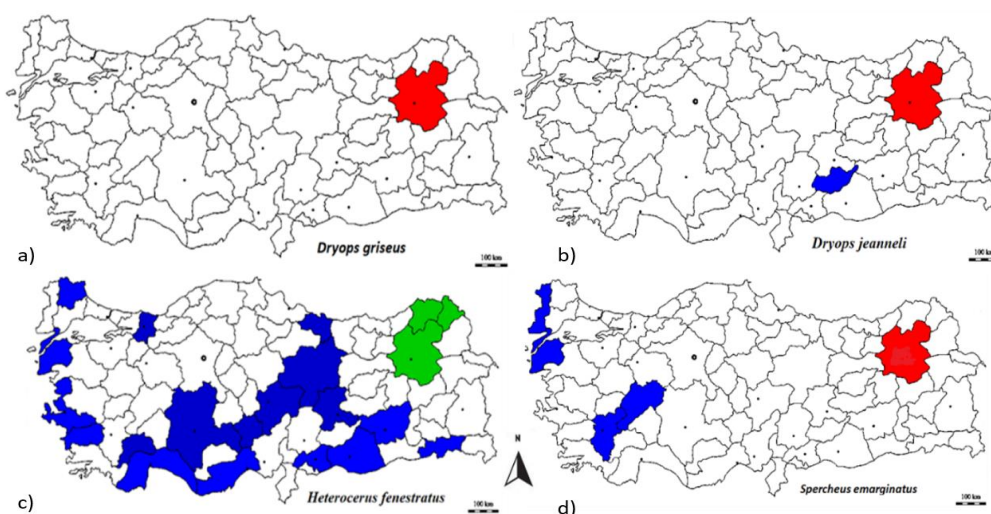


Figure 3. Distributional map of species on Türkiye provinces (red zone: first record; blue zone: previous known records; green zone: first-time capture by local researcher): a – *Dryops griseus*; b – *D. jeanneli*; c – *Heterocerus fenestratus*; d – *Spercheus emarginatus*.

Distribution in Türkiye: İstanbul, Kırklareli (Mascagni and Giardini 2005), Adana, Adapazarı, Afyon, Antalya, Ardahan, Aydın, Batman, Burdur, Çanakkale, Diyarbakır, Erzurum, İzmir, Gaziantep, Kars, Kayseri, Konya, Malatya, Mersin, Niğde, Sivas, Ordu, Şanlıurfa and Şırnak (Tasar 2018) (Figure 3 c).

Distribution in the world: Afghanistan, Albania, Algeria, Armenia, Austria, Azerbaijan, Belgium, Bosnia Herzegovina, Bulgaria, Belarus, Canada, Chile, China,

Taiwan, Xizang, Croatia, Cyprus, Czech Republic, Egypt, Finland, France, Georgia, Germany, Great Britain, Greece, Hungary, Iran, Iraq, Ireland, Israel, Italy, Japan, Jordan, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Laos, Latvia, Lebanon, Lithuania, Malaysia, Moldavia, Mongolia, Montenegro, Morocco, Netherlands, North Korea, Philippines, Poland, Portugal, Romania, Russia, Saudi Arabia, Slovakia, Slovenia, South Korea, Spain, Sweden, Switzerland, Syria, Tajikistan, Thailand, Tunisia, Türkiye, Turkmenistan, Ukraine, United

States of Amerika, Uzbekistan, Vietnam, Yemen and the Southern Hemisphere (Charpentier 1979, Mascagni 2003, 2006, 2016, King and Lago 2012, Sazhnev 2019, Sazhnev and Dragan 2020, Sazhnev 2022).

Family: Spercheidae Erichson 1837

Genus: *Spercheus* Kugelnann 1798

Species: *Spercheus emarginatus* (Schaller 1783)

Material examined: Türkiye, Eastern Anatolia, Erzurum, Tortum, Şenyurt, Kaleboynu creek, 40°43'21"N, 41°44'21"E, 1441 m, 22.VIII.2015 (L₇), 1 individual; Hınıs, Ovaçevirme, Başköy creek, 39°33'10"N, 42°19'30"E, 1722 m, 15.VI.2020, 1 individual.

Remarks: The body is pale in color, its 5.6-7.2 mm long. The pronotum is slightly sharper than previous species but the color is cerise. Elytra is deep brown with small black spots and normal elevated ridges situated along the suture; antennae are blackish; and legs dirty brown. The aedeagophore has a similar shape to previously collected samples (Figure 4 d). It was registered for the third record in Türkiye and newly recorded in the Eastern Anatolian Region. Scale of the body is 5.1 mm. It has the same length as Tasar's specimen (Tasar 2014) and to Bollow (1938). The head, elytra and pronotum are black. Legs are dark brown or blackish (Figure 5 c). The aedeagus is 1.41 mm in length. The median lobe and parameres terminate the distal apex sharply (Figure 4 d). This was the second record from Türkiye and the first collection in the Eastern Anatolian Region (Figure 2).

Distribution in the world: Austria, Azerbaijan, Belgium, Bulgaria, Belarus, Croatia, Czechia, Denmark, France, Great Britain, Germany, Greece, Hungary, Iran, Italy, Kazakhstan, Latvia, Lithuania, Netherlands, Poland, Romania, Russia, Slovakia, Sweden, Switzerland, Türkiye and Ukraine (Hebauer 1997, Darılmaz *et al.* 2018).

Distribution in Türkiye: Afyon, Denizli, Edirne (Darılmaz and Incekara 2011), Çanakkale (Topkara and Ustaoglu 2014) (Figure 2 and Figure 3 d).

3.2. Chemical analysis

Since data for chemical parameters were obtained during daylight hours, temperature and pH values were found to be daytime values. Average water temperature was 20 °C due to the collection of samples on particularly hot days (non-rainy days) from May to September. The average value of EC was found to be 190 µs/cm, and the pH was slightly alkaline and measured as 7.40. Average DO was 8.15 mg/L, but a value of DO 13.7 mg/L was observed in Şenkaya Akşar stream (at L₂ location) with an altitude of 1858 meters. Average values were calculated as TN 5.13 mg/L and TP 0.24 mg/L.

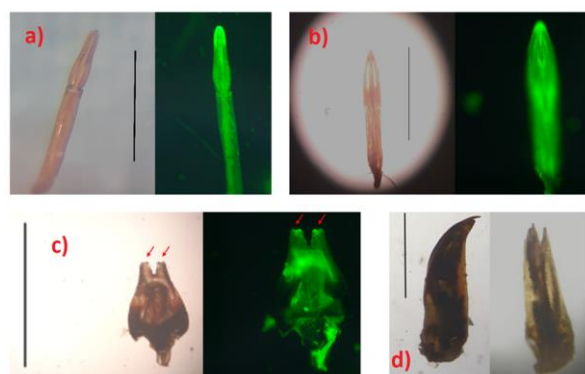


Figure 4. Aedeagus (male-sexual organs): **a** – aedeagus of *Dryops griseus*, dorsal view; **b** – aedeagus of *Dryops jeanneli*, dorsal view; **c** – aedeagus of *Heterocerus fenestratus*, dorsal view (red arrows indicate burrows in the parameres); **d** – aedeagus of *Spercheus emarginatus*, lateral view (Scale: 1mm). * Green images were obtained with a fluorescence microscope to more clearly distinguish aedeagophore structures.



Figure 5. Collected insects: **a** – *Dryops griseus*; **b** – *Heterocerus fenestratus*; **c** – *Spercheus emarginatus*; **d** – *D. jeanneli* (Scale: 10mm).

4. Discussions

Erzurum is known as a continental climate crossroads, reflecting the Caucasian, Middle Eastern and Mediterranean climates. Due to its interesting geographical location, varied terrain and cold climate, it is predicted that this difference will also contribute to insect diversity. In Türkiye, the order Coleoptera has not been fully investigated by researchers yet. In this study, four species belonging to Dryopidae (2), Spercheidae (1) and Heteroceridae (1) were detected in the aquatic environs within Erzurum province, Türkiye. The collected individuals were found only in rivers and creeks. They were not found in lakes.

Researchers recorded *Dryops jeanneli* Bollow 1938 for the third time in Türkiye. Members of Dryopidae are abundant and are similar to each other. They prefer herbaceous vegetation. *Dryops griseus* is a vulnerable long-toed water beetle, and both (*D. griseus* and *D. jeanneli*) are considered to be relict fen indicator species (Olmi 1976, Hammond 2018).

Heteroceridae, variegated mud-loving beetles, are widespread on every continent. Since there are very few studies, researchers know about these families from Türkiye. Two studies from Türkiye (Mascagni 1991,

Mascagni and Giardini 2005) focused on Heteroceridae. In males of *Heterocerus fenestratus*, parameres show variation with a hollow in the middle. This makes it different from previously-identified species. Local researchers collected *Heterocerus fenestratus* Thunberg 1784 from the Eastern Region of Turkey. This is the first time it has been found in this location. Furthermore, the researchers recorded *Spercheus emarginatus* (Schaller 1783) in Turkey for the third time. The researchers recorded the species in the Eastern Anatolian region for the first time.

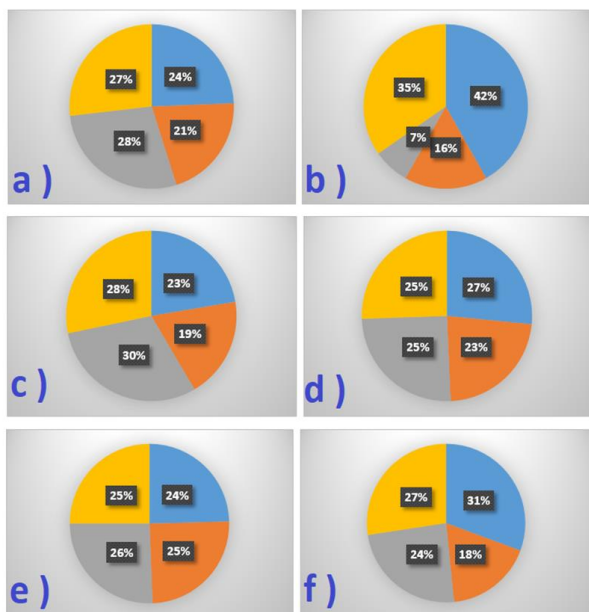


Figure 6. Percentage differences of chemical parameters according to species (blue: *Dryops jaenneli*; orange: *Dryops griseus*; yellow: *Spercheus emarginatus* and grey: *Heterocerus fenestratus*): a – WT (°C); b – pH; c – TN (mg/L), d – DO (mg/L), e – EC (µs/cm) and f – TP (mg/L).

Food resources and other changes vary through time due to seasonal shifts (Beche et al. 2006). These vicissitudes strongly control environmental structures and aquatic metacommunities (Diniz et al. 2021 and Lansac-Toha et al. 2021). Both faunistic and ecological studies should focus on understanding how insects are distributed and on decision-making in additional chemical contexts (Valone 2006). Therefore, insect distributions should be investigated together with the existing ecological parameters. In subarctic lakes, plants are poorly developed or absent; therefore, the abundance and diversity of littoral macrofauna taxa (primarily insects) are reduced (Chertoprud et al. 2021). Similar weaknesses of both vegetation and macrofauna are observed in our study region (semi-glacial lake). The EC parameter had close values for all four species. However, the TP value was slightly lower in research areas (freshwater) where *D. griseus* was caught. Additionally, *H. fenestratus* was detected in waters that are more acidic in terms of pH. These ecological results are expected to help detect bio-

indicator species for the sustainability of freshwater ecosystems. EC, pH, TN, DO, TP and WT were detected at close levels for all four species. However, in stagnant aquatic areas, *H. fenestratus* species, which is found in sandy environments with less vegetation, was detected at a slightly lower rate in terms of pH (Figure 6 a b c d e).

Chemical analyses are important for determining the health and quality of aquatic ecosystems. These analyses are used to monitor water quality in aquatic ecosystems, assessing water nutrients, pollution levels and environmental impacts. For example; EC determines the amount of dissolved ions in water. This usually indicates the salinity level of the water. EC is important in monitoring salinity changes as well as mineral content and pollution of water. The pH level indicates whether the water is acidic or alkaline. The appropriate pH range is important for aquatic creatures because overly acidic or alkaline environments can be harmful to living organisms. The pH level also affects the chemical balance of water (Figure 6 b). TN and TP are the basis of the food chain in aquatic ecosystems and can lead to decreased water quality and imbalance in the ecosystem. DO is vital for aquatic organisms. Low DO levels can be life-threatening for aquatic creatures. WT affects the metabolism, reproductive cycles and life cycles of aquatic organisms. The ideal temperature range is important for the healthy continuation of aquatic life (Harrison 2001, Erban and Hubert 2010, Hep et al. 2013, Prommi and Payakka 2015). 15).

All four species were caught in water with similar EC values. In terms of pH values, *D. jaenneli* was caught in slightly acidic waters (pH: 6.8) and *H. fenestratus* species was caught in slightly alkaline waters (7.35 and 7.40) (Figure 6 e). TN, TP and DO had close values in the waters where all four different species were present, and *H. fenestratus* was observed to prefer sandy waters and waters with slightly more total nitrogen. The impact of these chemical analyses on species diversity is complex. Water quality affects the living conditions of organisms in aquatic ecosystems. High pollution levels or poor water quality can cause some species to become extinct or their populations to decline. On the other hand, it is known that some organisms can adapt to these changes or that some organisms may be better suited to certain conditions. Therefore, chemical analyses can have complex and diverse effects on species diversity (Popoola and Otalekor 2011; McNamara et al. 2021).

In general, the chemical values for the samples with captured insect samples were within average limits. Since measurements were made with a portable device and only the values at the time the sample were taken were taken into consideration, they are not included in Table 1.

Table 1. Systematic of Coleoptera samples and location information of collected insects (* first record)

Insect species	Coordinates	Altitude (metre) Sampling time	Location / code / Vegetation (Erzurum /Türkiye)
<i>D. griseus</i> (Erichson, 1847)*	40°03' 01" N 41° 31' 23" E	1853 25.05.2019	Karasu river / Yolgeçti village / Yakutiye / L ₁ / Herbaceous puddles
	41°15' 05" N 42° 34' 52" E	1858 12.09.2020	Melikoglu creek / Aksar / Şenkaya /L ₂ / Herbaceous puddles
<i>D. jeanneli</i> Bollow, 1938	40°43' 00" N 41° 18' 36" E	1558 26.05.2020	Karasu river/ Küçükgeçit/ Aşkale / L ₅ / Herbaceous puddles
<i>H. fenestratus</i> Thunberg, 1784	40°43' 01" N 41°18'36" E	1555 25.05.2019	Karasu river / Küçükgeçit/ Aşkale/ L ₃ / sandy and grassy ponds
	40°38' 38" N 41° 32' 49" E	1451 22.08.2017	Yellitepe creek / Arılı / Tortum / L ₄ / sandy and grassy ponds
<i>S. emarginatus</i> (Schaller, 1783)	39°33' 10" N 42° 19' 30" E	1722 15.07.2020	Başköy creek/ Ovaçevirme / Hınıs / L ₆ / Herbaceous puddles
	40°43' 21" N 41° 44' 21" E	1443 22.08.2015	Kaleboynu creek / Şenyurt / Tortum / L ₇ / Herbaceous puddles

5. Conclusions

This is the first time that *D. griseus* was identified in the world outside the European continent. If quantitatively rare species are investigated along with their ecological parameters, faunistic contributions will be made to both Europe and other continents. Therefore, more faunistic knowledge of Dryopidae, Spercheidae and Heteroceridae was achieved with these new distributional records. Chemical parameters, along with supporting information about the biology and ecology of aquatic insects were obtained. There is a need for more studies about Coleoptera fauna in Türkiye.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards

Credit Authorship Contribution Statement

Author: Conceptualization, investigation, methodology and software, visualization and writing – original draft, supervision 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

I would like to sincerely thank Jäch Manfred and Sergey Ryndevich for his helpful recommendations. Thanks are also due to Eastern Anatolia High Technology Application and Research Center (DAYTAM, Atatürk University) for providing laboratory facilities.

6. References

- Aguilera, P., Mascagni, A., Ribera, I., 1998. The family Heteroceridae MacLeay, 1825 (Coleoptera, Dryopoidea) in the Iberian peninsula and the Balearic Islands. *Miscellanea Zoologica*, **21**, 75-100.
- Archangelsky, M., 2001. A new Neotropical species of *Spercheus* Klugelann, and its larval stages (Coleoptera, Hydrophiloidea: Spercheidae). *Studies on Neotropical Fauna and Environment*, **36**, 199–204.
<https://www.doi.org/10.1076/snfe.36.3.199.2128>
- Archangelsky, M., Beutel, R.G., Komarek, A., 2016. Hydrophiloidea. In: Coleoptera, Beetles. Volume 1: Morphology and Systematics (Vol. 1, 3rd ed.), eds. R.G. Beutel and A.B. Leschen. In: Handbuch der Zoologie, Arthropoda: Insecta (eds. by R. G. Beutel, and N.P. Kristensen), Berlin: De Gruyter. *Aquatic Insects*, **12**, 230–270.
<https://www.doi.org/10.4081/fe.2017.265>
- Baltacı, H., Aras, M.S., Sönmez, A.Y. 2011. Şah gölü (Aşkale) sularının fiziksel kimyasal özellikleri ve burada yaşayan alabalıkların (*Salmo trutta* L.) Biyo-ekolojisi üzerine araştırmalar. *Alinteri Journal of Agriculture Science*, **12**, 17-24.
- Bêche, L.A., Mcelravy, E.P., Resh, V.H., 2006. Long-term seasonal variation in the biological traits of benthic-macroinvertebrates in two Mediterranean-climate streams in California, USA. *Freshwater Biology*, **51**, 56-75.
<https://www.doi.org/10.1111/j.13652427.2005.01473.x>
- Bektas, M., 2015. Hydrophilidae, Helophoridae and Hydrochidae (Coleoptera) Fauna of Gaziantep, Hatay, Kahramanmaraş, Kilis and Osmaniye Provinces, Ph.D. Thesis. Atatürk University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Erzurum, 100-205.

- Bektas, M., 2022. Example of Sexual Dimorphism and Structural Defects in Some Aquatic Insects (Coleoptera). *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, **25**, 356-362.
<https://www.doi.org/10.18016/ksutarimdog.vi.1053129>
- Bouchard, P., Smith, A.B.T., Douglas, H., Gimmel, M.L., Brunke, A.J., Kanda, K., 2017. Biodiversity of coleoptera. *Insect Biodivers*, 337-417.
<https://www.doi.org/10.1002/9781118945568.ch11>
- Charpentier, R., 1979. Heteroceridae (Coleoptera) from Mongolia with description of *Heterocerus kaszabi* n. sp. and *Heterocerus interspidulus* n. sp. *Entomologica scandinavica*, **10**, 229-237.
<https://www.doi.org/10.1163/187631279794814913>
- Chertoprud, M.V., Krylenko, S.V., Lukinych, A.I., Glazov, P.M., Dubovskaya, O.P., Chertoprud, E.S., 2021. Specific Features of the Macrozoobenthic Communities of Small Arctic Lakes in Eurasia. *Inland Water Biology*, **14**, 401-414.
<https://www.doi.org/10.1134/S1995082921030056>
- Clarke, R.O.S., 1973. Handbooks for the Identification of British Insects Coleoptera Heteroceridae. *Royal Entomological Society of London*, **5**, **2c**, 1-15. 19740613684.
- Darilmaz, M.C., Kiyak, S., 2011. A study of the family Spercheidae (Coleoptera) from Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, **35**, 441-444.
<https://www.doi.org/10.3906/zoo-0906-8>
- Darilmaz, M.C., Incekara, Ü., 2011. Checklist of Hydrophiloidea of Turkey (Coleoptera: Polyphaga). *Journal of Natural History*, **45**, 685-735.
<https://www.doi.org/10.1080/00222933.2010.535916>
- Diniz, L.P., Petsch, D.K., Bonecker, C.C., 2021. Zooplankton β diversity dynamics and metacommunity structure depend on spatial and temporal scales in a Neotropical floodplain. *Freshwater Biology*, **66**, 1328-1342.
<https://www.doi.org/10.1111/fwb.13719>
- Erban, T., Hubert, J. 2010. Determination of pH in regions of the midguts of acaridid mites. *Journal of Insect Science*, **10**, 42.
<https://www.doi.org/10.1673/031.010.4201>
- Gillott, C., 2005. Coleoptera, Entomology 3rd ed., Springer-Verlag. *The Netherlands*, **5**, 305-326.
https://www.doi.org/10.1007/1-4020-3183-1_10
- Hammond, M. 2018. Survey of ponds at Waterhouse Plantation, A report for the Freshwater Habitats Trust, Stanta, Norfolk, Virginia, USA, 1-26.
- Hansen, M., 1991. The Hydrophiloid Beetles. Phylogeny, Classification and A revision of the genera (Coleoptera, Hydrophiloidea), *Biologiske Skrifter 40. The Royal Danish Academy of Science and Letters*, 368.
- Hansen, M. 2004. Hydrophilidae. Catalogue of Palaearctic Coleoptera, *Apollo Books*, 44-68.
- Harrison, J.F. 2001. Insect acid-base physiology. *Annual review of entomology*, **46**, 221-250.
<https://www.doi.org/10.1146/annurev.ento.46.1.221>
- Hebauer, F., 1997. Annotated checklist of Hydrophilidae and Helophoridae (Insecta: Coleoptera) of the Arabian Peninsula with a description of a new genus and species. *Fauna of Saudi Arabia*, **16**, 255-276.
- Heddam, S., 2014. Generalized regression neural network-based approach for modelling hourly dissolved oxygen concentration in the Upper Klamath River, Oregon, USA. *Environmental Technology*, **35**, 1650-1657.
<https://www.doi.org/10.1080/09593330.2013.878396>
- Hepp, L.U., Restello, R.M., Milesi, S.V., Biasi, C., Molozzi, J. 2013. Distribution of aquatic insects in urban headwater streams. *Acta Limnologica Brasiliensia*, **25**, 1-09.
<https://www.doi.org/10.1590/S2179975X201300500014>
- Hotaling, S., Kelley, J.L., Frandsen, P.B., 2020. Aquatic insects are dramatically underrepresented in genomic research. *Insects*, **11**, 601.
<https://www.doi.org/10.3390/insects11090601>
- Isık, H.B., Aksoy, A., Yavuz, F., 2009. Factors affecting dairy farmers' utilization of agricultural supports in Erzurum, Turkey. *Scientific Research and Essays*, **4**, 1236-1242.
- Jäch, M.A., 1998. Annotated check list of aquatic and riparian/littoral beetle families of the world (Coleoptera). *Water beetles of China*, **2**, 25-42.
- Jäch, M.A., Kodada, J., Ciampor, F., 2006. Scarabaeoidea, Scirtoidea, Dascilloidea, Buprestoidea, Byrrhoidea, pp. 432-440 – In I. Löbl & A. Smetana (editors) *Stenstrup: Apollo Books. Catalogue of Palaearctic Coleoptera*, **3**, 690.
- Jäch, M.A., Balke, M., 2008. Global diversity of water beetles (Coleoptera) in freshwater. *Hydrobiologia*, **595**, 419-442.
<https://www.doi.org/10.1007/s10750-007-9117-y>
- Jansson, A., 1995. Index to genera and species. *Entomologica Fennica*, **6**, 227-230.
- Khadr, M., Elshemy, M., 2017. Data-driven modeling for water quality prediction case study: The drains system associated with Manzala Lake, Egypt. *Ain Shams Engineering Journal*, **8**, 549-557.
<https://www.doi.org/10.1016/j.asej.2016.08.004>

- Khaghani, R., Vatandoost, H., Tashakori, G., Jalilian, A., 2022. Bio Ecology of Aquatic and Semi-Aquatic Insects of Order Coleoptera in the World. *J Mari Scie Res Ocean*, **5**, 157-178.
<https://www.doi.org/10.33140/JMSRO>
- King, J.G., Starr, J.R., Lago, P.K., 2011. Molecular data resolves relationships within Heteroceridae (Dryopoidea: Coleoptera). *Systematic Entomology*, **3**, 435–445.
<https://www.doi.org/epdf/10.1111/j.13653113.2011.00571.x>
- Kodada, J., Jäch, M.A., 1995. Dryopidae: 1. Checklist and bibliography of the Dryopidae of China (Colcoptera). *Water Beetles of China*, **1**, 325-328.
- Kodada, J., Jäch, M.A., 2005. Dryopidae Bilberg, 1820. In: Handbook of zoology, Arthropoda: insecta, Part 38, Coleoptera, beetles, Morphology and systematic (Achostemata, Adephegata, Myxophaga, Polyphaga partim), Chapter 18, 3. Berlin, New York. *Walter de Gruyter*, **1**, 496-508.
- Kodada, J., Jäch, M.A., 2006. Scarabaeoidea, Scirtoidea, Dascilloidea, Buprestoidea. *Byrrhoidea*, 440-443.
- Kodada, J., Jaech, M. A., Čampor, F., Čamporová-Zajovičová, Z.U.Z.A.N.A., 2007. *Geoparnus rhinoceros* sp. nov., a new edaphic dryopid with unusual sexual dimorphism (Coleoptera: Dryopidae). *Zootaxa*, **1481**, 59-68.
<https://www.doi.org/10.11646/zootaxa.1481.1.5>
- Lansac-Tôha, F.M., Bini, L.M., Heino, J., Meira, B.R., Segovia, B.T., Pavanelli, C.S., Velho, L.F.M., 2021. Scale-dependent patterns of metacommunity structuring in aquatic organisms across floodplain systems. *Journal of Biogeography*, **48**, 872-885.
<https://www.doi.org/epdf/10.1111/jbi.14044>
- Lazareva, V.I., 2012. The Distribution of species of the genus *Diaphanosoma* (Crustacea, Cladocera) in reservoirs of the Volga and Sheksna Rivers: Impact of environmental factors. *Inland Water Biology*, **5**, 257-265.
<https://www.doi.org/10.1134/S199508291203008X>
- Mascagni, A., 1991. La collezione eteroceridologica del Museo Civico di Storia Naturale di Venezia (Coleoptera, Heteroceridae). *Bollettino del Museo Civico di Storia Naturale di Venezia*, **40**, 75-87.
- Mascagni, A., 1995. Heteroceridae: Check list of the Heteroceridae of China and neighbouring countries, and description of two new species (Coleoptera), M.A. Jach & L. Ji (eds.). *Water Beetles of China*, **1**, 341-348.
- Mascagni, A., 2003. Descriptions of three new species, and updated checklist of the Heteroceridae of China and neighbouring countries (Coleoptera: Heteroceridae). *Koleopterologische Rundschau*, **73**, 285–296.
- Mascagni, A., 2006. Scarabaeoidea, Scirtoidea, Dascilloidea, Buprestoidea, Byrrhoidea, pp. 446-448 – In I. Löbl & A. Smetana (editors), Stenstrup: Apollo Books. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera*, **3**, 690.
- Mascagni, A., 2006. Heteroceridae. In: Löbl, I. Smetana, A. (Eds.), Apollo Books, Stenstrup. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera*, **3**, 446–449.
- Mascagni, A., Giardini, S., 2005. Heteroceridae della penisola Balcanica (Insecta: Coleoptera), *Onychium. Frinze*, **3**, 21-33.
- Mascagni, A., 2016. Heteroceridae., Catalogue of Palaearctic Coleoptera, Revised and Updated Edition. *Brill, Leiden*, **3**, 610–616.
- McNamara, S.C., Pintar, M.R., Resetarits Jr, W.J. 2021. Temperature but not nutrient addition affects abundance and assemblage structure of colonizing aquatic insects. *Ecology*, **102**, e03209.
<https://www.doi.org/epdf/10.1002/ecy.3209>
- Meding, M.E., Jackson, L.J., 2003. Biotic, chemical, and morphometric factors contributing to winter anoxia in prairie lakes. *Limnology and Oceanography*, **48**, 1633–1642.
<https://www.doi.org/abs/10.4319/lo.2003.48.4.1633>
- Mouhoubi, D., Djenidi, R., Bounechada, M., 2019. Contribution to the study of diversity, distribution, and abundance of insect fauna in salt wetlands of Setif region, Algeria. *International Journal of Zoology*, **1**, 11.
<https://www.doi.org/full/10.1155/2019/2128418>
- Olmi, M., 1976. Coleoptera Dryopidae, Elminthidae Fauna d'Italia, Edizioni Calderini. *Bologna*, **12**, 280.
- Özgen, I., Jäch, M.A., Ayaz, T., 2019. First record of *Dryops sulcipennis* Costa, 1883 (Coleoptera: Dryopidae) from Turkey. *International Journal of Fauna and Biological Studies*, **6**, 89-90.
- Prommi, T., Payakka, A. 2015. Aquatic insect biodiversity and water quality parameters of streams in Northern Thailand. *Sains Malaysiana*, **44**, 707-717.
- Popa, A.F., Motoc, R.M., Iorgu, E.I., Costache, M., Ovidiu, L., 2021. Morphological variability and teratologies in the stag beetle *Lucanus cervus* (Coleoptera: Lucanidae) from Romania. *Biologia*, **76**, 2181–2193.
<https://www.doi.org/10.1007/s11756-021-00685-1>
- Popoola, K.O.K., Otalekor, A. 2011. Analysis of aquatic insects' communities of Awba reservoir and its physico-chemical properties. Maxwell Scientific Organization. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, **3**, 422-428.
- Queney, P., 2018. Coléoptères aquatiques du massif du Mercantour: données complémentaires pour Barcelonnette (Alpes-de-Haute-Provence, France). *Le Coléoptériste*, **21**, 10-14.

- Ryndevich, S.K., 2004. A Checklist of Haliplidae, Noteridae, Dytiscidae, Gyrinidae, Hydraenidae, Helophoridae, Georissidae, Hydrochidae, Spercheidae, Hydrophilidae, Elmidae, Dryopidae and Limnichidae (Coleoptera) of Belarusian Fauna. Ryndevich, S.K., Fauna and ecology of water beetles of Belarus (Coleoptera: Haliplidae, Noteridae, Dytiscidae, Gyrinidae, Helophoridae, Georissidae, Hydrochidae, Spercheidae, Hydrophilidae, Hydraenidae, Limnichidae, Dryopidae, Elmidae), Minsk. *I Technoprint*, 272.
- Ryndevich, S.K., Lundyshev, D.S., 2005. Beetles of birds nests (Coleoptera: Noteridae, Dytiscidae, Helophoridae, Hydrophilidae & Dryopidae). *Latissimus*, **20**, 17–19.
- Robarts, R.D., Waiser, M.J., Arts, M.T. Evans, M.S., 2005. Seasonal and diel changes of dissolved oxygen in a hypertrophic prairie lake, Lakes & Reservoirs. *Research and Management*, **10**, 167–177. <https://www.doi.org/10.1111/j.14401770.2005.00273.x>
- Sazhnev, A.S., 2019. A new synonymy of the species *Heterocerus fenestratus* (Thunberg, 1784) (Coleoptera: Heteroceridae) and his first records for South Hemisphere. *Zootaxa*, **4624**, 589–592. <https://www.doi.org/10.11646/zootaxa.4624.4.10>
- Sazhnev, A.S., Dragan, S.V., 2020. New data on the fauna of Heteroceridae (Coleoptera) of the Republic of Khakassia (Eastern Siberia). *Acta Biologica Sibirica*, **6**, 399–406. <https://www.doi.org/10.3897/abs.6.e54155>
- Sazhnev, A.S., 2022. Checklist of the Heteroceridae (Insecta, Coleoptera) of the World. *Draft version*, **3**. Papanin Institute for Biology of Inland Waters of the Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, Borok, Russia.
- Slipinski, S.A., Leschen, R.A.B., Lawrence, J.F., 2011. Order Coleoptera Linnaeus, 1758. In animal biodiversity: an outline of higher-level classification and survey of taxonomic richness (ed. Z.-Q. Zhang). *Zootaxa*, **3148**, 203-208. <https://www.doi.org/10.11646/zootaxa.3148.1.39>
- Şener, Ş., Kırlangıç, E. 2014. Efteni Gölü (Düzce) Sulak Alanı ve Çevresinin Hidrojeoloji İncelemesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14**, 13-25. <https://www.doi.org/10.5578/fmbd.7768>
- Topkara, E.T., Ustaoglu, M.R., 2014. Gönen Çayı (Balıkesir, Çanakkale-Türkiye)'nda yaşayan sucul Coleoptera ve sucul ve yarı sucul Heteroptera faunası üzerine bir çalışma. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **31**, 19-26. <https://www.doi.org/10.12714/egejfas.2014.31.1.04>
- Tasar, G.E., 2014. A Contribution to the Knowledge of Turkish Dryopidae, Elmidae and Heteroceridae (Coleoptera: Byrrhoidea) Fauna. *Archives of Biological Sciences*, **66**, 1473-1478. <https://www.doi.org/10.2298/ABS1404473T>
- Tasar, G., 2018. Checklist of Dryopidae and Elmidae (Coleoptera: Byrrhoidea) of Turkey. *Biharean Biologist*, **12**, 1-6.
- Tezcan, S., 2020. Analysis of the insect fauna of Turkey and suggestions for future studies. *Munis Entomology and Zoology*, **15**, 690-710.
- Turgut, H., Yilmaz, S., 2020. Identification and Mapping of Wetland Plants in Erzurum. *Alinteri Zirai Bilimler Dergisi*, **35**, 1-1. <https://www.doi.org/10.28955/alinterizbd.729679>
- Valone, J.T., 2006. Are animals capable of Bayesian updating? An empirical review. *Oikos*, **112**, 252-259. <https://www.doi.org/10.1111/j.00301299.2006.13465.x>

Internet References

- 1-Anonymous, Ramsar Convention on Wetlands. <https://www.ramsar.org/> (03.03.2023)



Impedance Matching Using Support Rod Rings in C-Band Helix TWT

C-Bant Heliks TWT’de Destek Çubuğu Halkaları Kullanılarak Empedans Eşleştirilmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 17.04.2024

Kabul/Accepted: 29.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Ferhat BOZDUMAN^{1*}, Lütfi ÖKSÜZ²

¹Karabük Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Biyofizik Anabilim Dalı, Karabük, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

A helical (Slow Wave Structure SWS) traveling wave tube (TWT) operating in the C bandwidth was designed using CST software. Based on modelling, TWT components were produced. Conductor support rod rings were used to matching the impedance line and provide ease of assembly. According to the modelling, the signal gain was determined as 30 dB. In addition, Time Domain Reflectometer (TDR) analyses were performed to observe the effect of mounting rings on impedance improvements with the help of software. As a result, it has been determined that the support rod rings, which have not been used before in C band helix TWT systems, positively affect the ease of assembly and impedance improvement.

Keywords: Helix; Slow wave structure; Impedance; Traveling wave tube.

Öz

C bant aralığında çalışan bir heliks (Yavaş Dalga Yapısı SWS) ilerleyen dalga tüpü (TWT) CST yazılımı kullanılarak tasarlanmıştır. Modellemeye dayalı olarak TWT bileşenleri üretildi. Empedans hattını eşleştirmek ve montaj kolaylığı sağlamak için iletken destek çubuk halkaları kullanıldı. Modellemeye göre sinyal kazancı 30 dB olarak belirlendi. Ayrıca yazılım yardımı ile montaj halkalarının empedans iyileştirmelerine etkisini gözlemlemek için Zaman Tanım Alanlı Reflektometre (TDR) analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak C bant sarmal TWT sistemlerinde daha önce kullanılmamış olan destek çubuk halkalarının montaj kolaylığını ve empedans iyileştirmesini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Heliks; Yavaş dalga yapısı; Empedans; İlerleyen dalga tüpü.

1. Introduction

Microwave tubes are vacuum electronic devices that produce radio transmitters in the microwave frequency range. The millimeter wave frequency region is part of the microwave range and is generally considered to be approximately 30 GHz to 300 GHz (Gilmour 2020). The field of vacuum electronics devices, especially in the millimeter-wave range, is currently undergoing rapid evolution, transitioning from traditional microwave helix traveling-wave tubes (TWTs) to novel designs created to address the fabrication challenges posed by the shorter wavelengths in millimeter waves (Paoloni *et al.* 2021). Unlike other vacuum electronic tubes, TWTs are advantageous because they have wider band gaps (Whitaker 2001). Since TWTs have lower noise values, their use has become more widespread (Peebles 1998). A proven technique for amplifying a specific electromagnetic wave involves passing the wave through a periodic structure and co-propagating it alongside a linear DC electron beam. To simplify matters, this interaction between the beam and circuit takes place

within a vacuum. In this arrangement, the traveling wave acquires energy at the cost of the kinetic energy of the electron beam. This ongoing interaction and subsequent amplification of the electromagnetic wave persist over a specific distance, which corresponds to the length of the interaction region in the Traveling Wave Tube (TWT), until the amplified wave is extracted at the output (Wong *et al.* 2020).

As a power output comparison, in low-power TWTs, it is sufficient to use a periodic magnet system to focus the electron beam (Lakshminarasimhan *et al.* 2011). TWTs perform signal amplification based on the electron beam-wave interaction mechanism (Santos *et al.* 2011). Under normal conditions, RF waves travel at the speed of light because they are electromagnetic waves. However, since the distance they travel in the slow wave structure system is long, they have slow group velocities (Edgecombe 1993). In helical TWTs, dielectric materials electrically isolate the slow wave structure with a metallic vacuum envelope. These materials are in the form of rods with different geometric shapes. This also simplifies the

fabrication of the device (Harper and Puri 1986). Helical TWTs generally use three support rods. They are positioned at an angle of 120° to each other. We positioned the support rods at a 120° angle between them during the assembly phase. Rectangular or cylindrical structures are generally used as geometric shapes in support bars. We preferred cylindrical support rods when making our design. The helix is usually made of tungsten and molybdenum wires (Gilmour 2020). We used tungsten wire to create SWS in sizes suitable for our design. The thermal resistance of these wires is quite high. But conductivity values are limited. To eliminate this limitation, coating is applied on the material surface. We coated the surface of the wire with copper to ensure high surface conductivity.

With this method, losses on the helical surface of the RF signal are minimized. At the same time, the thermal resistance formed between the support rods and the spiral decreases. The dispersion characteristics of a helical structure can be altered by incorporating longitudinal blades between the support rods. The blade tips establish the radial boundary for the electric field, while the outer shield confines the magnetic fields. Consequently, these blades illustrate the impact of the helical slow-wave structure on dispersion and Pierce impedance (Carter 2018). In TWT systems, valves are placed in the gaps between the support rods to prevent dispersion and ensure operation in different frequency ranges. These valves are known as anisotropic loading elements. These elements are generally propeller-shaped and T-shaped (Putz and Cascone 1979). We did not use the valve structure directly in our system, but instead used the rings that hold the support rods together. These rings indirectly serve as valves. Thanks to the rings, capacitance control is provided as in an LC circuit.

Since our system was designed for low power conditions, we used SMA-type connectors in the connection ports.

We produced the connectors we use ourselves. As a result, the impedance transitions at the input and output of these TWTs must match the wide variation in helix impedance. It should also be taken into account that impedance matching is important in high frequency devices. In order for signal amplification to occur efficiently, impedance matching must be at the maximum level in the SWS structure, including connection connectors.

This work discusses the use of support rod rings to matching the impedance characteristics of a C Band helical traveling wave tube (TWT). We argue that by adding these rings, the impedance mismatch between the coil and the collector can be reduced, resulting in improved performance. One important similarity between this study and previous research is the focus on impedance matching. Both studies aim to minimize reflections within the TWT and maximize power transfer. However, while previous research has primarily focused on tuning parameters such as helix spacing or collector diameter, this study presents a new approach using support rod rings. In terms of differences, this study specifically focuses on C Band helical TWTs, while previous studies have investigated various frequency bands. Additionally, although previous studies were mostly based on simulations or theoretical analysis, this paper presents experimental results to validate the proposed methods. Overall, this study provides valuable information regarding the matching of impedance characteristics in C Band helical TWTs.

By presenting support rod rings as an innovative solution, it offers a promising approach to improve device performance. Further research may reveal the applicability of this method in different frequency bands and its potential impact on other TWT parameters.

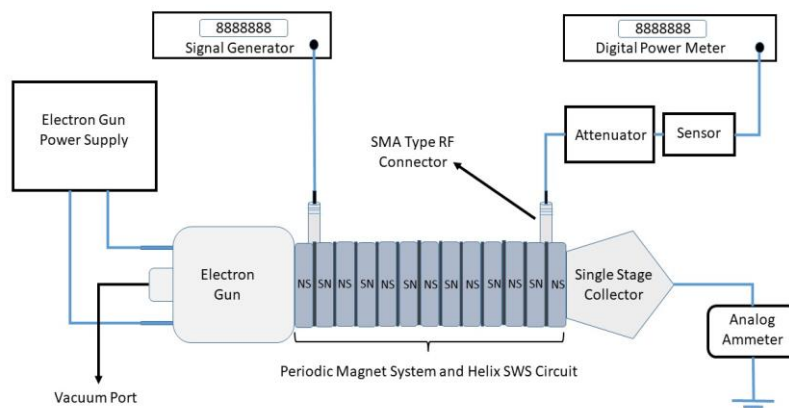


Fig. 1. Diagram of the experimental setup.

2. Materials and Methods

First of all, microwave and particle studio modules and a slow wave structure suitable for the C band range were designed using CST software. Figure 1 shows the setup diagram of the working mechanism. Then, an electron beam was created with the particle studio module according to our electron gun parameters. Figure 2 shows the modeling of an electron beam with an acceleration potential of -3kV using CST software in a computer environment with the help of permanent magnets. In the simulation, the electron beam's current is 30 mA. The graphic accelerator technique was used to get the simulation results quickly. The experimental procedure stage used A helical type helix as the slow wave structure. High-purity molybdenum wire with a diameter of 0.25 mm was chosen as the material. With the help of the coil winding machine, the helix structure was wound on the stainless steel (SS304) guide at the determined circuit length and period range. ACME AE-X model spring coiling device was used in Figure 3 to create the coil.

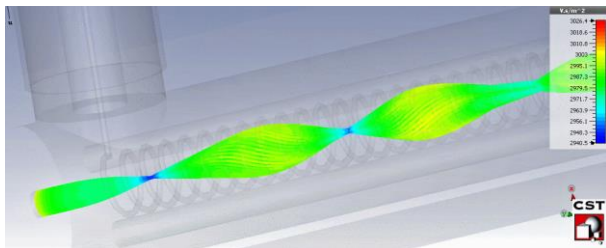


Fig. 2. Formation of the electron beam with CST.

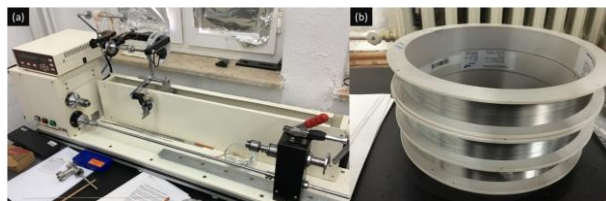


Fig. 3. ACME AE-X Coil winding machine and molybdenum coil. (a) Coil machine, (b) Molybdenum coil.



Fig. 4. Molybdenum helix coated with copper film.

In order to increase the conductivity value of the formed helix, its surface was homogeneously coated with a copper film on the turntable by using the DC magnetron sputtering technique at low pressure. Ceramic (Al_2O_3) was

used as a support rod. For the support rods to contact the helix surface without gaps and smoothly, hollow rings of aluminum material were designed using CNC. At the same time, these hollow rings play a significant role in impedance matching because these rings provide an easy and trouble-free assembly of the outer sheath and SWS circuit.

Figure 4 shows the helical structure and the assembled ceramic support rods and rings. This setup is also a slow-wave RF circuit, which is the essential component of the TWT system.

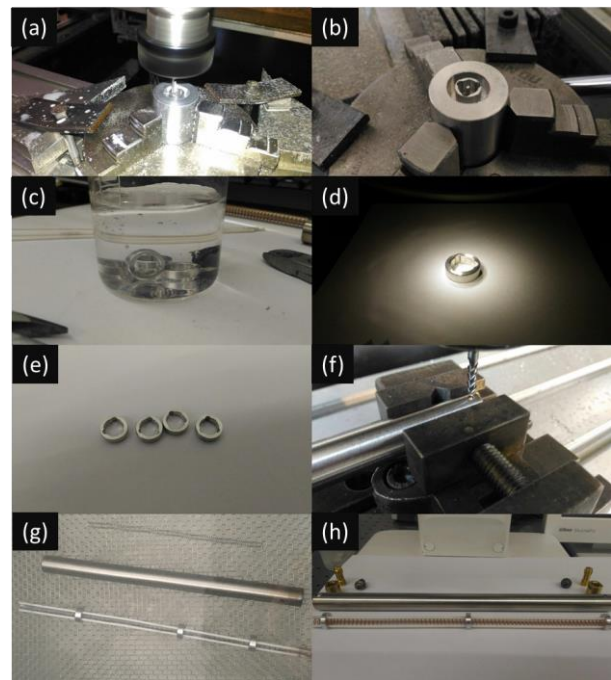


Fig. 5. Production steps of the support ring used to keep the ceramic support rods together and place them in the vacuum sleeve. (a) Ring machining, (b) Ring cutting, (c) (d) (e) Ring cleaning, (f) Rf port preparing, (g) Total system cleaning, (h) Total system assembly.

After the rings produced in Figure 5, ceramic support rods and helix were cleaned with the help of an ultrasonic bath, and assembly processes were carried out. A welded 1mm thick, 12 mm outer diameter, and 20 cm long pipe made of SS304 material was used as the vacuum sheath. SMA connector made of brass material for RF input and output. The dielectric part of the connector was formed using Teflon (PTFE) material. The created SMA-type RF connector was assembled to the metal vacuum sheath with a screw system. Ring magnets with ALNICO structure were used to create the periodic magnet system. The dimensions of the magnets were determined as 13 mm inner diameter, 30 mm outer diameter, and 10 mm thickness. Iron rings were used to hold equimolar magnets together. The magnets are drilled to the outer diameter of the RF connectors so that the magnets can be

easily mounted between the SMA connectors. With this method, the assembly operations were carried out.

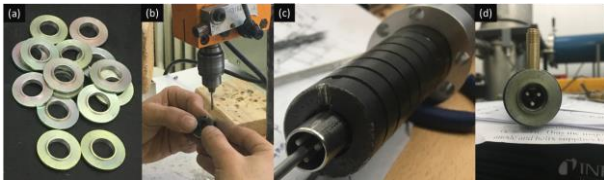


Fig. 6. Production of periodic magnet system and opening of SMA connector slots using Alnico ring magnets. (a) pole pieces, (b) machining, (c) magnets assembly, (d) RF connector assembly.

The electron gun was connected to the vacuum environment with the help of the CF40 port. Solid glass rods and aluminum rings linearly attached and aligned the periodic magnet system with the electron gun and collector. A multi-port vacuum tank with a Pyrex lantern was used as the vacuum chamber. To reduce the system's pressure to ultra-high vacuum (UHV), a double-stage oily mechanical pump and a turbo-molecular high vacuum pump were used. A convecter and hot cathode ionization sensors were used to measure system pressure. Before starting the experiment, the system pressure was reduced from 760 Torr, which is atmospheric pressure, to 3.5×10^{-8} Torr. Our descent to ultra-high vacuum levels aims to prevent cathode poisoning.

Because oxygen (O_2), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2), and water vapor (H_2O) in the environment at high-pressure levels will react with the heated cathode and cause poisoning of the cathode. This will reduce the emission performance of the cathode. In order to observe that the electron beam in the system is successfully focused and reaches the collector without hitting the helix surface, a serial analog ammeter is connected to the collector part via the ground. With this method, the current of the electron beam reaching the collector was measured. No signal was applied to the RF circuit while measuring. Collector with the value of the emission current indicator on the power supply screen of the electron gun. The value of the electron current reaching the surface was compared. It was observed that the results were in agreement with each other. This result is an output that the electron beam is successfully focused and passed through the helical structure without impact. Figure 7 shows the excitation of the phosphor screen used to observe the electron beam formed by the electron gun. Thanks to this method, information about the pattern and trace size of the electron beam was obtained.

Necessary vacuum conditions were provided by using a double-stage mechanical pump and turbomolecular vacuum pumps for stable operation of the electron gun. The electron gun was started after the vacuum value

reached 10^{-8} Torr levels. Then, the acceleration voltage and anode voltage values were applied at the required parameters to obtain the required electron beam current. Then, the accelerating voltage was turned off, and the electron beam was cut off. In the next step, a continuous wave mode (CW) sine wave signal with a frequency of 4.93GHz and a power of 11.7 dBm, which is considered as the C band, was applied to the SMA input port of the RF circuit, which is close to the electron gun, with the help of a signal generator.

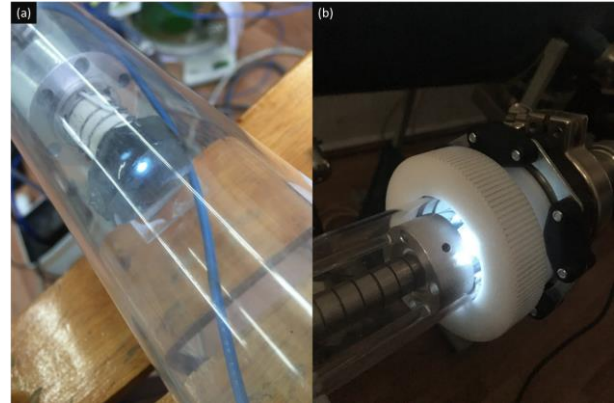


Fig. 7. Observation of the electron beam using a phosphor screen. (a) Electron beam observing, (b) Electron beam focusing.

Attenuators have been added to the output port of the RF circuit to prevent damage to the power meter and to measure the output power. Losses in cables and connection connectors have been detected. A loss of approximately 17 dB was observed in the cable and connection connectors. A 60 dB attenuator was connected as an attenuation element. While the pulse generator was on, the power meter read a signal of approximately -65 dBm from the output port. Thus, we have determined how much of a signal will be strengthened in the system. In Figure 8, the comparison of the RF power values read when the electron beam of the power meter is closed and the electron beam is open is given.

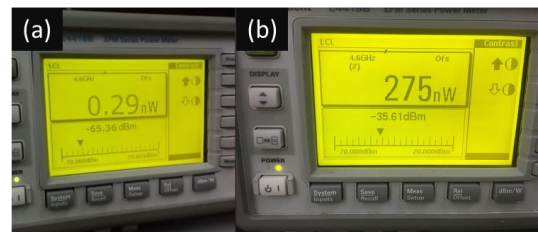


Fig. 8. Agilent E4418B model power meter used to measure the signal strength of the RF output port. (a) Electron beam off, (b) Electron beam on.

An RF signal at a power level of approximately -65 dBm was observed when an RF signal was on the power meter screen and the electron beam was turned off. At the same

time, the system had an RF signal; an approximately -35 dBm RF signal was observed when the electron beam was applied. It was determined that a signal output of approximately 30 dBm was obtained when the difference was taken, and the attenuation values in the connectors and cables in the system were added. If this value is expressed in watts, when we compare, we can say that the signal power entering the TWT system has been increased from 15 mW to 1 W. As a result, signal amplification was successfully performed. In order to achieve higher power levels, impedance-matching units must be placed at the output port of the TWT system. Because the work is done at high frequencies, there is a reflection of the power, and this causes signal losses.

3. Results and Discussions

Table 1 gives the experimental parameters of the TWT system established in the laboratory environment. These

parameters were also used in the CST software. With this method, the experimental results and simulation results were compared.

Table 1. Experimental Parameters and Results of The TWT System Established in The Laboratory

Parameter	Value
Acceleration Voltage (kV)	-3
Current of Electron Beam (mA)	30
Slow Wave Circuit Length (cm)	18
Helix Diameter (mm)	3,2
Helix Pitch Interval (mm)	1,3
Thickness of Helix Wire (mm)	0,25
Number of Helix Rounds	75
Thickness of Support Rods (mm)	1,6
Input Signal Frequency (GHz)	4,93
Input Signal Power (dBm)	11,7
Output Signal Power (dBm)	30

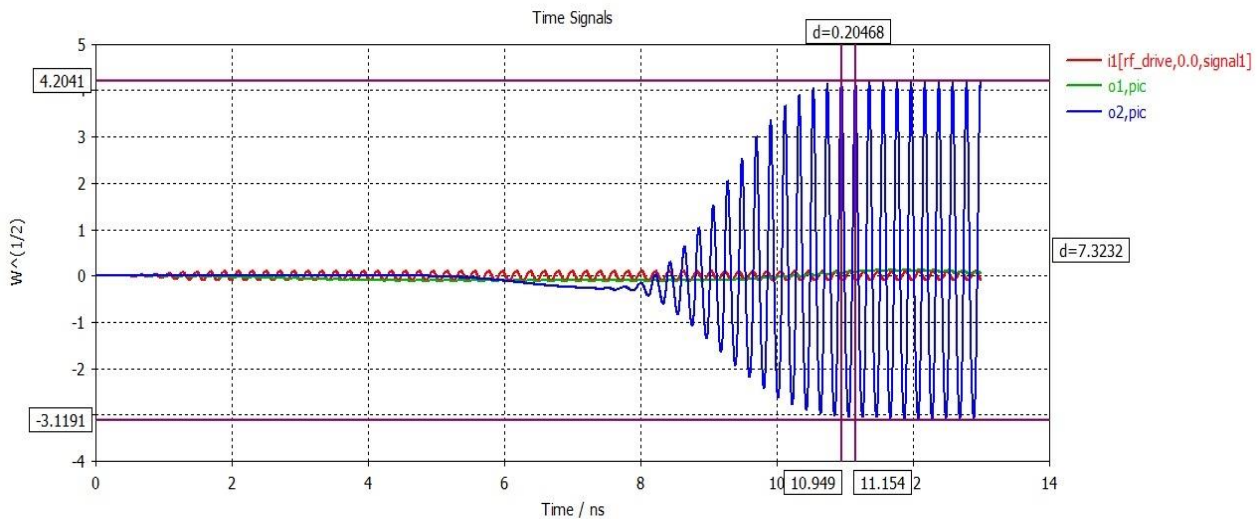


Fig. 9. Observation of signal amplification using CST software

The simulation was carried out using the TWT parameters entered in the computer environment in Figure 9. Experimental parameters and simulation parameters have the same values. As a result, the signal entered as ten mW in the simulation experiment was taken as 1 W. In the experimental result, the signal entered as 15 mW increased to 1 W. The reason for this difference is the losses and impedance mismatches in the connectors. Because there is no impedance-matching unit in the power output port of the TWT system. During the experiment, it was observed that when the RF circuit was driven at higher powers, the output signal did not change for a certain time but dropped. This is due to the formation of saturation. Because the RF circuit saturates above a particular signal strength, in the experimental

setup we have set up, attenuating coating material was not used in the centers of the insulating support rods. Electron guns with attenuator coating and higher electron current must be used to achieve higher power outputs. The importance of the collector plays a significant role in the system. Because the electrons, which transfer some of their energy to the RF wave, hit the collector, and their movement ends. This event ensures that the TWT circuit continues in a closed loop. This is also important for the energy efficiency of the system. A single-stage collector was used in our experimental system. The earth connection is made as collector feed. In modern collectors, on the other hand, multistage collectors, which are less negative than the electron beam potential, are used.

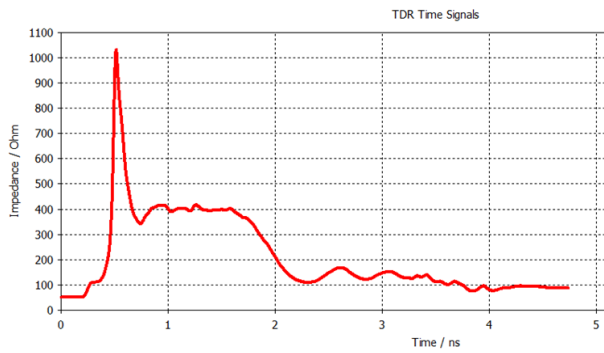


Fig. 10. Performing TDR analysis using CST software.

TDR analysis of the TWT system we designed using CST software in the computer environment in Figure 10 has been made. With this analysis, the time-dependent examination of the impedance characteristic of the transmission line was carried out. As seen in the graph, a load peak occurs. This causes an impedance mismatch in the transmission line. In this design, there are no rings to which the ceramic support rods are attached. In a subsequent TDR analysis, we used ceramic support rods and aluminum rings we designed in the laboratory environment. In this analysis, there are no peaks that disrupt the impedance characteristic. For this reason, the impedance transition of the transmission line is provided without any problems. Figure 11 shows the TDR analysis performed with the ring design.

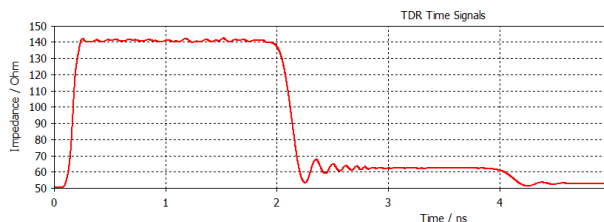


Fig. 11. TDR analysis with ring design.

The 15 mW and 4.93 GHz RF signal applied to the input port of the TWT system was measured as 1 W at the output port. A TWT that can operate in the C band and gain approximately 30 dB has been produced. Signal losses in the system have occurred in cable and connector connections. In addition, reflections caused by the absence of an impedance-matching unit at the output port affected our small-scale results. One of the most important factors was machining parts on the micron scale during manufacturing and assembly. In addition, the experimental results and the simulation results must match.

4. Conclusions

As a result of this study shows how the assembly steps are performed with impedance matching for the helix C band space TWT with 1 W output power. In addition, vacuum tube design was carried out in allowable dimensions using

CST-MWS simulation software. Thus, the simulation results were adapted to the experimental study.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Sources, Research, Experiment, Writing - original draft
Visualization, Writing - original draft
Author-2: Research, Formal analysis, Verification

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.

Acknowledgement

This work was supported by Tubitak project number 1140075. We would also like to thank PlazmaTek company, which hosts experimental and theoretical studies, for their support.

5. References

- Carter, R.G., 2018. Microwave and RF Vacuum Electronic Power Sources. ed. S.C. Cripps, Press, UK: Cambridge University, 508-509.
- Deng, W.K., Hu, Y.L., Li, G.B., Yang, Z.H., Li, B. and Huang, T., 2023. Performance Improvement of Helix Traveling- Wave Tubes Based on Multiobjective Optimization Technique. *IEEE Transactions Electron Devices*, **70**, 2840-2845. <https://doi.org/10.1109/TED.2022.3207711>
- Edgecombe, C., 1993. Gyrotron Oscillators. ed. C J Edgecombe, London: CRC Press, 40-41.
- Gilmour, A.S., 2020. Microwave and millimeter-wave vacuum electron devices: inductive output tubes, klystrons, traveling-wave tubes, magnetrons, crossed-field amplifiers, and gyrotrons. ed. J Gomes, Boston: Artech House, 357-358.
- Harper, R. and Puri, M.P., 1986. Heat transfer and power capabilities of EFH helix TWT's. *International Electron Devices Meeting*, 498-500.
- Lakshminarasimhan, R., Venkatesh, V., Ravindra, M. and Nanjundaswamy, T.S., 2011. Development of 60 W C-Band TWT for space. *IEEE International Vacuum Electronics Conference (IVEC)*, (Bangalore, Karnataka, India: IEEE), 77-78. <https://doi.org/10.1109/IVEC.2011.5746883>
- Paoloni, C., Gamzina, D., Letizia, R., Zheng, Y. and Luhmann, N.C., 2021. Millimeter wave traveling wave tubes for the 21st Century. *Journal of Electromagnetic*

- Waves and Applications*, **35**, 567-603.
<https://doi.org/10.1080/09205071.2020.1848643>
- Peebles, P.Z., 1998. Radar Principles. New York: Wiley, 1.
- Prakash, D.J., Dwyer, M.M., Argudo, M.M., Debasu, M.L., Dibaji, H., Lagally, M.G., Van Der Weide, D.W. and Cavallo, F., 2021. Self-Winding Helices as Slow-Wave Structures for Sub-Millimeter Traveling-Wave Tubes. *ACS Nano*, **15**, 1229-1239.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08296>
- Putz, J.L. and Cascone, M.J., 1979. Effective Use of Dispersion Shaping in Broadband Helix TWT Circuits. *International Electron Devices Meeting*, 422-424.
- Santos, G.M.S., Xavier, C.C. and Motta, C.C., 2011. A Study of a PPM Focusing System for a C Band Power TWT. *International Conference on Microwave and Optoelectronics*, Natal, Brazil: IEEE, 941-945.
<https://doi.org/10.1109/IMOC.2011.6169399>
- Trubetskoy, D.I. and Vdovina, G.M., 2020. Traveling wave tubes: a history of people and fates. *Physics-Uspekhi*, **63**, 503.
<https://doi.org/10.3367/ufne.2019.12.038707>
- Whitaker, J.C., 2001. The resource handbook of electronics. ed. J C Whitaker, Boca Raton, Fla: CRC Press, 45-46.
- Wong, P., Zhang, P. and Luginsland, J., 2020. Recent theory of traveling-wave tubes: a tutorial-review. *Plasma Research Express*, **2**, 1-19.
<https://doi.org/10.1088/2516-1067/ab9730>
- Wu, G., Yin, H., Xu, Z., Yang, R., Lei, X., Li, Q., Yue, L., Xu, J., Zhao, G., Park, G.S. and Wei, Y., 2020. Design and Experimental Measurement of Input and Output Couplers for a 6–18-GHz High-Power Helix Traveling Wave Tube Amplifier. *IEEE Transactions Electron Devices*, **67**, 1826-1831.
<https://doi.org/10.1109/TED.2020.2975645>
- Wu, G., Yin, H., Xu, Z., Yang, R., Lei, X., Li, Q., Fang, S., Yue, L., Xu, J., Zhao, G., Wang, W. and Wei, Y., 2020. Design of a Pseudoperiodic Slow Wave Structure for a 6-kW-Level Broadband Helix Traveling-Wave Tube Amplifier. *IEEE Transactions Plasma Science*, **48**, 1910-1916.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2020.2971149>

Investigation of the Electrical Properties of Cu-doped CoOx/n-Si Structures Fabricated by the Sol-Gel Method

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 01.12.2023

Kabul/Accepted: 30.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Sol-jel yöntemiyle üretilen Cu katkılı CoOx/n-Si yapıların elektriksel özelliklerinin araştırılması

Yusuf YILDIZ¹, Serif RUZGAR^{2*}

¹Batman University, Graduate School of Education, Department of Physics, 72040, Batman, Türkiye

²Batman University, Vocational School of Health Services, Department of Opticianry Program, 72040, Batman, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

The sol-gel spin coating technique was employed for the deposition of thin films comprising CoOx, Cu-doped CoOx, and CuOx onto n-Si substrates. Subsequently, an exhaustive examination of the electrical properties of the resultant heterojunction structures was conducted. The outcomes unequivocally indicate that the incorporation of Cu through doping exerts a pronounced influence on the electrical attributes of the CoOx/n-Si diode. Notably, all diodes exhibit rectifying behavior, a discernible feature in their dark current-voltage (I-V) characteristics. The I-V data was further utilized to ascertain pivotal junction parameters, encompassing series resistance (Rs), rectification ratio (RR), ideality factor (n), and barrier height (ΦB). The values of the ideality factor for CoOx/n-Si, Cu doped CoOx/n-Si and CuOx/n-Si are obtained to be 3.19, 1.99 and 2.19 eV, respectively. Furthermore, the capacitance-voltage (C-V) characteristics of diodes were performed within the frequency range of 10 kHz to 1 MHz. These findings underscore that judicious manipulation of the copper doping concentration can serve as an effective means to modulate the electrical properties of CoOx/n-Si diodes.

Anahtar Kelimeler: Cu doped Cobalt Oxide; Heterojunction structures; Sol gel method; Current-Voltage.

Öz

CoOx, Cu katkılı CoOx ve CuOx içeren ince filmlerin n-Si substratlar üzerine biriktirilmesi için sol-jel döndürerek kaplama tekniği kullanıldı. Daha sonra, elde edilen heteroeklem yapılarının elektriksel özelliklerinin kapsamlı bir incelemesi yapıldı. Sonuçlar açıkça Cu'nun katkılama yoluyla dahil edilmesinin CoOx/n-Si diyotun elektriksel özellikleri üzerinde belirgin bir etki yarattığını göstermektedir. Özellikle, tüm diyotlar, karanlık akım-voltaj (I-V) özelliklerinde fark edilebilir bir özellik olan doğrultucu davranış sergiledi. I-V verileri diyotların seri direnci (Rs), düzeltme oranını (RR), idealite faktörünü (n) ve bariyer yüksekliğini (ΦB) kapsayan önemli bağlantı parametrelerini belirlemek için kullanıldı. CoOx/n-Si, Cu katkılı CoOx/n-Si ve CuOx/n-Si için idealite faktörü değerleri sırasıyla 3,19, 1,99 ve 2,19 eV olarak elde edilmiştir. Ayrıca diyotların kapasitans-gerilim (C-V) özelliklerinin ölçümleri 10 kHz ila 1 MHz frekans aralığında gerçekleştirildi. Bu bulgular, bakır doping konsantrasyonunun uygun şekilde seçilmesinin, CoOx/n-Si diyotların elektriksel özelliklerini iyileştirmek için etkili bir yol olduğunu göstermektedir.

Keywords: Cu katkılı Kobalt Oksit; Heteroeklem yapılar; Sol jel metodu, Akım-Voltaj.

1. Introduction

Semiconductor metal oxide thin films have appeared as a highly sophisticated technology for optoelectronic devices based on p-n junctions (Dhanabalan et al. 2017; Tawfik et al. 2019; Rakotonarivo et al. 2021). In recent times, there has been considerable focus on copper oxide nanostructures owing to their remarkable characteristics, including a tunable bandgap, chemical stability, and customizable electrical properties (Bayansal et al. 2014; Asl and Rozati 2020). Over the past few decades, copper oxide (CuOx) has found extensive application in various electronic and optoelectronic devices. These include gas sensors (Nam et al. 2006), smart windows (Lei et al. 2021), storage energy devices (Qiu et al. 2015), super capacitors (Liu et al. 2017), and photovoltaic devices (Shalan et al. 2016).

Cobalt oxide offers several key benefits, such as its cost-effectiveness in production, thermal stability, non-toxic nature, and substantial optical absorption (Maduraiveeran et al. 2019). A thorough investigation into the structural, electrical, and optical characteristics of CoOx thin films has shown a strong relationship with the techniques used to prepare the films. The CoOx thin films are a popular choice among researchers due to the wide variety of conventional deposition methods that are available for them. The following deposition methods have been generally employed for CoOx thin films: sputtering (Estrada et al. 1993), electrodeposition (Casella 2002), thermal oxidation (Salavati-Niasari et al. 2009), spray pyrolysis (Shinde et al. 2006), and spin coating (Valanarasu et al. 2014). One of the deposition techniques used for CoOx thin films is the sol-gel spin coating

technique. It has multiple benefits for thin film deposition, such as producing films with precise control over thickness and uniform deposit, which makes it appropriate for a range of applications. This method works at relatively low temperatures and is suitable for a variety of substrates, including materials that are sensitive to heat. Moreover, sol-gel spin coating requires less complex equipment, is less expensive, and is scalable for large-scale production. Taking everything into account, this method provides researchers with a versatile, reasonably priced, and controllable means of depositing thin films that exhibit remarkable compatibility and homogeneity (Kamaruddin et al. 2011). Moreover, the physical characteristics of the films are greatly affected by the doping process, which incorporates different chemical constituents. By precisely controlling the doping level, it becomes possible to obtain films with enhanced properties that are highly relevant for diverse applications. Consequently, there exists a substantial interest in investigating the relationship between the physical and electrical properties of the films and the concentration of the doping elements. Extensive research has been conducted to enhance the performance of CoOx thin films, leading to investigations into the incorporation of various transition metals, including N, Mn, and Cu, as promoter elements (Zhang et al. 2012; Li et al. 2018; Ke et al. 2020). These studies aim to develop semiconductors with improved properties, thereby advancing the capabilities and functionalities of thin film-based devices. Among these metals, the copper doping is expected to improve the electrical, catalytic activity, optical, magnetical and stability properties of CoOx by modifying its electronic structure (Zhang et al. 2012; Berenguer et al. 2017; Behzad et al. 2018). This study entailed the utilization of a cost-effective sol-gel methodology for coating undoped and Cu-doped CoOx thin films onto n-Si substrates, with the objective of fabricating heterojunction structures. Subsequent to the

film deposition, I-V and C-V measurements were conducted on the resulting diodes under dark conditions and at ambient temperature. The electrical characteristics of the diodes were examined with respect to the impact of Cu doping. Essential electrical parameters of the diodes were evaluated using established methodologies, including the Thermionic Emission Theory, the Norde method, and C-V measurements.

2. Materials and Methods

In this study, copper acetate monohydrate and cobalt acetate tetrahydrate were preferred as precursor materials for $Cu_xCo_{1-x}O$ ($x=0, 0.25$ and 1) thin film solution, respectively. 2-Methoxyethanol was used as the solvent and monoethanolamine (MEA) was used as the stabilizer. For the starting solution, 0.1M copper acetate and cobalt acetate were dissolved in 2-Methoxyethanol and sufficient amount of MEA was added. Copper acetate monohydrate and cobalt acetate tetrahydrate solutions were prepared. For the copper-doped cobalt oxide film, the Cu/Co solution ratio by volume was mixed at 1/3. The Cu-doped CoOx thin film was coded as $Cu_{0.25}Co_{0.75}O$. It was mixed with a magnetic stirrer at 2000 rpm for 120 min at 60 °C. All thin films were coated onto n-type Si substrates utilizing the sol-gel spin coating technique. These commercially available substrates are polished on one side, have (111) crystal orientation, phosphorus doping, resistivity of 1-20 Ωcm , and donor concentration of 10^{15}cm^{-3} . After each Coating, it was dried for 10 minutes in a preheated 300°C oven to remove organic residues and let the solvent evaporate. The coating and drying process was repeated 5 times. Then, the prepared thin films were annealed in a tube furnace in air at 450°C for 1 hour. Finally, the top contacts of the $Cu_xCo_{1-x}O/n\text{-Si}$ structures were formed by evaporating Ag metal under a vacuum of 4×10^{-5} torr by using a shadow mask.

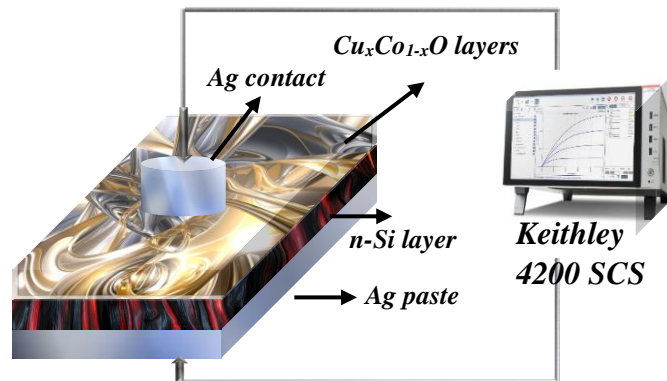


Figure 1. Schematic diagram of $Cu_xCo_{1-x}O/n\text{-Si}$ structures with electrical characterization system

Thus, Ag/Cu_xCo_{1-x}O/n-Si heterojunction diodes were obtained. The schematic diagram of the heterojunction structures formed is shown in Figure 1.

3. Results and Discussions

In order to examine the heterojunction application of Cu_xCo_{1-x}O thin films, the electrical properties of Ag/Cu_xCo_{1-x}O/n-Si diodes were investigated by taking conventional current-voltage measurements. Figure 2 illustrates the Log I-V measurements of the produced heterojunction diodes, showcasing both the reverse and forward bias behavior.

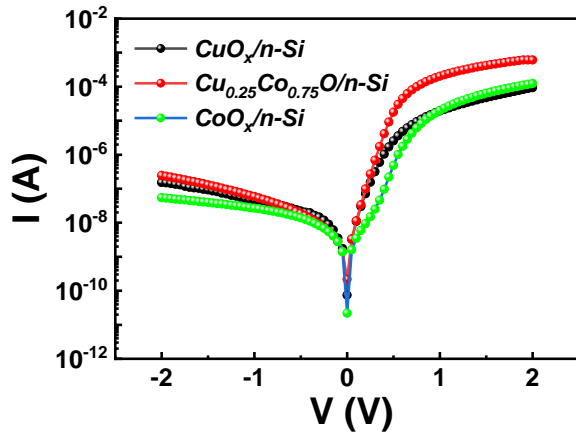


Figure 2. The I-V characteristics of Cu_xCo_{1-x}O/n-Si structures under dark condition

These measurements were conducted in a dark environment at room temperature for the voltage range of -2 and +2 V. It is important to measure the electrical properties of heterojunction diodes under dark conditions in order to eliminate the photovoltaic effect, perform the characterization of dark current and eliminate external variables. This form of electrical measurement helps to obtain reliable data about the properties of diodes and to develop efficient and stable devices. The obtained I-V characteristics were used to calculate various electrical parameters of the heterojunction, including the barrier height (Φ_B), which is representation the energy difference between the metal/semiconductor interface, reverse saturation current (I_0), which is a measure of the leakage current in the reverse biased diode, rectification ratio, which is a measure of the diode's ability to conduct current in one direction (forward bias) compared to the opposite direction (reverse bias), and ideality factor (n), which indicates how closely the diode adheres to the ideal diode equation. It takes into account the deviations from ideality due to factors like recombination, series resistance, and trapping effects (Pür and Tataroğlu 2012; Namkoong et al. 2013). The equations commonly used to

calculate the electrical parameters for diodes are as follows (Sze and Ng 2006);

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

In the equation, I_0 represents the reverse saturation current, while n denotes the ideality factor. The symbols q , k , T , and R_s correspond to the elementary charge, Boltzmann constant, temperature of measurement, and series resistance, respectively. The n value, a dimensionless parameter indicating the deviation from ideal behavior, equals 1 in the case of ideal diodes.

Table 1. The determined electrical characteristics of the diodes

Diodes	CoO _x /n-Si	Cu _{0.25} Co _{0.75} O _x /n-Si	CuO _x /n-Si
RR (dark, ±2V)	2.92×10 ³	1.19×10 ³	1.29×10 ³
n (I-V)	3.19	1.99	2.19
Φ_B (eV) (I-V)	0.78	0.77	0.78
Φ_B (eV) Norde	0.81	0.84	0.81
Φ_B (eV) C-V	1.69	1.89	0.79
V _{bi} (eV) C-V	1.49	1.69	0.60
R_s (kΩ) (Norde)	20.6	2.6	133.3

The value of n can be determined using the following equation;

$$n = \frac{q}{kT} \left[\frac{dV}{d \ln I} \right] \quad (2)$$

The ideality factor (n) values of the diodes were ascertained by analyzing the linear region slope of the $\ln(I)$ versus V graph under forward bias conditions. These values are subsequently presented alongside other pertinent electrical parameters, including barrier height (Φ_B) and rectification ratio (RR), in Table 1. Upon introducing Cu doping, a discernible reduction in the ideality factor (n) is noted, suggesting an enhancement in the overall quality of the diodes. In the literature, it has been reported that tunneling, generation-recombination and leakage current mechanism are dominant in current-conduction mechanisms, respectively, when n values are $1 < n < 2$, $n=2$ and $n > 2$ for diodes (Ay and Tolunay 2007; Sharma et al. 2018). In our case, the ideality factor was observed as 1.99 for Cu_{0.25}Co_{0.75}O/n-Si and it was observed that the copper doping brought the diode closer to the ideal. The series resistance and barrier height of Cu_xCo_{1-x}O/n-Si diodes can also be defined by Norde's method (Norde 1979). Following equation gives the definition of Norde's function;

$$F(V) = \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I(V)}{A^*AT^2}\right) \quad (3)$$

The parameter γ is an integer value exceeding the ideality factor associated with diodes, and it possesses no physical dimensions. The current derived from the I-V characteristic is known as the I(V). The graph of F(V) vs. voltage for the diodes is shown in Figure 3.

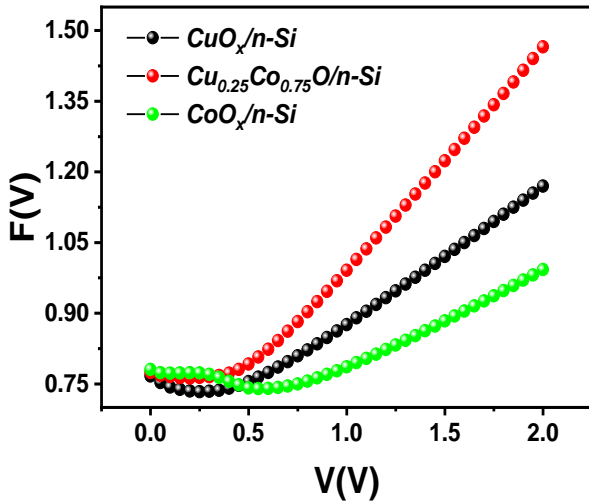


Figure 3. The F(V)-V of $Cu_xCo_{1-x}O/n-Si$ structures under dark condition

Due to the existence of a minimum point in the F(V) curve, the expressions for barrier height and series resistance are as follows:

$$\phi_B = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (4)$$

$$R_s = \frac{kT(\gamma-n)}{qI_0} \quad (5)$$

where V_0 is the corresponding voltage and $F(V_0)$ is the minimal point of $F(V)$. The calculated Φ_B and R_s parameters were tabulated in Table 1. A significant decrease in R_s was observed with the doping of copper to CoO_x . The series resistance in a heterojunction structure is the sum of the resistances of the different layers and interfaces that make up the device. The series resistance of the diode is influenced by several factors, including the SiO_2 of n-Si at the junction, the resistance of the contact wires, the resistance of the semiconductor layers, and the quality of the interface between oxide semiconductor and n-Si (Cifci et al. 2018; Buyuk and Ilican 2020). Consequently, the improvement of any of these parameters or the total diode's ohmic loss, along with doping, are linked to the decrease in R_s .

In order to comprehend the conduction mechanisms, we examine the I-V characteristic of the manufactured diode, which is sketched on a log-log scale as depicted in Figure 4.

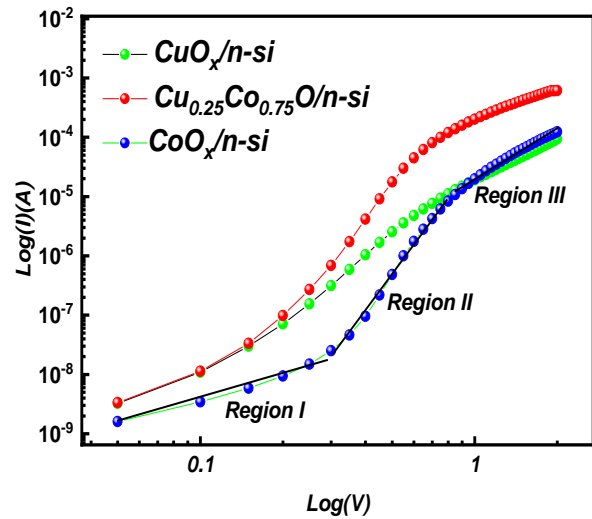


Figure 4. The $\text{Log}(I)\text{-Log}(V)$ of $Cu_xCo_{1-x}O/n-Si$ structures under dark condition

The logarithmic graph reveals a power law pattern in the current ($I \propto V^m$), with various exponent values (m). The charge transfer mechanism is determined by the constant exponent value m . Figure 4 prominently exhibits three well-defined linear voltage domains, delineated by transitional segments, within the double logarithmic representation of the forward bias current-voltage (I-V) characteristics. These segments are characterized by distinct slopes, aligning with different conduction mechanisms. The existence of deep trap states at the p-n junction interface is typically the cause of these various current transport processes in diodes (Ahmed et al. 2019). Figure 5 illustrates the C-V graph of diodes in the frequency range of 10 kHz-1 MHz. The C-V graph clearly shows that the applied voltage and frequency have a substantial impact on the diodes' capacitance value. The presence of interface states leads to a decline in the capacitance value of the diodes as the frequency increases within a specific positive voltage range in the forward bias region (Khusayfan 2016; Cavdar et al. 2016). The interface states of the diodes exhibit an inability to accurately follow the AC signal at elevated applied frequencies. As a result, they do not significantly influence the diode's capacitance, resulting in a reduced capacitance value at higher frequencies (Caglar et al. 2016; Aydin et al. 2016). The depletion region in the diodes has a capacitive effect.

For this purpose, capacitance voltage measurements are made and C-V graphs are drawn. Then, electrical characterization is made using these graphs. The barrier height and carrier concentration of the rectifier contact are calculated with the capacity measured depending on the reverse supply voltage.

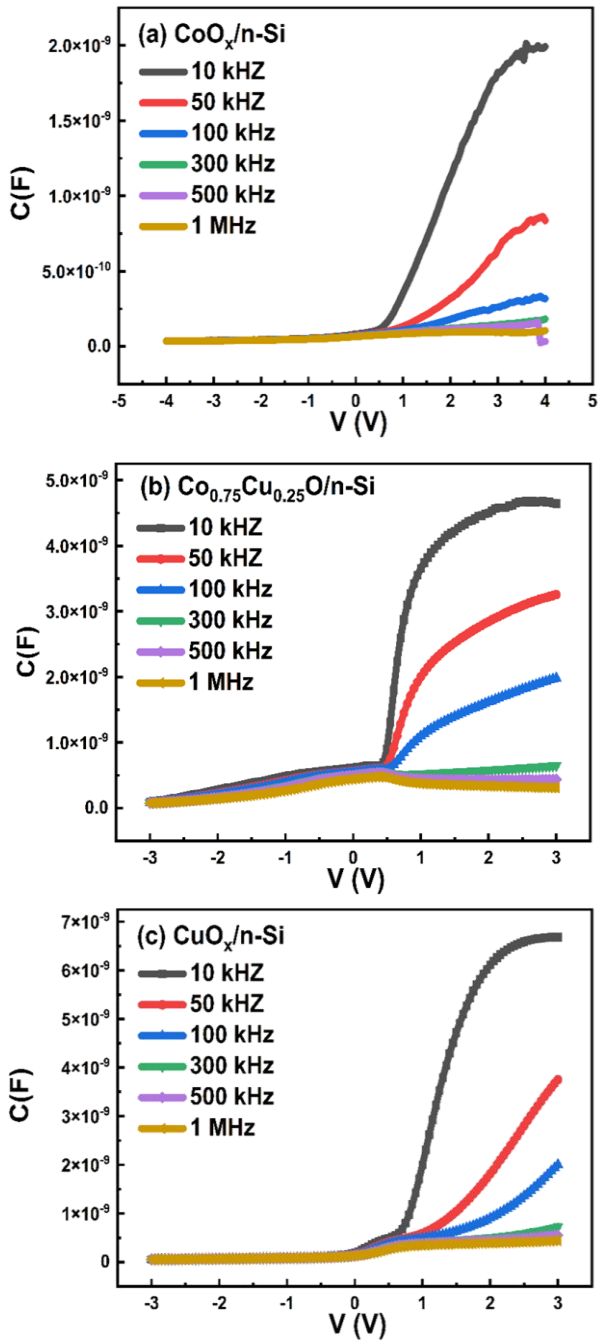


Figure 5. The C-V characteristics of Cu_xCo_{1-x}O/n-Si structures under dark condition

The C⁻²-V graphs of the diodes were plotted by using C-V data and shown in Figure 6. The extrapolation of C⁻² - V curves along the voltage axis serves to ascertain the diffusion potential (V_d). Meanwhile, the gradient of this curve (refer to Table 1) imparts information regarding the doping concentrations on both sides of the structural configuration. The capacitance of the junction region of a heterojunction diode is expressed by the following formula [25];

$$C^2 = \left[\frac{q\epsilon_{S1}\epsilon_{S2}N_A N_D}{2(\epsilon_{S1}N_A + \epsilon_{S2}N_D)} \right] \frac{1}{(V_{bi} - V)} \quad (6)$$

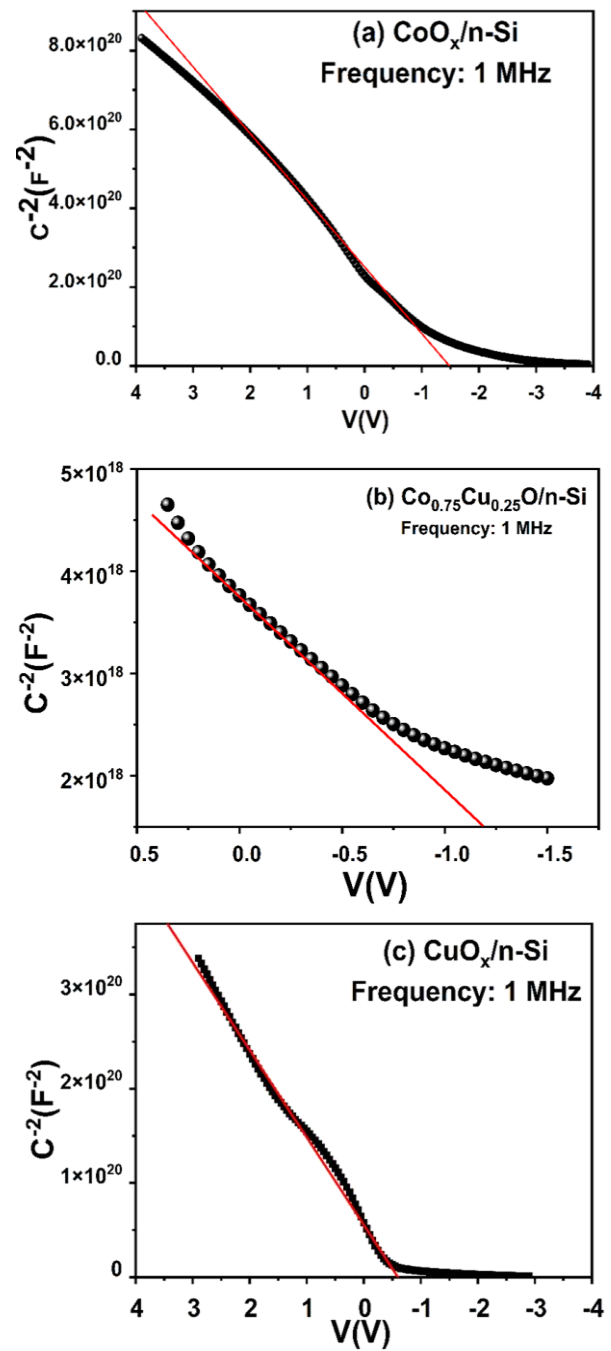


Figure 6. The 1/C²-V characteristics of Cu_xCo_{1-x}O/n-Si structures at 1 MHz

In Equation (6), q refers to the electron charge, ϵ_{S1} and ϵ_{S2} are the dielectric constants, N_A and N_D are the acceptor and donor concentrations of the semiconductors, respectively, and V_{bi} is the built in potential. The Equation 6 can be expressed more simply;

$$\frac{1}{C^2} = \left[\frac{2(V_{bi} - V)}{A^2 q \epsilon_{S1} N_A} \right] \quad (6)$$

In this expression, A is the effective diode area. The electrical parameters derived from the C⁻²-V graph are presented in Table 1. Upon scrutinizing the Φ_B (C-V)

values derived from the C-V data, it becomes evident that they surpass the Φ_B value ascertained from the current-voltage (I-V) data. This discrepancy in barrier heights arises from the intrinsic distinctions between the C-V and I-V methodologies. Furthermore, the dissonance between Φ_B (C-V) and Φ_B (I-V) may be rationalized by the influence of excess capacitance (Mönch 1994; Karataş et al. 2016).

4. Conclusions

The CoOx, Cu-doped CoOx, and CuOx thin films were coated by using the sol gel spin coating method on n-Si substrates. We examined the electrical characteristics of heterojunction structures obtained from these thin films. The findings demonstrate that Cu doping has a major impact on the CoOx/n-Si diode's electrical characteristics. The dark I-V characteristics of all diodes indicate rectification behavior. I-V data was utilized to determine the critical junction parameters, including R_s , RR , n , and Φ_B . The ideality factor values for the configurations of CoOx/n-Si, Cu-doped CoOx/n-Si, and CuOx/n-Si were determined to be 3.19, 1.99, and 2.19 eV, correspondingly. The lowest series resistance was obtained from the $\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Ox/n-Si}$ diode with 2.6 k Ω . Additionally, measurements of the diodes' C-V properties were made between the frequencies of 10 kHz and 1 MHz. The findings show that copper doping has an affirmative effect to regulate the electrical characteristics of CoOx/n-Si diodes.

Declaration of Ethical Standards

This study is obtained from Yusuf YILDIZ's MS.c. Thesis titled "Electrical characterization of cobalt doped copper oxide thin film based structures" dated April 6, 2022. The supervisor of the thesis is Assoc. Prof. Dr. Şerif RÜZGAR.

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Methodology, conceptualization, investigation.

Author-2: Formal analysis, Data curation, Writing – original draft, 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

Batman University Commission of Scientific Research Project under Grant No. BTUBAP-2024-SHMYO-01 provided support for this study

5. References

- Ahmed MA, Coetsee L, Meyer WE, Nel JM ,2019. Influence (Ce and Sm) co-doping ZnO nanorods on the structural, optical and electrical properties of the fabricated Schottky diode using chemical bath deposition. *Journal of Alloys and Compounds* **810**:151929.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151929>
- Asl HZ, Rozati SM ,2020. Spray Deposition of n-type Cobalt-Doped CuO Thin Films: Influence of Cobalt Doping on Structural, Morphological, Electrical, and Optical Properties. *J Electron Mater* **49**:1534–1540.
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07858-4>
- Ay I, Tolunay H ,2007. The influence of ohmic back contacts on the properties of a-Si:H Schottky diodes. *Solid-State Electronics* **51**:381–386.
<https://doi.org/10.1016/j.sse.2006.12.001>
- Aydin R, Şahin B, Bayansal F, 2016. Sıkar Yöntemi ile Üretilen CuO Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özelliklerine İkili Katkılamanın (Zn, Li) Etkisi. *SAUFenBilDer* **20**:3, 481-487
- Bayansal F, Taşköprü T, Şahin B, Çetinkara HA ,2014. Effect of Cobalt Doping on Nanostructured CuO Thin Films. *Metall Mater Trans A* **45**:3670–3674.
<https://doi.org/10.1007/s11661-014-2306-1>
- Behzad H, Ghodsi FE, Peksu E, Karaagac H ,2018. The effect of Cu content on structural, optical and photo-electrical properties of sol-gel derived $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **744**:470–480.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.114>
- Berenguer R, La Rosa-Toro A, Quijada C, Morallón E ,2017. Electrocatalytic oxidation of cyanide on copper-doped cobalt oxide electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental* **207**:286–296.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.078>
- Buyuk GI, Ilican S ,2020. Electrical and photovoltaic properties of p-n heterojunctions obtained using sol gel derived nanostructured ZnO:La films onto p-Si. *Superlattices and Microstructures* **145**:106605.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106605>
- Çaglar Y, Görgün K, Ilican S, et al, 2016. Magnesium-doped zinc oxide nanorod–nanotube semiconductor/p-silicon heterojunction diodes. *Appl Phys A* **122**:733.
<https://doi.org/10.1007/s00339-016-0251-0>
- Casella IG ,2002. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co(II)–tartrate complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **520**:119–125.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00642-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00642-3)
- Çavdar Ş, Tuğluoğlu N, Akgül KB, Koralay H ,2016. Laterally Inhomogeneous Barrier Analysis Using Capacitance–Voltage Characteristics of Identically Fabricated Schottky Diodes. *J Electron Mater* **45**:3908–3913.

- <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4546-x>
- Cifci OS, Bakir M, Meyer JL, Kocyigit A ,2018. Morphological and electrical properties of ATSP/p-Si photodiode. *Materials Science in Semiconductor Processing* **74**:175–182.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.039>
- Dhanabalan K, Ravichandran AT, Ravichandran K, et al ,2017. Effect of Co doped material on the structural, optical and magnetic properties of Cu2O thin films by SILAR technique. *J Mater Sci: Mater Electron* **28**:4431–4439.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6072-2>
- Estrada W, Fantini MCA, de Castro SC, et al ,1993. Radio frequency sputtered cobalt oxide coating: Structural, optical, and electrochemical characterization. *Journal of Applied Physics* **74**:5835–5841.
<https://doi.org/10.1063/1.354203>
- Kamaruddin SA, Chan K-Y, Yow H-K, et al ,2011. Zinc oxide films prepared by sol–gel spin coating technique. *Appl Phys A* **104**:263–268.
<https://doi.org/10.1007/s00339-010-6121-2>
- Karataş Ş, Aydın MG, Özerli H ,2016. Illumination impact on electrical properties of Ag/0.6 wt% nanographene oxide doped poly(vinyl alcohol) nanocomposite/p-Si heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds* **689**:1068–1075.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.083>
- Ke Q, Yi D, Jin Y, et al ,2020. Manganese Doping in Cobalt Oxide Nanorods Promotes Catalytic Dehydrogenation. *ACS Sustainable Chem Eng* **8**:5734–5741.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00842>
- Khusayfan NM ,2016. Electrical and photoresponse properties of Al/graphene oxide doped NiO nanocomposite/p-Si/Al photodiodes. *Journal of Alloys and Compounds* **666**:501–506.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.102>
- Lei P, Wang J, Zhang P, et al ,2021. Growth of a porous NiCoO₂ nanowire network for transparent-to-brownish grey electrochromic smart windows with wide-band optical modulation. *J Mater Chem C* **9**:14378–14387.
<https://doi.org/10.1039/D1TC03805B>
- Li X, Wei J, Li Q, et al ,2018. Nitrogen-Doped Cobalt Oxide Nanostructures Derived from Cobalt–Alanine Complexes for High-Performance Oxygen Evolution Reactions. *Advanced Functional Materials* **28**:1800886.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201800886>
- Liu F, Su H, Jin L, et al ,2017. Facile synthesis of ultrafine cobalt oxide nanoparticles for high-performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science* **505**:796–804.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.058>
- Maduraiveeran G, Sasidharan M, Jin W ,2019. Earth-abundant transition metal and metal oxide nanomaterials: Synthesis and electrochemical applications. *Progress in Materials Science* **106**:100574
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100574>
- Mönch W ,1994. Metal-semiconductor contacts: electronic properties. *Surface Science* **299–300**:928–944
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90707-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90707-2)
- Nam H-J, Sasaki T, Koshizaki N ,2006. Optical CO Gas Sensor Using a Cobalt Oxide Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition under Various Argon Pressures. *J Phys Chem B* **110**:23081–23084.
<https://doi.org/10.1021/jp063484f>
- Namkoong G, Kong J, Samson M, et al ,2013. Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT:PC71BM organic solar cells. *Organic Electronics* **14**:74–79.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.10.025>
- Norde H ,1979. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of Applied Physics* **50**:5052–5053.
<https://doi.org/10.1063/1.325607>
- Pür FZ, Tataroğlu A ,2012. Analysis of the series resistance and interface states of Au/Si₃N₄/n-Si (metal–insulator–semiconductor) Schottky diodes using I–V characteristics in a wide temperature range. *Phys Scr* **86**:035802
<https://doi.org/10.1088/0031-8949/86/03/035802>
- Qiu H-J, Liu L, Mu Y-P, et al ,2015. Designed synthesis of cobalt-oxide-based nanomaterials for superior electrochemical energy storage devices. *Nano Res* **8**:321–339.
<https://doi.org/10.1007/s12274-014-0589-6>
- Rakotonarivo EF, Abouloula CN, Narjis A, et al ,2021. Optimization of the electrodeposition of the pure and cobalt doped copper oxide for solar cells and other applications. *Physica B: Condensed Matter* **609**:412783.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412783>
- Salavati-Niasari M, Khansari A, Davar F ,2009. Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process. *Inorganica Chimica Acta* **362**:4937–4942.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.07.023>
- Shalan AE, Oshikiri T, Narra S, et al ,2016. Cobalt Oxide (CoOx) as an Efficient Hole-Extracting Layer for High-Performance Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**:33592–33600.
<https://doi.org/10.1021/acsmi.6b10803>
- Sharma SK, Singh SP, Kim DY ,2018. Fabrication of the heterojunction diode from Y-doped ZnO thin films on

p-Si substrates by sol-gel method. Solid State Communications **270**:124–129.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2017.12.010>

Shinde VR, Mahadik SB, Gujar TP, Lokhande CD ,2006. Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis. Applied Surface Science **252**:7487–7492.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.004>

Sze SM, Ng KK 2006. Physics of Semiconductor Devices, 3rd edition. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J

Tawfik WZ, Khalifa ZS, Abdel-wahab MSh, Hammad AH (2019) Sputtered cobalt doped CuO nano-structured thin films for photoconductive sensors. J Mater Sci: Mater Electron **30**:1275–1281.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-0395-0>

Valanarasu S, Dhanasekaran V, Karunakaran M, et al ,2014. Role of solution pH on the microstructural properties of spin coated cobalt oxide thin films. J Nanosci Nanotechnol **14**:4286–4291.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8284>

Zhang Q, Wei ZD, Liu C, et al ,2012. Copper-doped cobalt oxide electrodes for oxygen evolution reaction prepared by magnetron sputtering. International Journal of Hydrogen Energy **37**:822–830.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.051>

Study of the Sodiumborohydride Hydrolysis Reaction's Performance via a Kaolin-Supported Co-Cr Bimetallic Catalyst

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 30.11.2023

Kabul/Accepted: 27.06.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Kaolin Destekli Co-Cr Bimetalik Katalizör Yoluyla Sodyum Borhidrür Hidroliz Reaksiyonunun Performansının İncelenmesi

Erhan ONAT¹ , Selma EKİNCİ^{*2} 

¹ Bitlis Eren Üniversitesi, Organize Sanayi Bölgesi Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Bitlis, Türkiye

² Batman Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Batman, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Hydrogen is an attractive source of energy because of its properties, which include superior quality, effectiveness, pureness, dependability, and sustainability. Technologies for producing and storing hydrogen are being developed in parallel with fuel cell development. Chemical storage of hydrogen in a metal hydride containing boron eliminates the problem of hydrogen transportation and storage. Through catalytic reactions, hydrogen stored in solid form in boron hydrides can be recovered. In this study, a novel developed Co-Cr bimetallic catalyst supported by kaolin, a natural mineral, was synthesized to be used for hydrogen production by hydrolysis of sodium boron hydride. The structural characteristics of the produced Co-Cr@Kaolin catalyst were ascertained by EDX, FT-IR, and SEM analyses. Next, the ideal conditions for the hydrolysis reaction of sodium borohydride (NaBH_4) catalyzed by Co-Cr@Kaolin were examined. These included the concentration of the catalyst, the amount of support material (kaolin), the amount of catalyst, and the concentration of NaBH_4 . The optimal hydrolysis conditions were found to be 2.5 % NaOH concentration, 40 mg of catalyst, and 2% NaBH_4 concentration at 303 K. The maximum rate of hydrogen production was determined as $5007 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ under optimal conditions. After conducting hydrolysis operations at different temperatures to elucidate the reaction kinetics, it was found that the catalytic hydrolysis reaction was of the 0th order and that the reaction activation energy was $19.36 \text{ kJ mol}^{-1}$. The hydrogen production rate obtained as a result of the hydrolysis reaction accompanied by a Co-Cr catalyst was determined as $3166 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. It is therefore established that supporting kaolin to Co-Cr catalyst enhances its efficacy.

Keywords: Hydrogen; Kaolin; Sodium borohydride; Co-Cr@Kaolin; Supported Catalyst.

Öz

Hidrojen, üstün kalite, etkinlik, saflık, güvenilirlik ve sürdürülebilirlik gibi özellikleri nedeniyle cazip bir enerji kaynağıdır. Hidrojenin üretilmesi ve depolanmasına yönelik teknolojiler yakıt hücresi gelişimine paralel olarak geliştirilmektedir. Hidrojenin bor içeren bir metal hidrit içerisinde kimyasal olarak depolanması, hidrojenin taşınması ve depolanması sorununu ortadan kaldırır. Katalitik reaksiyonlar yoluyla bor hidritlerde katı halde depolanan hidrojen geri kazanılabilir. Bu çalışmada, sodyum bor hidrürün hidrolizi ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere doğal bir mineral olan kaolin ile desteklenen yeni geliştirilmiş Co-Cr bimetalik katalizörü sentezlendi. Üretilen Co-Cr@Kaolin katalizörünün yapısal özellikleri EDX, FT-IR ve SEM analizleri ile belirlendi. Daha sonra Co-Cr@Kaolin tarafından katalize edilen sodyum borohidrürün (NaBH_4) hidroliz reaksiyonu için ideal koşullar incelendi. Bunlar, katalizörün konsantrasyonunu, destek malzemesinin (kaolin) miktarını, katalizörün miktarını ve NaBH_4 konsantrasyonunu içermektedir. Optimum hidroliz koşullarının 303 K'de, % 2.5 NaOH konsantrasyonu, 40 mg katalizör ve % 2 NaBH_4 konsantrasyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum koşullar altında hidrojenin maksimum üretim hızının $5007 \text{ mL g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon kinetiğini aydınlatmak için farklı sıcaklıklarda hidroliz işlemleri yapıldıktan sonra katalitik hidroliz reaksiyonunun 0. mertebeden olduğu ve reaksiyonun aktivasyon enerjisinin $19.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Co-Cr katalizörü eşliğinde yapılan hidroliz reaksiyonu sonucunda elde edilen hidrojen üretim hızı ise $3166 \text{ mL g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, Co-Cr katalizörünün kaolin ile desteklenmesinin katalizörün etkinliğini artırdığı tespit edilmiştir.

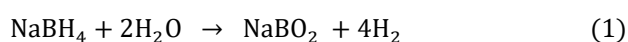
Anahtar Kelimeler: Hidrojen; Kaolin; Sodyum borohidrid; Co-Cr@Kaolin; Destekli katalizör.

1. Introduction

Besides the gradual depletion of fossil fuels, burning them releases pollutants including unburned hydrocarbons, soot, odor, and carbon monoxide (CO), which are hazardous to human health and disturb the natural equilibrium of the environment (İzgi et al. 2017, Tarasova et al. 2022). In light of the concerning patterns of

environmental deterioration and the decrease of fossil fuel reserves, it is crucial to investigate alternatives to fossil fuels in order to promote the sustainable development of human civilization (Abdalla et al. 2018, Chen et al. 1997, Kumar and Das 2023). Scientific research indicates that hydrogen energy, which is becoming more and more popular as a fossil fuel substitute, is a clean and effective energy source. Hydrogen-powered fuel cells are

receiving a lot of attention as possible power sources for high-power applications and portable devices (such as energy generators) (Sartbaeva et al. 2008, Arzac et al. 2011, Koh et al. 2023). Hydrogen can be used as a fuel by means of systems called proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) (Ekinci 2020). In these cells, hydrogen is introduced into the system as a gas to produce electricity (Linden and Reddy 2001). The main argument in favor of using hydrogen as a fuel is the fact that it can be discovered in many different places. Carbon-based materials can be converted into hydrogen using thermochemical processes. Water can be converted into hydrogen using electrolysis, hydrolysis, and other processes. Solar energy can be converted into hydrogen using photoelectrochemical processes (Onat et al. 2024a, Onat et al. 2024b, Izgi et al. 2024). However, there are several drawbacks to using hydrogen as a fuel source (Acar and Dinçer 2019, Tutar and Eren 2011). These include the high expense of hydrogen fuel technology as well as the storage and gaseous hydrogen transportation. The chemical formation of hydrogen in boron compounds provides practically a whole solution to the transit and storage problem. (Sahiner and Demirci 2017, Lang et al. 2020). Its cost is significantly decreased by synthesizing the catalyst with loading-supported material. One of the most significant chemical hydrides is sodium borohydride (NaBH₄) due to its large (10.6 wt %) storage of hydrogen capability. Moreover, to have a high hydrogen storage capability, sodium borohydride also has a high hydrogen yield due to the hydrolysis that occurs when the hydrogen in its structure is separated from the water (Su et al. 2012, Demirci et al. 2010, Wee et al. 2006). Thermolysis or hydrolysis are two methods for dehydrogenating hydrogen contained in sodium borohydride (Sing 2022).



The catalyst can modify the reaction rate specified in Equation 1. This situation offers considerable advantages for employing hydrogen as a form of energy carrier by eliminating transit and storage problems (Özkar and Zahmakiran 2005). NaBH₄ undergoes an exothermic, spontaneous reaction known as self-hydrolysis. However, at ambient conditions, only 7-8 % of sodium borohydride produces hydrogen through self-hydrolysis. This value is insufficient for any fuel cell application. Consequently, the hydrolysis reaction can be accelerated by using metal or acid catalysts, particularly for sodium borohydride (Boran et al. 2013, Bai et al. 2006, Huang et al. 2021, Retnamma et al. 2011). Thus, a continuous hydrolysis reaction is possible at low temperature and pressure in the presence of metal catalysts (Kojima et al. 2011). In an alkaline solution, sodium borohydride does not burn. It also has various benefits, such as recycling byproducts. When a catalyst is used to hydrolyze NaBH₄, hydrogen is released

spontaneously into the water (Su et al. 2012, Şahin et al. 2014a). In addition to releasing hydrogen from its structure, sodium borohydride also enables the recovery of hydrogen from the water structure, as shown in Equation 1. Thus, it becomes even more crucial to use it as a source of hydrogen (Tomasso et al. 2020).

Equation 1 can be used to generalize the hydrogen production from metal hydrides. The fact that this reaction is catalyst-controlled demonstrates how crucial the catalyst is for producing hydrogen (Strmcnik et al. 2016). Usually, valuable metals like Rh, Ru, Pd, and Pt are utilized as catalysts. Because these metals are expensive, metal combinations incorporating Co, Cu, Ni, and Mn are used instead, with increasing efficiency. Supported catalyst synthesis is another crucial technique for creating catalysts (Vesborg et al. 2015, Birry and Lasia 2004, Chen et al. 2013, Vračar and Conway 1990, Durst et al. 2014, Han et al. 2015, Kibsgaard and Jaramillo 2014, Huynh et al. 2013, Fernandes et al. 2009).

One common clay mineral, kaolin, is a significant non-metallic mineral source. After going through procedures including purifying and wroughting, kaolin is ground up and utilized to make pigment items and additives (Hubadillah et al. 2018, He et al. 2023). Kaolin is used widely in cement, ceramics, thermal energy storage materials, and other industrial areas due to its features of stable physical and chemical qualities, superior electrical isolation, high whiteness, a large area of a specific surface, high void proportion, and superior surface activation (Xie et al. 2019, Huang et al. 2017, Li et al. 2019).

This work demonstrates the synthesis of a novel material (Co-Cr@kaolin) that catalyzes the reaction of sodium borohydride hydrolysis. Following an identification of the Co-Cr@Kaolin catalyst's structure using EDX, FT-IR, and SEM investigations, the ideal conditions (kaolin amount, concentration of NaOH solution, catalyst amount, and concentration of NaBH₄) for the hydrolysis reaction were investigated. This work aims to produce an effective and dynamic catalyst with an affordable method for hydrogen production.

2. Materials and Method

2.1 Materials

Catalyst synthesis was carried out using an oven, burette, nitrogen tube, vacuum filtering device, and digital precision scale. For hydrolysis, a water bath, a gas measurement instrument, a stopwatch, and a digital precision scale were utilized.

2.2 Synthesis of Co-Cr catalyst

A chemical reduction technique was used to produce the Co-Cr catalyst according to the reference article (Fernandes et al. 2009). CoCl₂ and Cr(NO₃)₃ were

dissolved in water, and NaBH_4 was added as a reductant while the mixture was stirred quickly. The reduction of the Co and Cr cations into metal required an excessive number of borohydrides. After filtering and carefully washing with distilled water and ethanol, the black powder reaction result was dried at 323 K with a steady flow of N_2 . The $[\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Co})]$ molar ratio of the final Co-Cr catalyst powder could be changed by varying the molar concentration of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ in the aqueous solution.

2.3 Synthesis of Co-Cr@Kaolin catalyst

The impregnation method was utilized to support the Co-Cr catalyst with kaolin. The synthesis technique involved weighing and mixing the indicated amounts of Co-Cr catalyst for each experiment in a magnetic stirrer at 500 rpm for 30 minutes. Next, kaolin was added at a varied rate (70 %, 80 %, 90 %, and 95 %) in each trial. It was mixed once more for 20 hours at 500 rpm. Following that, it was reduced with sodium borohydride in the prescribed amounts. After the reduction, the catalyst was collected and vacuum-filtered before being dried for six hours at 60°C while surrounded by nitrogen. The catalyst, which was seen to be fully dry, was ground up and used to catalyze hydrolysis reactions of sodium borohydride.

2.4 Hydrolysis experiments

Experiments on hydrolysis were conducted in a jacketed tube with a magnetic stirrer at a speed of 600 rpm, at a temperature of 30 °C. Furthermore, a circulating water bath was employed to regulate the temperature since the system's temperature needed to be maintained consistently. An aqueous NaBH_4 solution was added to the reactor first, and then the catalyst was added. The produced hydrogen amount was then measured with a gas burette. The results were evaluated by drawing graphs for each experiment. Figure 1 shows an experimental working system of the hydrolysis reaction.

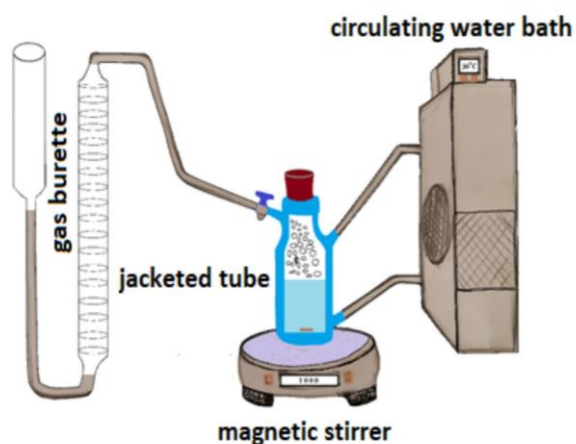


Figure 1. Hydrolysis reaction system

3. Results and Discussion

3.1 Catalyst characterization

Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and Energy dispersion X-ray spectrometry (EDX) were used to characterize catalysts. SEM images of kaolin, Co-Cr catalysts, and Co-Cr@Kaolin catalysts are displayed in Figure 2.

The SEM picture of kaolin in Figure 2a demonstrates that it has a well-crystallized structure made up of hexagonal particles with varying thicknesses and diameters. According to the Co-Cr catalyst's morphology (Fig. 2(b)), the particles are spherical and small in size. Using NaBH_4 as a reducing agent during the catalyst manufacturing results in the fast reduction of Co ions, which prevents the creation of pertinent growth of particles. The Co-Cr@Kaolin catalyst has improved interparticle spacing without aggregation, which raises the catalyst's surface area that is actively catalyzing (Figure 2 (c)).

Identifying the compatibility of the catalyst content with the synthesized values is one of the crucial aspects of catalyst characterization. The catalyst for the Co-Cr system had 96 % Co and 4 % Cr. Figure 3(b) illustrates how these values are maintained in the catalyst content. The Co-Cr catalyst's EDX examination revealed the presence of Co and Cr metals (Figure 3 b). The Al and Si components in the kaolin's structure, which are visible in Figures 3(b) and 3(c), respectively, demonstrate that the kaolin binds to the catalyst (Bektaş et al. 2023, Onat and Ekinci, 2024).

The catalysts' FT-IR spectrum analysis results are displayed in Figure 4. The low-frequency portion of the FT-IR spectrum of Co-Cr reveals the cobalt ion-coordinated librational vibrations of molecules (Netskina et al. 2020). A potential metal-oxygen interaction is thought to be the cause of the band at 630 cm^{-1} (Nakamoto, 1963). While examining a Co(II) combination with pullulan, Miti et al. also discovered these bands (Sotiles et al. 2019). The peak at 1200 cm^{-1} is ascribed to vibrations of chromyl ($\text{Cr}=\text{O}$) (Weckhuysen et al. 1996, Trivedi et al. 2015). Cobalt (Co) and chromium (Cr) bands become increasingly prominent in the kaolin-supported catalyst structure, and the absorption bands of kaolin align with the stretching frequencies of OH groups between 3500 and 3750 cm^{-1} .

The peaks belonging to the Si-O, Al-OH, Si-O-Al, and Mg-Al-OH groups, in the structure of kaolin are seen at 1009, 912, 754, and 636 cm^{-1} , respectively, in the Co-Cr@kaolin spectrum (Tironia et al. 2012, Onat 2024). The SEM image in Figure 2 c is supported by this circumstance. Kaolin-supported catalyst surfaces crystallized more successfully and revealed themselves more clearly.

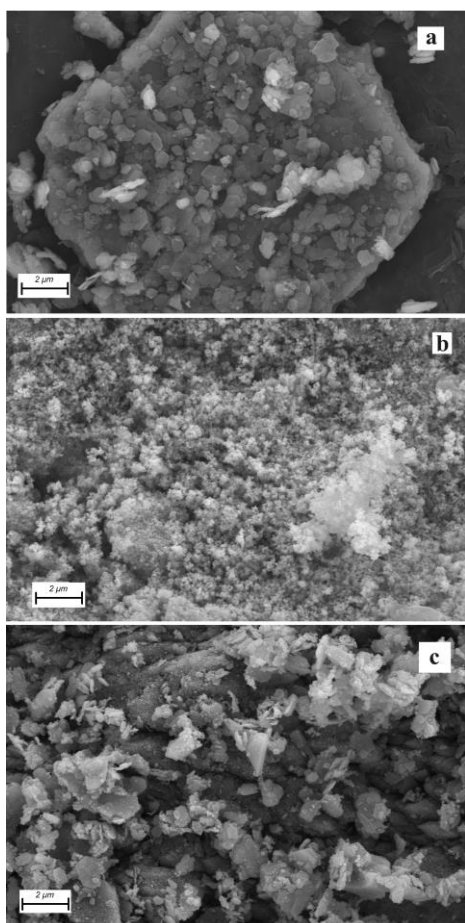


Figure 2. SEM images of a) kaolin b)Co-Cr catalyst c)Co-Cr@Kaolin catalyst.

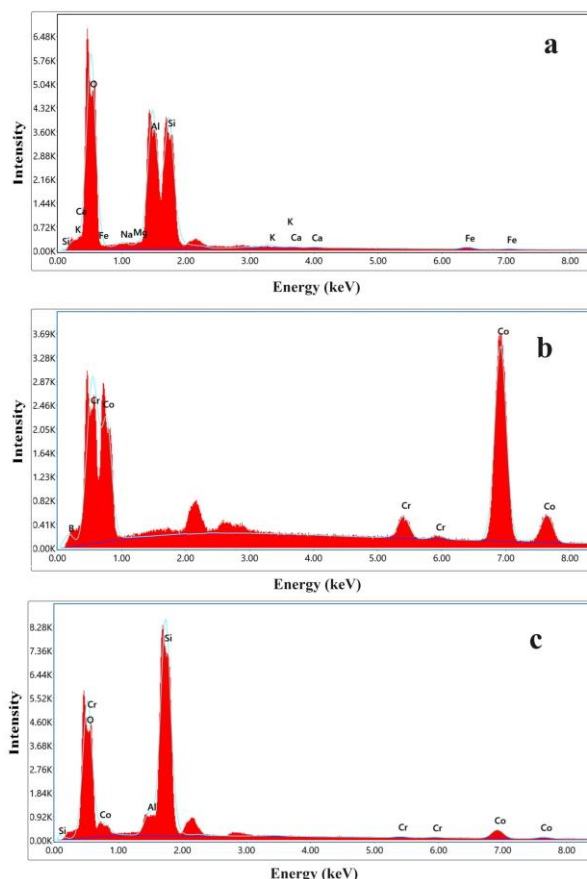


Figure 3. EDX analysis of a)Kaolin b)Co-Cr catalyst c)Co-Cr@Kaolin catalyst.

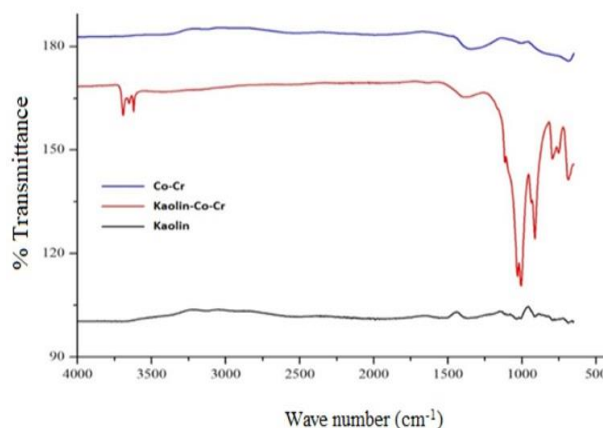


Figure 4. FT-IR analysis of Kaolin, Co-Cr catalyst, and Co-Cr@Kaolin catalyst.

3.2. Effect of kaolin ratio

The efficiency of the pure catalyst (Co-Cr) and the kaolin-supported Co-Cr catalyst (Co-Cr@Kaolin) were compared. $3166 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ was found to be the rate at which hydrogen is produced when a Co-Cr catalyst is present. Figure 5 displays data on hydrogen production during hydrolysis based on different kaolin ratios. Figure 5 illustrates that the maximum rate of production of hydrogen quantity was achieved when 90% kaolin was used. The rate at which hydrogen is produced in the presence of 90% kaolin was determined to be $4084 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The following investigations were carried out using 90% kaolin, which was found to be the best value.

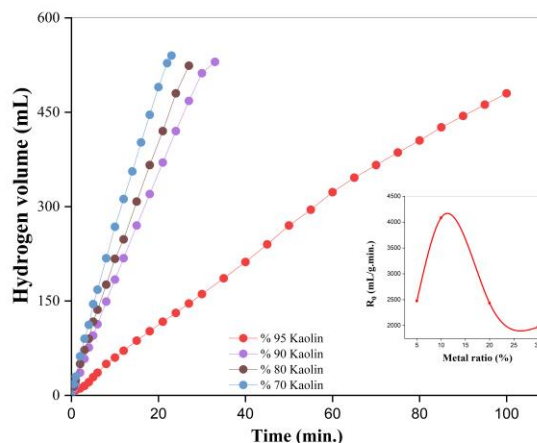


Figure 5. Hydrogen production rate as a function of kaolin ratio (50 mg catalyst, 30 °C, 5% NaOH, 2% NaBH₄).

3.3. Effect of NaOH ratio

NaOH concentration has a big impact on the process because the reaction of NaBH₄ hydrolysis can be suppressed without a catalyst by altering the pH of the reaction solution. In this study, four different starting NaOH solution concentrations (1%, 2.5%, 5%, and 7.5%) were used to quantify the volume of hydrogen produced by NaBH₄ hydrolysis. Figure 6 depicts the graph

showcasing these research findings. The greatest rate of generating hydrogen was found at a 2.5% concentration of NaOH, as illustrated in Figure 6. At this NaOH concentration, the rate of hydrogen production was calculated to be $5007 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. While the catalytic activity of the catalyst increased up to 2.5% NaOH concentration, after this concentration value, the catalyst's efficiency decreased with increasing NaOH concentration (Onat 2024, Izgi et al. 2019).

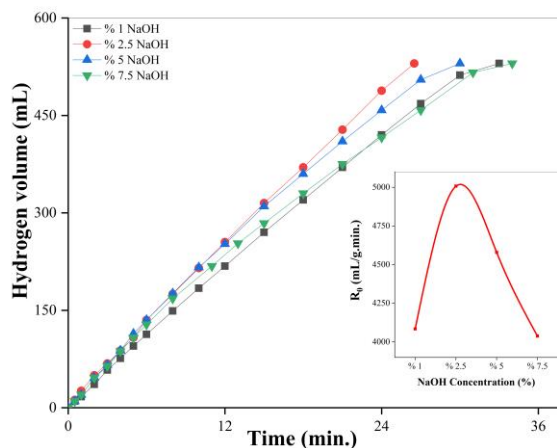


Figure 6. Hydrogen production rate as a function of mass percent of NaOH (50 mg catalyst, 30 °C, 2% NaBH₄).

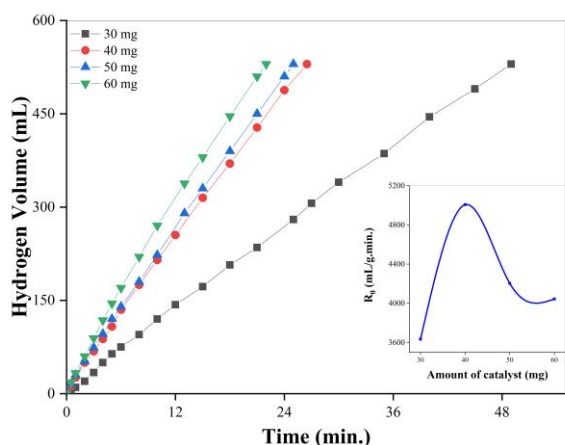


Figure 7. Hydrogen production rate as a function of catalyst amount (30 °C, 2.5% NaOH, 2% NaBH₄).

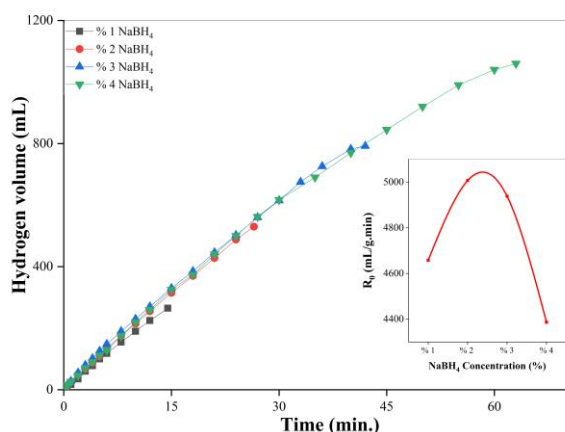


Figure 8. Hydrogen production volume as a function of NaBH₄ concentration (40 mg catalyst, 30 °C, 2.5% NaOH).

3.4. Effect of catalyst amount

To investigate the impact of catalyst amount on the rate of hydrogen production, experiments were conducted. Figure 7 shows the graph illustrating this impact. Even though the rate of hydrogen production increased when the catalyst dose was increased, the greatest rate of hydrogen generation was reached when 40 mg of catalyst was used. This demonstrates that using 40 mg of catalyst maintains the catalyst's surface area in contact with the substrate (Tian 2010, Onat and Izgi 2021).

3.5. Effect of Concentration of Sodium Borohydride

Several tests with constant catalyst and NaOH concentrations were conducted to determine the effects of varying NaBH₄ concentrations (1%, 2%, 3%, and 4% by mass) on the rate of hydrogen production. The effect of different NaBH₄ concentrations on the rate of hydrogen production is shown in Figure 8. As can be observed in Figure 8, the maximum rate of hydrogen generation was achieved when 2% by mass of NaBH₄ was used (Izgi et al. 2023). At this NaBH₄ concentration, the rate of hydrogen production was calculated to be $5007 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

3.6. Effect of reaction temperature

Catalytic hydrolysis reactions of NaBH₄ with Co-Cr@Kaolin catalyst were conducted at 30, 40, 50, and 60 °C temperatures to examine the impact of temperature on the sodiumborohydride hydrolysis. Figure 9 depicts the hydrogen production rate as a function of time and various reaction temperatures. The Active Collision theory can be used to explain this circumstance. In other words, when the temperature rises, more interaction occurs between the particles (Patel and Miotello 2015). At 30 °C, the rate of hydrogen production is $5007 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. However, at 60 °C, the rate rises to $30325 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. This implies that when the temperature rises, the rate of reaction increases rapidly (Zhang et al. 2020).

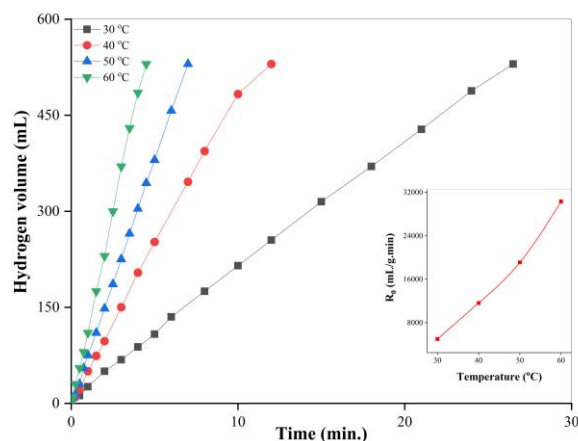


Figure 9. Hydrogen production rate as a function of temperature (40 mg cat., 2.5% NaOH, 2% NaBH₄).

3.7. Reaction Kinetics

Table 1 lists the kinetic values that were calculated using information on hydrogen production from hydrolysis experiments conducted at different temperatures. As a result, it has been proven that the reaction is of the 0th order, meaning that the catalyst affects the reaction's efficiency.

Table 1. Temperature-dependent kinetic data of NaBH₄ hydrolysis catalyzed by Co-Cr@Kaolin catalyst.

Temperature (°C)	Reac. Rate degree	Reac. Cons. (k)	HGR (mLg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
30	0. degree	0.019	5007	0.9992
40	0. degree	0.0427	11641	0.9939
50	0. degree	0.0638	19112	0.9998
60	0. degree	0.1052	30325	0.9985

In order to determine the reaction kinetics, the data of hydrogen production rates measured at different temperatures were evaluated in the Arrhenius equation (Equation 2).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Here;

R is the universal gas constant (8.314 kJ K⁻¹mol⁻¹), k is the rate constant (min⁻¹), A is a constant known as the Arrhenius factor, and T is the absolute temperature (K). According to the Arrhenius equation, the plot of ln k versus 1/T was drawn (Figure 10). The activation energy (E_a) of the reaction was calculated from the slope of this graph as 19.36 kJ mol⁻¹ (Şahin et al. 2014b, Onat et al. 2021).

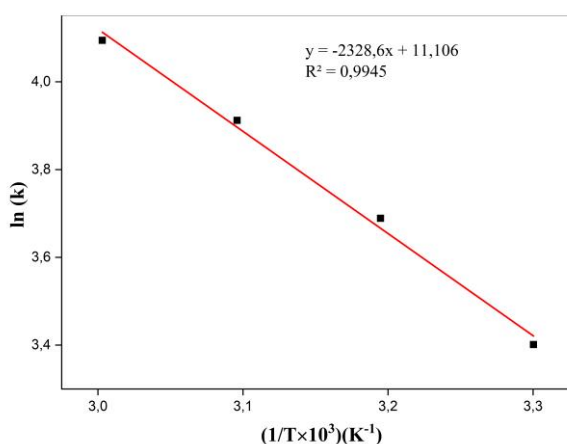


Figure 10. Arrhenius equation graph of hydrolysis reaction in the presence of Co-Cr@Kaolin catalyst.

4. Conclusion

This work investigated the catalytic activity of Co-Cr@kaolin in the hydrolysis of NaBH₄ to produce hydrogen. The ideal conditions for the maximum rate of hydrogen production were determined to be 40 mg of

catalyst, 2,5% NaOH, and 2% NaBH₄ by mass. With the Co-Cr@kaolin catalyst and the pure (Co-Cr) catalyst, the rates of hydrogen production via hydrolysis under these circumstances were found to be 5007 mL g⁻¹ min⁻¹ and 3166 mL g⁻¹ min⁻¹, respectively. Thus, adding kaolin to the pure catalyst enhanced its efficiency. A temperature-dependent increase in the rate of hydrogen generation was observed. Hydrogen production rates at 30 °C, 40 °C, 50 °C, and 60 °C were determined as 5007, 11641, 19112, and 30325 mL g⁻¹ min⁻¹, respectively. Investigations on characterization showed that kaolin improved the catalyst's effective surface without changing the catalyst's composition. Moreover, the Co-Cr@kaolin catalyst catalyzed the process at a low activation energy and produced a high amount of hydrogen.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conception, research, experimental analysis and reporting.

Author-2: Research, characterization, methodology and report.

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

- Abdalla M, Abdalla, Shahzad Hossain, Ozzan B. Nisfindy, Atia T. Azad, Mohamed Dawood, and Abul K. Azad. 2018. "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A Review." *Energy Conversion and Management* **165**:602-627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>
- Acar, Canan, and İbrahim Dinçer. 2019. "Review and evaluation of hydrogen production options for better environment." *Journal of Cleaner Production* **218**:835-849. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.046>
- Arzac, G. M, A. Fernández, A. Justo, B. Sarmiento, M. A, Jiménez, and M. M. Jiménez. 2011. "Optimized hydrogen generation in a semicontinuous sodium borohydride hydrolysis reactor for a 60 W-scale fuel cell stack." *Journal of Power Sources* **196**:4388-4395. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.073>
- Bai, Ying, Chuan Wu, Feng Wu, and Baolian Yi. 2006. "Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution." *Materials Matters* **60**:2236-2239. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.119>
- Bektaş, Hatice, Erhan Onat, Ömer Şahin, Sevilay Demirci, Orhan Baytar, and M. Sait İzgi. 2023. "Aktif karbon destekli ucuz ve kullanışlı katalizörün amonyak bor

- hidrolizinde incelenmesi." *Journal of Boron* **8(2)**:59-65.
<https://doi.org/10.30728/boron.1179156>
- Birry, L, and A. Lasia. 2004. "Studies of the hydrogen evolution reaction on raney nickel- molybdenum electrodes." *Journal of Applied Electrochemistry* **34**: 735–749.
<http://dx.doi.org/10.1023/B:JACH.0000031161.26544.6a>
- Boran, Asli, Serdar Erkan, Saim Ozkar, and İnci Eroglu. 2013. "Kinetics of hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride on Pt/C catalyst in a flow reactor." *International Journal of Energy Research* **37**:443-448.
<https://doi.org/10.1002/er.3007>
- Chen, Chen, Binxu Lan, Kang Liu, Hongbo Wang, Xu Guan, Shijie Dong, and Ping Luo. 1997. "A novel aluminum/bismuth subcarbonate/salt composite for hydrogen generation from tap water." *Journal of Alloys and Compounds* **46**: 695-701.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151733>
- Chen, W. F, C. H. Wang, K. Sasaki, N. Marinkovic, W. Xu, J. T. Muckerman, Y. Zhub and R. R. Adzic. 2013. "Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production." *Energy & Environmental Science* **6**:943-951.
<https://doi.org/10.1039/C2EE23891H>
- Demirci, Ümit, O. Akdim, J. Andrieux, J. Hannauer, R. Chamoun, and P. Miele. 2010. "Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell." *Fuel Cells From Fundamentals to Systems* **10**:335-350.
<https://doi.org/10.1002/face.200800171>
- Durst, Julien, Christoph Simon, Frédéric Hasché and Hubert A. Gasteiger. 2014. "Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on carbon supported Pt, Ir, Rh, and Pd electrocatalysts in acidic media." *Journal of The Electrochemical Society* **162**:190-203.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0981501jes>
- Ekinci, Arzu, 2020. "Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co–La–Mo–B catalyst for PEM fuel cells." *Kinetics and Catalysis* **61**: 589-594.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0023158420040047>
- Fernandes R, N. Patel, and A. Miotello. 2009. "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co–B amorphous catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* **92**:68-74.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.019>
- Han, Ali, Song Jin, Huanlin Chen, Hengxing Ji, Zijun Sun, and Pingwu Du. 2015. "A robust hydrogen evolution catalyst based on crystalline nickel phosphide nanoflakes on three-dimensional graphene/nickel foam: high performance for electrocatalytic hydrogen production from pH 0–14." *Journal of Materials Chemistry A* **3**:1941-1946.
<https://doi.org/10.1039/C4TA06071G>
- He, Jinfeng, Xin Zhang, Qiang Bai, Shibo Huang, Hao Chen, Chengjing Guo, Lingtao Zhu, and Bin Yang. 2023. "Surface modification to enhance the decarbonization performance of coal-series kaolin by triboelectric separation." *Applied Clay Science* **235**:106857.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106857>
- Huang, Teng, Shaomin Lei, Yuanyuan Liu, Mengjiao Ji, and Yanming Fan. 2017. "Beneficiation and influencing factors of coal-series kaolin for the reduction of COD." *Applied Clay Science* **138**:4-39.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.032>
- Huang, Wenkai, Fuhua Xu, and Xiang Liu. 2021. "Superior hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis catalyzed by the bimetallic Co–Ru/C nanocomposite." *International Journal of Hydrogen Energy* **46**: 25376-25384.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.083>
- Hubadillah, Siti Khadijah, M. H. D. Othman, Takeshi Matsuura, A. F. Ismail, M. A. Rahman, Zawati Harun, Juhana Jaafar, and Mikihiro Nomura. 2018. "Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review." *Ceramics International* **44**: 4538-4560.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.215>
- Huynh, Keith, Krizia Napolitano, Ruiyao Wang, Philip G. Jessop, and Boyd R. Davis. 2013. "Indirect hydrolysis of sodium borohydride: Isolation and crystallographic characterization of methanolysis and hydrolysis by-products." *International Journal of Hydrogen Energy* **38**: 5775-5782.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.011>
- İzgi, M.Sait, Orhan Baytar, Ömer Şahin, and Sabit Horoz. 2019. "Studies on catalytic behavior of Co–Cr–B/Al₂O₃ in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄." *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **14**: 1005-1012.
- İzgi, M. Sait, Ömer Şahin, Erhan Onat, and Cafer Saka. 2020. "Epoxy-activated acrylic particulate polymer-supported Co–Fe–Ru–B catalyst to produce H₂ from hydrolysis of NH₃BH₃." *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**:22638-22648.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.048>
- İzgi, M. Sait, Erhan Onat, Hilal Çelik Kazici, and Ömer Şahin. 2023. "Hydrogen production through the cooperation of a catalyst synthesized in ethanol medium and the effect of the plasma." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **45**: 8271-8284.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1677814>
- İzgi, M. Sait, Erhan Onat, Ömer Şahin, and Cafer Saka. 2024. "Green and active hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane by using caffeine carbon quantum dot-supported ruthenium catalyst in methanol solvent by hydrothermal treatment." *International Journal of Hydrogen Energy* **51**: 180-192.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.119>

- İzgi, M. Sait, Ömer Şahin, Erhan Onat, and Sabit Horoz. 2017. "Effect of Co-B catalyst synthesized in methanol on the hydrolysis of sodium borohydride." *Iğdır University Journal of Science and Technology* **7**: 151-160.
- Kibsgaard, Jakob, and Thomas F. Jaramillo. 2014. "Molybdenum phosphosulfide: An active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction." *Angewandte Chemie* **53**:14433-14437. <https://doi.org/10.1002/anie.201408222>
- Koh, Jae Seon, Do Hoon Kim, Se Hyeok Lee, and Min Soo Kim. 2023. "Hydrogen generation system for fuel cells based on high pressure hydrolysis of solid-state sodium borohydride." *Energy Conversion and Management* **281**: 116850. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116850>
- Kojima, Yoshitsugu, Ken-ichirou Suzuki, Kazuhiro Fukumoto, Megumi Sasaki, Toshio Yamamoto, Yasuaki Kawai, and Hiroaki Hayashi. 2011. "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide." *International Journal of Hydrogen Energy* **27**: 1029-1034. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00014-9)
- Kumar Mamleshwar, and Taraknath Das. 2023. "Hydrogen generation from metal chloride doped sodium-borohydride by thermolysis at low temperature: The effect of material preparation methods." *Journal of Alloys and Compounds* **944**:169173. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169173>
- Lang, Chengguang, Yi Jia, and Xiangdong Yao. 2020. "Recent advances in liquid-phase chemical hydrogen storage." *Energy Storage Materials* **26**:290-312. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.01.010>
- Li, Xiaobin, Hong-yang Wang, Qiu-sheng Zhou, Tian-gui Qi, Gui-hua Liu, Zhi-hong Peng, Yi-lin Wang. 2019. "Efficient separation of alumina and silica in reduction-roasted kaolin by alkali leaching." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **29**: 416-423. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)64951-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)64951-4)
- Linden D., and Reddy, T.B., 2001. Handbook of Batteries and Fuel Cells, Kiehne H.A. (editor), Marcel Dekker Incorporation, 226-229.
- Mitić, Žarko, Goran M. Nikolić, Milorad Cakić, Goran S. Nikolić, Slavoljub Živanović, Sanja Mitić, and Stevo Najman, 2018. "Synthesis, spectroscopic and structural characterization of Co(II)-pullulan complexes by UV-Vis, ATR-FTIR, MALDI-TOF/TOF MS and XRD." *Carbohydrate Polymers* **200**: 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.032>
- Nakamoto, Kazuo. 1963. Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons.
- Netskina, Olga V, Alena A. Pochtar, Oxana V. Komova, and Valentina I. Simagina. 2020. "Solid-State NaBH₄ composites as hydrogen generation material: Effect of thermal treatment of a catalyst precursor on the hydrogen generation rate." *Catalysts* **10**: 201-213. <http://dx.doi.org/10.3390/catal10020201>
- Onat, Erhan, 2024. "Synthesis of a cobalt catalyst supported by graphene oxide modified perlite and its application on the hydrolysis of sodium borohydride." *Synthetic Metals* **306**: 117621. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2024.117621>
- Onat, Erhan, Sabri Cevik, Ömer Şahin, Sabit Horoz, and M. Sait İzgi. 2021. "Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@MOF." *Journal of the Australian Ceramic Society* **57**:1389-1395. <http://dx.doi.org/10.1007/s41779-021-00643-9>
- Onat, Erhan, and Selma Ekinci. 2024. "A new material fabricated by the combination of natural mineral perlite and graphene oxide: Synthesis, characterization, and methylene blue removal." *Diamond and Related Materials* **143**:110848. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110848>
- Onat, Erhan, and M. Sait İzgi, 2021. "Hydrogen generation by hydrolysis of ammonia borohydride using the Nano-Bimetallic catalyst." *International Journal of Chemistry and Technology* **5(1)**: 1-5. <http://dx.doi.org/10.32571/ijct.785497>
- Onat, Erhan, M. Sait İzgi, Ömer Şahin, and Cafer Saka. 2024a. "Nickel/nickel oxide nanocomposite particles dispersed on carbon quantum dot from caffeine for hydrogen release by sodium borohydride hydrolysis: Performance and mechanism." *Diamond and Related Materials* **141**:110704. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110704>
- Onat, Erhan, M. Sait İzgi, Ömer Şahin, and Cafer Saka. 2024b. "Highly active hydrogen production from hydrolysis of potassium borohydride by caffeine carbon quantum dot-supported cobalt catalyst in ethanol solvent by hydrothermal treatment." *International Journal of Hydrogen Energy* **51**: 362-375. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.176>
- Özkar, Saim, and Mehmet Zahmakıran. 2005. "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst." *Journal of Alloys and Compounds* **404-406**: 728-731. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.084>
- Patel Nainesh, and Antonio Miotello. 2015. "Progress in Co-B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals." *International Journal of Hydrogen Energy* **40(3)**: 1429-1464. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.052>

- Retnamma, Rajasree, Augusto Q. Novais, and C.M. Rangel. 2011. "Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review." *International Journal of Hydrogen Energy* **36(16)**: 9772-9790.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.223>
- Sartbaeva, Asel, Vladimir L. Kuznetsov, Stephen Wells, and Peter Edwards. 2008. "Hydrogen nexus in a sustainable energy future." *Energy & Environmental Science* **1**: 79-85.
<http://dx.doi.org/10.1039/b810104n>
- Sing, Rasmeeet. 2022. "Reversible chemical hydrogen storage in borohydrides via thermolysis and hydrolysis: recent advances, challenges, and perspectives." *International Journal of Hydrogen Energy* **47**:26549-26573.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.022>
- Strmcnik, Dusan, , Pietro Papa Lopes, Bostjan Genorio, Vojislav R. Stamenkovic, and Nenad M. Markovic. 2016. "Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials." *Nano Energy* **29**: 29-36.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.017>
- Sotiles, Anne Raquel, Fernando Massarotti, J. C.O. Pires, M. E. F. Ciceri, and C.R.B. Parabocz, 2019. "Cobalt complexes: Introduction and spectra analysis." *Orbital - The Electronic Journal of Chemistry* **11**: 349-354.
<http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v11i6.1242>
- Su, Chia Chi, Ming Chun Lu, Shu Ling Wang, and Yao-Hui Huang. 2012. "Ruthenium immobilized on Al₂O₃ pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride." *RSC Advances* **2**: 2073-2079.
<https://doi.org/10.1039/c2ra01233b>
- Şahin, Ömer, Orhan Baytar, Fevzi Hansu, and Cafer Saka. 2014a. "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with Ni (0) catalyst in dielectric barrier discharge method. Energy Sources, Part A: Recovery." *Utilization, and Environmental Effects* **36(17)**: 1886-1894.
<http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2011.555442>
- Şahin, Ömer, Fevzi Hansu, Cafer Saka, and Orhan Baytar. 2014b. "Hydrogen generation from NaBH₄ solution with the high-performance Co (0) catalyst using a cold plasma method. Energy Sources, Part A: Recovery." *Utilization, and Environmental Effects* **36(14)**:1578-1587.
<http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2011.555443>
- Şahiner, Nurettin, and Şahin Demirci. 2017. "Natural microgranular cellulose as alternative catalyst to metal nanoparticles for H₂ production from NaBH₄ methanolysis." *Applied Catalysis B: Environmental* **202**: 199-206.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.028>
- Tarasova, Nataliia, Anzhelika Bedarkova, Irina Animitsa, Ekaterina Abakumova, Ksenia Belova, and Hala Kreimesh. 2022. "Novel high conductive ceramic materials based on two-layer perovskite BaLa₂In₂O₇." *International Journal of Hydrogen Energy* **47**:17285-17312.
<https://doi.org/10.3390/ijms232112813>
- Tian, Hongjing, Qingjie Guo, and Dongyan Xu, D. 2010. "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst." *Journal of Power Sources* **195**: 2136-2141.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.006>
- Tironia, Alejandra, M. A. Trezzaa, E. F. Irassara, and A. N. Scian. 2012. "Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity." *Procedia Material Science* **1**: 343-350.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>
- Trivedi, Mahendra Kumar, R. M. R. Tallapragada, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, O. Latiyal, and S. Jana. 2015. "Characterization of physical, thermal and structural properties of chromium (VI) oxide powder: Impact of biofield treatment." *Powder Metallurgy & Mining* **4**: 1000128.
<http://dx.doi.org/10.4172/2168-9806.1000128>
- Tomasso, Camille Jubert, Anne L. Pham, Tracy M. Mattox, and Jeffrey J. Urban. 2020. "Using additives to control the decomposition temperature of sodium borohydride." *Journal of Energy and Power Technology* **2**: 009.
<http://dx.doi.org/10.21926/jept.2002009>
- Tutar, Filiz, and Mehmet Eren. 2011. "Energy of the future: Hydrogen economy and Turkey." *International Journal of Economic and Administrative Studies* **6**:1-26.
<https://doi.org/10.18092/ijeas.38647>
- Weckhuysen, Bert M, Israel E. Wachs, and Robert A. Schoonheydt. 1996. "Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides." *Chemical Reviews* **96**: 3327-3339.
<https://doi.org/10.1021/cr940044o>
- Wee, Jung-Ho, Kwan-Young Lee, and Sung Hyun Kim. 2006. "Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems." *Fuel Process Technology* **87**: 811-819.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.05.001>
- Xie, Xiaokang, Niu Sanxin, Miao Yang, Gao Xiang, Cheng Longsheng, Gao Feng. 2019. "Preparation and properties of resin coated ceramic proppants with ultralight weight and high strength from coal-series kaolin." *Applied Clay Science* **183**: 105364.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105364>
- Vračar, L. J. and B. E. Conway, 1990. "Temperature dependence of electrocatalytic behaviour of some glassy transition metal alloys for cathodic hydrogen evolution in water electrolysis." *International Journal of Hydrogen Energy* **15**: 701-713.
[https://doi.org/10.1016/0360-3199\(90\)90001-F](https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90001-F)

Vesborg, Peter C. K. Brian Seger, and Ib Chorkendorff. 2015. "Recent development in hydrogen evolution reaction catalysts and their practical implementation." *Journal of Physical Chemistry Letters* **6**:951-957.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00306>

Zhang, Xiuli, Yuan Cheng, Chunhu Li, Qingjie Guo, and Xiangchao Meng. 2020. "Catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution for hydrogen evolution in a micro-scale fluidized bed reactor." *International Journal of Energy Research* **44**: 6758-6766.
<http://dx.doi.org/10.1002/er.5412>



Piperazindion Birimi İçeren Yeni Bir Ftalosiyanın Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 21 Mart 2024
Kabul/Accepted: 29.06.2024
Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Synthesis, Characterization and Metal Ion Extraction Study of New Phthalocyanine Derivative Containing Piperazinedion Moiety

Halil Zeki GÖK *

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Burdur, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada, literatürde yer alan ftalonitril 1 bileşiğinden başlanarak piperazinedion birimi içeren yeni bir makrosiklik bileşik 2 ve bu makrosiklik bileşiğin kobalt(II) ftalosiyanın türevi 3 sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşik 2 ve 3'ün karakterizasyonları FT-IR, MS, UV-Vis, ¹H ve ¹³C NMR analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncül ftalonitril bileşiği 1, makrosiklik bileşik 2 ve kobalt(II) ftalosiyanın türevi 3'ün ekstraktant özelliklerini belirlemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için, sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. 1, 2 ve 3 bileşiklerinin, sulu fazdan Ag⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarını organik faza hangi oranda taşıdığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun yanı sıra, makrosiklik halka büyüklüğü ve makrosiklik halkadaki donör atom sayısının metal-iyon ekstraksiyonu üzerine olan etkisi, daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak verilmiştir. 1, 2 ve 3 bileşiklerinin kullanılması ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları, 3 bileşiğinin Hg²⁺ ve Cu²⁺ katyonlarını sulu fazdan organik faza en yüksek oranda taşıdığını göstermiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın 3 bileşiği ile Hg²⁺ ve Cu²⁺ katyonlarının sulu fazdan kloroform fazına ekstraksiyon yüzdeleri sırasıyla %89,9 ve %83,1 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler Makrosiklik; Ftalosiyanın; Metal ekstraksiyonu; Geçiş metalleri.

Abstract

In this study, starting from the phthalonitrile compound 1 recorded in the literature, a new macrocyclic compound 2 containing a piperazinedione unit and its cobalt(II) phthalocyanine derivative 3 were synthesized. The compounds 2 and 3 was characterized by using the analyses such as FT-IR, ¹H and ¹³C NMR, MS and UV-Vis. Liquid-liquid extraction experiments were performed to understand the extractant properties of the precursor phthalonitrile compound 1, macrocyclic compound 2 and 3. For this, the liquid-liquid extraction method was used. It was attempted to determine at what rate 1, 2 and 3 transport Ag⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Co²⁺ metal ions from the aqueous phase to the organic phase. In addition, the effect of macrocyclic ring size and the number of donor atoms in the macrocyclic ring on metal-ion extraction is given by comparing the results obtained from previous studies. Extraction studies using the compounds 1, 2 and 3 have shown that the compound 3 transports Hg²⁺ ve Cu²⁺ cations at the highest rate. The extraction percentages of Hg²⁺ ve Cu²⁺ cations from the aqueous phase to the chloroform phase in the presence of compound 3 were determined as 89.9% and 83.1%, respectively.

Keywords Macrocycle; Phthalocyanine; Metal extraction, Transition metals.

1. Giriş

Günümüzde, gerçekleştirilen madencilik, pil üretimi, tarımsal ve endüstriyel kimyasal üretimi ve diğer kimyasalların üretimi faaliyetlerinde ortaya çıkan atıklar nedeni ile su kaynakları çeşitli kirleticiler tarafından kirletilmektedir (Malato vd. 2009, Yordanov vd. 1998). Uzun süreli bu faaliyetlerin sonucu olarak, toprak ve sulardaki ağır metal kirliliği son yıllarda dramatik bir şekilde artmakta ve bu sorun kendini birçok alanda farklı şekilde hissettirmektedir (Malato vd. 2009, Yordanov vd. 1998). Ağır metallerin çevrede artan konsantrasyonu,

özellikle insan sağlığı açısından ciddi bir tehlike arz etmektedir.

Bu tür ağır metallerin insanlardaki biyobirikimi öğrenme güçlüğü, davranış değişiklikleri, gelişim bozuklukları ve sinir sisteminde hasar gibi çok ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Rehman vd. 2018). Ağır metaller sınıfında yer alan gümüş ve civanın, proteinler ve enzimlerle güçlü bağlar oluşturabilme potansiyeli nedeni ile doku ve böbreklerde kolaylıkla birikebilmesi mümkün olmaktadır. İnsan vücudunda bulunan birçok enzim, yapılarında tiyol veya tiyolat grupları içermesi nedeniyle

gümüş ve civa gibi geçiş metallerine karşı yüksek bağlanma eğilimi göstermektedir (Yordanov vd. 1998). Halk sağlığı ve çevre açısından ağır metallerin su ve topraklardan uzaklaştırılması son derece önemlidir.

Ağır metal katyonlarının atık sahalarından uzaklaştırılması için ağır metallerin ekstraksiyonu, ayrılması ve geri kazanılması ile ilgili konular üzerine çok yoğun şekilde araştırmalar yapılmaktadır (Shuya vd. 2020, Furukawa ve Tokunaga 2004, Rout ve Binnemans 2014, Yıldız 2024, Gök ve Gök 2019, Akkuş ve Öz 2014, Kabay ve Gök 2013). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, ağır metallerin atık sahasından etkili ve seçimli bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için kullanılacak olan kimyasal yapının tasarımının oldukça önemli rol oynadığını göstermiştir. Daha fazla ve etkili metal ekstraksiyonu için, kimyasal yapının tasarımında yumuşak asit-baz kavramı rehber olarak kullanılmalıdır. Yumuşak asit-baz kavramına göre (Hancock ve Martell 1989), gümüş ve civa gibi yumuşak katyonların daha yüksek oranda ve seçimli ekstraksiyonu için, sentezlenecek kimyasal yapıya yumuşak donör atomlarının eklenmesi iyi bir yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır. Günümüze kadar, kükürt donör atomu içeren çok farklı türde kimyasal yapının sentezleri ve ekstraksiyon çalışmalarındaki etkinlikleri incelenerek literatürde rapor edilmiştir (Gök ve Gök 2019, Gök ve Gök 2017, Das vd. 2020, Yıldız 2024, Gök ve Demir 2015, Gök vd. 2015). Ftalosiyanın bileşikler de bu kimyasal sınıflar içerisinde yer alan ve çok çeşitli metal katyonları ile koordinasyon yapabilme kabiliyetine sahip olan bir bileşik sınıfıdır (Yıldız 2024, Gök ve Gök, 2018, Gök ve Gök 2019, Gök 2015). Ftalosiyanın bileşiklerinin periferik veya periferik olmayan kısımlarına kükürt donör atomu ihtiva eden makrosiklik yapıların eklenmesi durumunda, ağır geçiş elementlerini ekstrakte edebilme kapasiteleri daha da artırılabilir. Bu tür bir kimyasal yapı ile yumuşak gümüş ve civa katyonlarının daha etkili bir şekilde ekstraksiyonu mümkün olabilir. Grubumuz tarafından kükürt atomu ihtiva eden makrosiklik bileşiklerin ve ilgili ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve metal iyon bağlama özellikleri konusunda yapılan çalışmalarda, yumuşak metal katyonlarının bu yapılar ile daha etkili şekilde ekstrakste edilebildiğini göstermiştir (Gök ve Gök, 2019, Gök ve Gök, 2018, Gök ve Gök, 2014). Ancak, kükürt donör atomu ihtiva eden türlerin, özellikle ftalosiyanın bileşiklerinin, sentezine yönelik çalışmalar zaman alıcı sentez süreçleri, saflaştırmadaki güçlükleri ve toksik kimyasalların kullanılması nedeniyle oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, periferik konumlarında dört adet piperazindion birimli N_2S_4 donör atom setine sahip makrosiklik halka ihtiva eden yeni bir kobalt(II)

ftalosiyanın bileşiğinin sentezi, karakterizasyonu ve Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , ve Co^{2+} katyonlarına karşı olan ekstraktant özellikleri bildirilmektedir.

2. Materyal ve Metot

Öncül ftalonitril bileşiği 1, literatürde verilen yöntem takip edilerek sentezlenmiştir (Gök vd. 2007). Bu çalışma kapsamında kullanılan tüm kimyasallar kimyasal tedarikçilerinde temin edildi. Çözücülerin saflaştırılma ve kurutma işlemleri Armarego'da (2022) tarif edildiği şekli ile yapıldı. Ekstraksiyon deneyleri için ultra saf su kullanıldı. Organik bileşiklerin saflaştırılması için silika jel (Merck, Kieselgel 60 Å, 400-630 mesh) kullanıldı ve saflaştırma işlemi flash kolon kromatografisi tekniği ile gerçekleştirildi. Ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. Metal pikratların hazırlanmasında, metallerin (Pb, Co, Cu, Zn, Cd, Ag, Hg ve Ni) nitrat tuzları ve pikrik asit kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması sırasında ultra saf su kullanılmıştır. Ekstraksiyon sırasında fazların hacim değişimlerini önlemek amacıyla çözücüler kullanılmadan önce birbirlerine doyurulmuştur. Spektrofotometrik ölçümler, oda sıcaklığında 1 cm yol uzunluğundaki kuvvetlerde Optima 3000 Nano spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Solvent ekstraksiyon deneyinde Selecta tip termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin FTIR spektrumları, KBr disk tekniği kullanılarak Perkin Elmer Spectrum 65 spektrometresinde ölçüldü. 1H ve ^{13}C NMR spektrumları, $CDCl_3$ çözücü içerisinde Varian Mercury 400 MHz spektrometresi ile kaydedildi. Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS kütle spektrometresi kullanılarak organik bileşiklerin kütle analizleri gerçekleştirildi. Element analizler, LECO Elemental Analizörü (CHNS 0932) ile gerçekleştirildi. Bileşiklerin erime noktaları bir elektrotermal cihazla belirlenmiş ve rapor edilmiştir.

2.1 Sentez

Piperazindion içeren makrosiklik bileşiğin sentezi (2)

20 mL DMF içindeki 1 bileşiği (1,00 g; 1,55 mmol) ve NaOH (0,136 g; 3.40 mmol) $65^\circ C$ 'ye ısıtıldı ve azot atmosferi altında 4 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon, etil asetat-diklorometan (1:9) çözücü sistemi kullanılarak ince tabaka kromatografisiyle takip edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği süzülerek süzüntü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan sarımsı yağ diklorometan içerisinde çözüldü. Organik kısım, iki kez %5'lik NaCl çözeltisi ile yıkandı. Birleştirilen organik kısımlar, susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü, düşük basınç altında tekrar buharlaştırılarak ham ürün

elde edildi. Elde edilen ham ürün, silika jel kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elüasyon etil asetat-diklorometan (2:8) çözücü sistemi ile gerçekleştirildi. Ürün açık sarı renkte katı olarak elde edildi ve vakum altında kurutuldu. Verim: 0,213 g (23%). E.n: 297-299 °C. C₂₈H₂₂N₄O₂S₄ için elementel analiz (hesaplanan): C, 58,51; H, 3,86; N, 9,75%; bulunan: C, 58,06; H, 3,91; N, 9,38%. IR (KBr disc) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3053(CH_{Ar}), 2920(-CH₃), 2227(C≡N), 1675(C=O), 1473, 1447, 1415, 1310, 762. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 7,67-7,64 (m, 2H, ArH), 7,45-7,42 (m, 6H, ArH), 7,32-7,30 (m, 2H, ArH), 4,76 (d, J = 16,6 Hz, 2H, O=CCH₂N), 4,10 (d, J = 16,6 Hz, 2H, O=CCH₂N), 3,43-3,10 (m, 8H, SCH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 164,2 (C=O), 143,7, 141,3, 133,9, 132,8, 130,6, 129,9, 129,6, 128,7, 115,1 (C≡N), 112,3, 53,0 (NCH₂), 34,1 (SCH₂), 33,1 (SCH₂). MS (ESI⁺) MS C₂₈H₂₃N₂O₂S₄ için hesaplanan [M+H]⁺: 575,1; bulunan 575,1.

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentezi 3

Piperazinedion birimi içeren makrosiklik bileşik 2 (0,16 g; 0,28 mmol) ve susuz CoCl₂ (0,025 g; 0,14 mmol) bir Schlenk tüpü içerisine ilave edildi. Üzerine, n-pentanol (2,5 mL) ve katalitik miktarda 1,8-diazabicyclo 5.4.0 undec-7-ene (DBU) ilavesi yapıldıktan sonra reaksiyon içeriği azot atmosferi altında 140 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. 24 saat sonunda Schlenk tüpü ve içeriğinin oda sıcaklığına soğutuldu. Oda sıcaklığına soğuyan reaksiyon içeriğinin çözücüsü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yeşil renkli ham ürün, kloroform-metanol (95:5) çözücü sistemi ile silika jel kolon üzerinden saflaştırıldı. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği 3 yeşil katı madde olarak elde edildi. Vakum altında kurutuldu. Verim: 0.039 g (%24). mp: >300 °C. C₁₂₂H₈₈N₁₆O₈S₁₆Co için elementel analiz (hesaplanan): C, 57,03; H, 3,80; N, 9,50%; bulunan: C, 57,53; H, 4,02; N, 8,94%. IR (KBr disc) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3053 (CH_{Ar}), 2914 (-CH₃), 1671 (C=O), 1584, 1470, 1401, 1312, 1105, 1064, 942, 743; UV-Vis (DMF): λ_{\max} , nm (log ϵ): 366 (4,23), 630 (4,17), 695 (4,99); MS (MALDI-TOF) (m/z): C₁₂₂H₈₉N₁₆O₈S₁₆Co için hesaplanan [M+H]⁺: 2357,2; bulunan: 2357,6 [M+H]⁺

2.2 Ekstraksiyon yöntemi

Başlangıç ftalonitril bileşiği 1, piperazindion birimi içeren makrosiklik bileşik 2 ve kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği 3'ün Ag⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Co²⁺ metal iyonlarına karşı affiniteleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Çalışılacak metal iyonlarının pikrat çözeltilerinin hazırlanışı ve ekstraksiyon deneyleri literatürde kayıtlı yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir (Gök ve Gök 2018, Gök ve Demir 2015, Gök vd. 2015). Metallerin nitrat tuzları olarak Pb(NO₃)₂, Co(NO₃)₂.6H₂O,

Cu(NO₃)₂.3H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cd(NO₃)₂.4H₂O, AgNO₃, Hg(NO₃)₂.H₂O kullanılmıştır. Pikrat çözeltileri, metallerin nitrat tuzlarının 1 x 10⁻² M'lık çözeltilisi ile pikrik asidin 1,25 x 10⁻⁵ M'lık çözeltilisinin karıştırılması ile hazırlanmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform kullanılmıştır. Ekstraksiyon deneylerinin yapılması sırasında ilk olarak, ligandın 1,25 x 10⁻⁴ M'lık kloroform içinde hazırlanan çözeltilisinin 10 mL'si ile metal pikrat çözeltilisinin 10 mL'si tipalı amber renkli şişelere konuldu. Hazırlanan bu şişeler termostatlı çalkalayıcıya yerleştirilerek 25 ± 0,1 °C'de 100 rpm'de 2 saat boyunca çalkalandı. Süre sonunda faz ayırmasının gerçekleşmesi için şişe içindeki çözeltiler bir ayırma hunisine alınarak aynı sıcaklıkta hareketsiz olarak 2 saat bekletildi. Organik fazdan ayrılan sulu fazların UV-Vis spektrofotometrede 355 nm'de absorbansları kaydedildi. Daha sonra sulu fazdan kloroform fazına ekstrakte edilen metal iyonu %'si Eşitlik (1) yardımı ile hesaplandı. Eşitlikte yer alan, A₀ ligand yokluğunda sulu fazdaki metal pikrat çözeltilisinin absorbansını, A ise ligand varlığında sulu fazdaki metal pikrat çözeltilisinin absorbansını ifade etmektedir. Aynı ekstraksiyon deneyleri organik fazda ligand yokken de tekrarlanarak pikrat ekstraksiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği gösterildi.

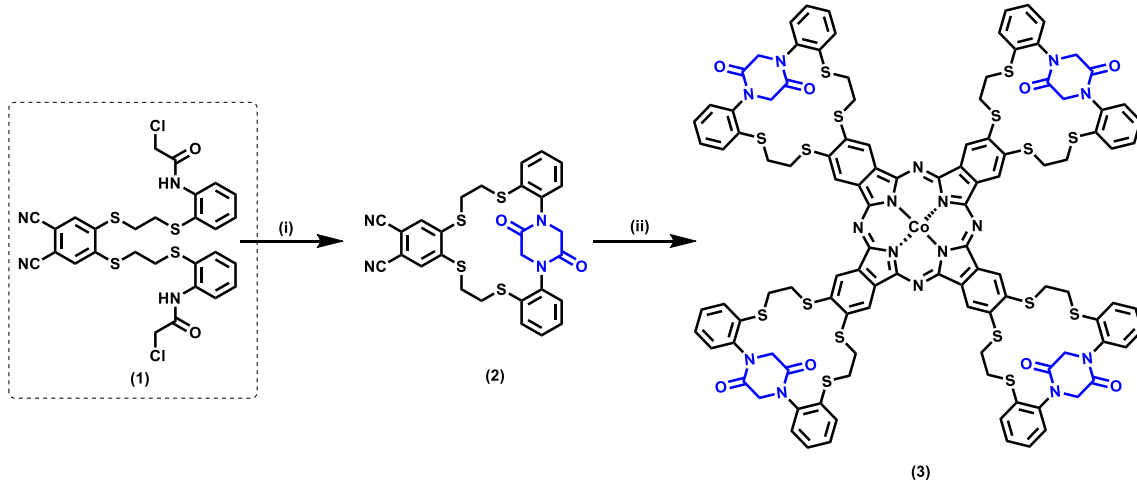
$$E(\%) = \frac{[A_0 - A]}{A_0} \quad (1)$$

3. Bulgular ve Tartışma

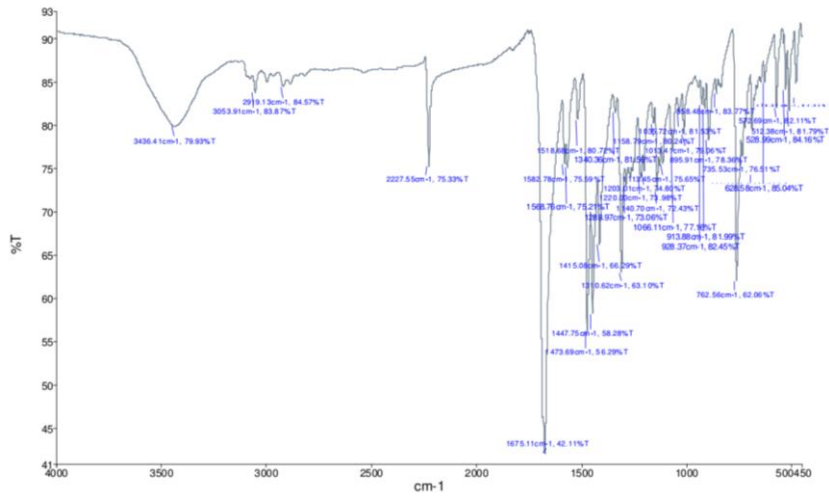
3.1 Sentez ve karakterizasyon

Bu çalışmada literatüre kayıtlı olmayan iki yeni bileşik Şekil 1'de verilen yol takip edilerek sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapı tayinleri, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, MS, UV-Vis ve elementel analiz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonrası, sentezlenen yapıların önerilen yapılar ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.

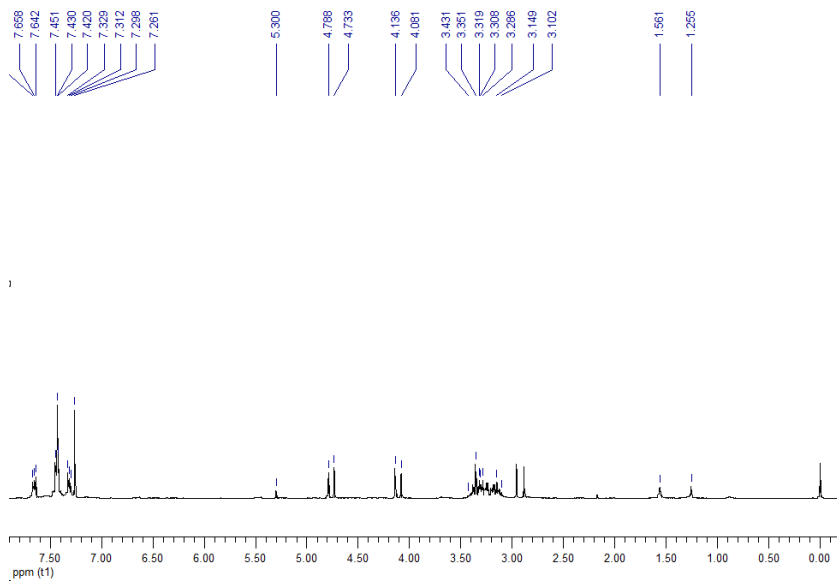
1 bileşiğinin, NaOH bazı ile kuru DMF içerisinde oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilen reaksiyonundan piperazindion birimi içeren makrosiklik 2 bileşiği %25'lik verimle elde edilmiştir. Elde edilen 2 bileşiğinin alınan FT-IR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. Yapısı Şekil 1'de gösterilen (2) bileşiğinde var olan, C=O ve C≡N gruplarına ait gerilim titreşimlerinin sırasıyla 1677 cm⁻¹ ve 2227 cm⁻¹'de ortaya çıkması önerilen yapı ile uyum içindedir. Bileşiğinin alınan ¹H-NMR spektrumunda, herhangi bir amid protonuna ait sinyalin gözlenmemiş olması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3).



Şekil 1. Piperazindion birimi içeren makrosiklik bileşik 2 ve kobalt(II) ftalosiyanın 3 bileşiğinin sentezi. (i) NaOH, DMF, 65 °C.; (ii) susuz CoCl₂, DBU, kuru n-pentanol, N₂, kaynama sıcaklığı.



Şekil 2. 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu

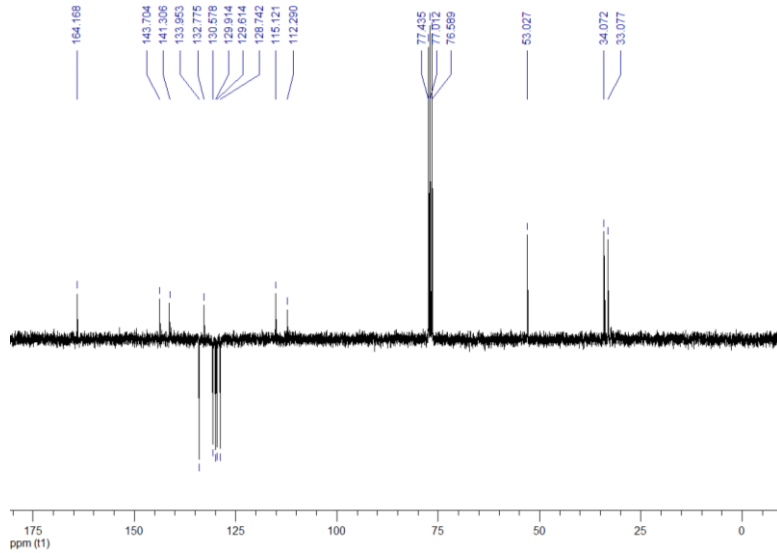


Şekil 3. 2 bileşiğinin ¹³H-NMR spektrumu

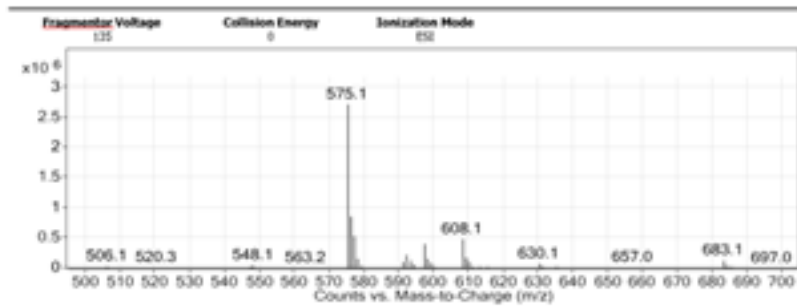
Ayrıca aromatik halkada C≡N gruplarının bağlı olduğu karbonlara komşu karbonlardaki protonların sinyalleri $\delta = 7,3$ ppm'de tekli sinyal olarak gözlenmiştir. 2 bileşiminin önerilen yapısında C=O grubu ile N atomu arasında kalan metilen protonları $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 4,1$ ve $4,7$ ppm'de gözlenmiştir.

2 Bileşiminin alınan ^{13}C NMR (APT) spektrumu Şekil 4'de verilmiştir. 2 bileşiminin yapısında yer alan C=O grubuna ait karbon rezonansı $\delta = 164,2$ ppm'de gözlenmiştir ve

önerilen yapıyla uyumludur. 2 bileşiminde, C=O grubu ile N atomu arasında kalan metilen karbonu $\delta = 53,1$ ppm'de gözlenmiştir. Kükürt atomuna bağlı karbon atomları $\delta = 34,01$ ve $33,01$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve literatürde elde edilen değerler ile uyum içindedir (Yıldız 2024, Gök ve Gök, 2019). C≡N karbonuna ait sinyal $\delta = 115,1$ ppm'de ortaya çıkmıştır. Diğer aromatik karbonlara ait karbon rezonans sinyalleri $\delta = 143,7, 141,3, 133,9, 132,7, 130,6, 129,9, 129,6, 128,7$ ve $112,3$ ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 4. 2 bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spektrumu

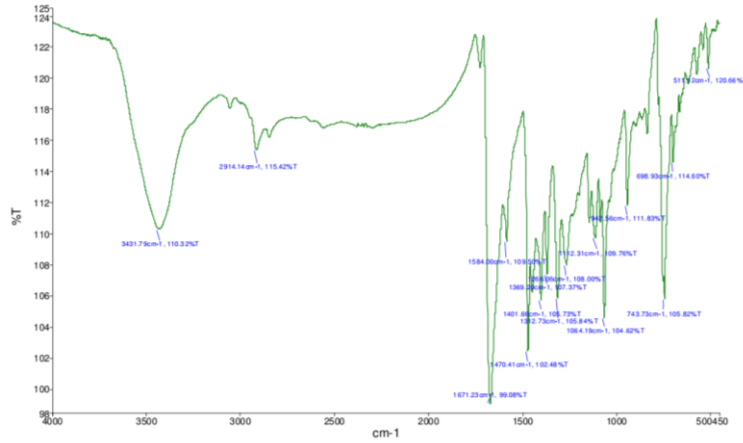


Şekil 5. 2 bileşiminin ESI-MS spektrumu

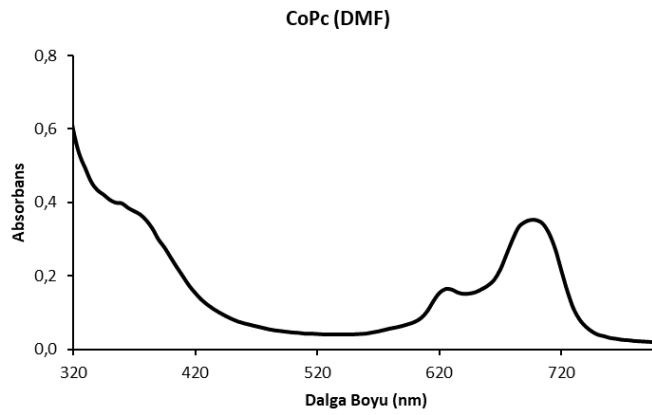
2 Bileşiminin kaydedilen kütle spektrumunda $m/z = 575,1$ 'de ortaya çıkan sinyalin 2 bileşimi için hesaplanan $m/z = 575,1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon değeri ile örtüşmesi önerilen yapı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 5).

Bütün bu sonuçlar hedeflenen makrosiklik 2 bileşiminin başarı ile sentezlendiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, yapılan elementel analiz sonrası bulunan değerler ile hesaplanan değerlerin birbirine yakın olarak elde edilmesi 2 bileşimi için önerilen yapıyı ile uyum içerisindedir. Elde edilen sonuçlar ile literatürde benzer halka kapanması reaksiyonları için elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, sonuçların uyum içinde olduğu belirlenmiştir (Gök ve Gök, 2018, Gök vd. 2007, Gök vd. 2007).

Periferal konumlarda piperazindion birimli makrosiklik halka içeren 3, makrosiklik ftalonitril bileşimi 2'nin CoCl_2 tuzu ile bir Schlenk tüpünde azot atmosferinde n-pentanol çözücü içerisinde ve katalitik miktarda DBU varlığında 140 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak ısıtılmalarıyla elde edilmiştir. Elde edilen kobalt(II) ftalosiyanın bileşiminin KBr disk yöntemi ile alınan IR spektrumu, başlangıç bileşimi olan makrosiklik ftalonitril bileşimi 2'nin IR spektrumu ile oldukça benzerdir. 2230 cm^{-1} civarlarındaki kuvvetli C≡N gerilme titreşimine ait bandın kobalt(II) ftalosiyanın bileşiminin IR spektrumunda gözlenmemesi ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu ile istenilen ftalosiyanın bileşiminin oluştuğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir (Şekil 6).



Şekil 6. 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



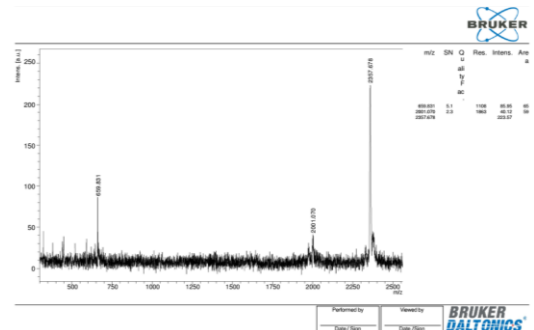
Şekil 7. 3 ekstraktantının DMF çözücüsünde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Kobalt(II) merkez metalinin paramagnetik olmasından dolayı kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin ^1H NMR spektrumları alınamamıştır. Ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu destekleyen analiz yöntemlerinden biri de UV-Vis spektrumlarıdır. Ftalosiyaninler, 300-800 nm arasında yer alan spektral pencerede iki bantlı karakteristik UV-Vis absorpsiyon spektrumlarına sahiptirler (Leznoff ve Lever, 1998). Bu absorpsiyon bantlarından 300 nm civarında kaydedilen B bandı olarak adlandırılırken, 600-800 nm arasında gözlenen absorpsiyon bandı Q bandı olarak adlandırılırlar. Q absorpsiyon bandının görünümü ftalosiyanın halkasının merkezine metal iyonu olup olmamasına göre değişmektedir. Genel olarak merkezinde metal katyonu bulunan ftalosiyaninler D_{4h} simetrisi nedeniyle tekli bir Q bandı verirken, metal içermeyen ftalosiyaninler D_{2h} simetrisi nedeniyle bölünmüş Q bandı ile karakterize edilirler (Leznoff ve Lever, 1998). Bu çalışmada sentezlenen metal ftalosiyanın türevi olan 3 bileşiğinin DMF içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu Şekil 5’de verilmiştir.

Şekil 7’de görüldüğü üzere, metal ftalosiyanın bileşiği beklendiği gibi iki ana absorpsiyon bandı vermiştir. B

bandı olarak adlandırılan bant 365 nm civarında kaydedilirken, Q bandı ise 695 nm civarında tekli absorpsiyon bandı olarak kaydedilmiştir. Bu veriler, 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumunun literatür bilgileri ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

3 bileşiğinin, MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda bileşiğe ait moleküler iyon sinyalinin, $(m/z) = 2357,6 [M+H]^+$ ’da gözlenmesi önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir (Şekil 8). Elde edilen elementel analiz sonuçları ile hesaplanan değerlerin yakın olması hedeflenen 3 bileşiğinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 8. 3 bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu

3.2. Ekstraksiyon çalışmaları

1, 2 ve 3' bileşiklerinin geçiş metal iyonları Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} 'a karşı olan afinitelerini belirleyebilmek için sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmalarda karışmayan sıvı ikilisi olarak su ve kloroform seçilmiştir. 30 mL'lik amber renkli şişelere L/M oranı 10 olacak şekilde metal pikrat çözeltisinden 10 mL ($1,25 \times 10^{-5}$ M) ve ligand çözeltisinden 10 mL ($1,25 \times 10^{-4}$ M) ilave edilerek 2 saat süreyle çalkalayıcı da

çalkalanmıştır. Süre sonunda faz ayrımı sağlanarak sulu fazda kalan metal iyonu konsantrasyonu, sulu fazın UV-Vis spektrofotometrede 355 nm'de absorbansının okunması ile hesaplanmıştır. Sulu fazda ekstraksiyon öncesi ve sonrası bulunan metal iyonu konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerlerinin Eşitlik 1'de yerine konulması ile % metal ekstraksiyonu hesaplanmıştır. 1, 2 ve 3 bileşikleri ile sulu fazdan organik faza ekstrakte edilebilen her bir metal iyonuna ait ekstrakte edilebilirlik yüzdeleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. 1, 2, 2', ZnPc ve 3 bileşikleri ile sulu fazdan organik faza ekstrakte edilebilen katyonların ekstraksiyon yüzdeleri.

Bileşik	Ekstraksiyon yüzdesi ^{a, b} (%)								Referans
	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	
1	<1	<1	77,5±1,1	10,8±1,5	<1	1,3±0,3	<1	<1	Bu çalışma
2	<1	<1	2,7±1,1	3,7±0,7	<1	<1	<1	<1	Bu çalışma
3	50,2±3,4	83,1±1,4	89,9±3,1	81,7±1,5	50,7±0,7	72,6±0,8	41,3±0,7	34,3±2,9	Bu çalışma
2'	<1	<1	3,5±0,6	9,6±0,3	<1	5,1±0,7	<1	4,1±0,9	Gök ve Gök, 2018
ZnPc	3,0±0,2	12,3±0,2	67,9±0,6	31,6±0,5	1,1±0,1	5,1±0,3	<1	23,2±0,8	Gök ve Gök, 2018

^aSıcaklık: 25,0±0,1 °C; sulu faz (10 mL); [pic] = $1,25 \times 10^{-5}$ M, organik faz (10 mL); [L] = $1,25 \times 10^{-4}$ M; Değerler üç bağımsız ekstraksiyon deneyinin sonuçlarından hesaplanmıştır.

^bKloroform

Çizelge 1'e göre, 1 bileşiğinin sulu fazdan kloroform fazına en yüksek oranda ekstrakte edebildiği metal iyonları Hg^{2+} ve Ag^+ olarak belirlenmiştir. 1 Bileşiğinin Hg^{2+} ve Ag^+ iyonları sulu fazdan kloroform fazına ekstraksiyon yüzdesi, sırasıyla, %77,5 ve %10,8 olarak hesaplanmıştır. Diğer metal katyonlarının ekstrakte edilebilirlik oranları %1 ve altında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, 1 bileşiğinin çalışılan katyonlar arasında Hg^{2+} ve Ag^+ iyonlarının taşınımı seçimli olarak gerçekleştirebildiğini göstermektedir. 1 Bileşiği makrosiklik yapıda olmayıp zincir bir yapıya sahiptir. Bileşiğin N_2S_4 donör atom setine sahiptir. Sert-yumuşak asit baz kavramına göre N orta sert ve S yumuşak donör atomları olarak tanımlanmaktadır. Kükürt donör atomu içeren bileşiklilerin yumuşak metal katyonlarına karşı seçimlilik gösterdikleri literatürde yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur (Gök ve Gök, 2019, Gök ve Gök 2018, Gök ve Demir 2015, Gök vd. 2015, Gök vd. 2007). Ekstraksiyon çalışmasında kullanılan katyonlara, yük/yarıçap oranı bakımından incelendiğinde, sert-yumuşak asit baz kavramına göre Ag^+ katyonu en yumuşak, Hg^{2+} ve Pb^{2+} orta sert, Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , ve Co^{2+} ise sert katyonlar olarak sınıflandırılabilir. 1 bileşiğinin içermiş olduğu dört adet yumuşak kükürt donör atomu ile en yumuşak katyon olan Ag^+ iyonun etkileşimde bulunması sert-yumuşak asit baz kavramına göre de uyum içindedir. Ag^+ katyonuna göre daha sert olan Hg^{2+} ve Pb^{2+} katyonlarının 1 bileşiği ile ekstrakte edilebilirlik yüzdeleri incelendiğinde, sırasıyla, % 77,5 ve %1,3 olduğu görülmektedir. 1 bileşiğinin Hg^{2+} katyonunu Pb^{2+} katyonuna kıyasla daha fazla taşıyabilme

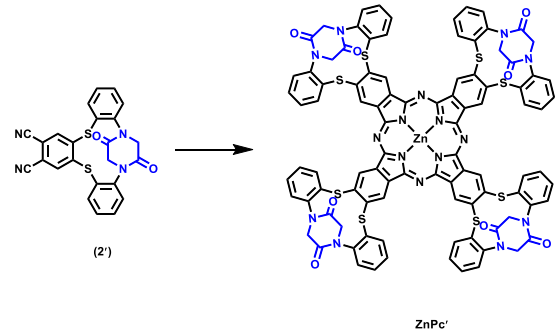
kapasitesi sadece bileşiğin yapısında yer alan orta sert N donör atomunun etkisi ile açıklanamayacağı, 1 bileşiğinin Hg^{2+} katyonunun Pb^{2+} katyonuna göre seçimli olarak taşınmasında başka faktörlerin rol oynadığına işaret etmektedir. Literatürde daha önceki yapılan çalışmalar incelendiğinde, ekstraksiyon için kullanılan ligandın yapısında -Cl veya -Br atomlarının yer alması durumunda, sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında Hg^{2+} katyonuna karşı seçimliliğin arttığı belirlenmiştir (Gök ve Gök 2018, Gök ve Demir 2015, Gök vd. 2015). Bu çalışmada da ekstraktant olarak kullanılan 1 bileşiğinin yapısında -Cl atomlarının bulunması, orta sert Hg^{2+} ve Pb^{2+} katyonlarından Hg^{2+} katyonunu taşınımında bir seçiciliğe neden olduğu anlaşılmaktadır ve literatürde elde edilen sonuçlar ile uyum içindedir.

1 Bileşiğinin halkalaşması sonucu elde edilen piperazindion birimi içeren makrosiklik bileşik 2 ile yapılan ekstraksiyon deneylerinin sonuçları incelendiğinde neredeyse hiçbir metal katyonunu etkili bir şekilde sulu fazdan organik faza taşıyamadığı belirlenmiştir. 2 bileşiği ile Hg^{2+} katyonu %2,7 ve Ag^+ katyonu ise %3,7 oranında sulu fazdan organik faza taşınabilmiştir. Elde edilen bu değerler, 1 bileşiği varlığında elde edilen ekstraksiyon değerlerine kıyasla oldukça düşük değerlerdir. Metal katyonlarının ekstraksiyonları için kullanılan ligandların sahip olduğu donör atom türü, sayısı ve halka büyüklüğünün ekstraksiyon yüzdeleri üzerine önemli etkisinin olduğu literatürde yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur (Pedersen 1967, Izatt vd. 1985, Hancock ve Martell 1989, Zhang vd. 1998). 1 bileşiği ile 2 bileşiği

yapılarındaki taşıdıkları donör atom türü ve sayısı bakımından aynı sete sahip olup N_2S_4 donör atom seti olarak adlandırılmaktadır. Aralarındaki fark, 2 bileşiği halkalı bir yapıya ve gergin iç kaviteye sahip iken 1 bileşiği açık zincirli ve esnek bir yapıya sahiptir. Bir metal katyonunun bir ligand ile ekstrakte edilebilirliğinin seçimli ve yüksek olması için, donör atomlarının sert-yumuşak özelliklerinin ekstrakte edilmek istenen metal katyonunun sert-yumuşak özellikleri ile benzer olması ve makro halkanın kavite çapının ekstrakte edilmek istenen metal katyonu çapı ile uyumlu olması gereklidir (Izatt vd. 1985, Hancock ve Martell 1989). 1 Bileşiği ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarından, bileşiğin yapısında yer alan donör atom setlerinin Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarının ekstrakte edilebilmesi için uygun olduğu göstermişti. 2 Bileşiği ile elde edilen düşük ekstraksiyon sonuçları, halkalaşma sonrası elde edilen 2 bileşiğinin sahip olduğu kavite çapının ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan metal katyonlarının çapları ile uyumlu olmadığına işaret etmektedir.

2 Bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile elde edilen 3 bileşiğinin yapısı Şekil 1'de görülmektedir. 3 bileşiği piperazindion birimi içeren dört adet makrosiklik halka taşımaktadır ve ftalosiyanın çekirdeği nedeni ile düzlemsel yapıya sahiptir. Bu nedenle, ekstraksiyon çalışmalarında, 1 ve 2 yapılarına kıyasla daha fazla metal katyonu taşıma potansiyeline sahip olabileceği öngörülmüştü. Ekstraksiyon çalışmaları sonuçlarının verildiği Çizelge 1'de 3'e ait ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde, 3 ile elde edilen metal iyonu ekstraksiyon değerleri tüm metal katyonları için 1 ve 2 ligandları ile elde edilen değerlere kıyasla daha yüksek çıkmıştır. 3 bileşiği varlığında elde edilen en yüksek ekstraksiyon değerleri Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Ag^+ katyonlarına aittir ve sırasıyla %89,9, %83,1 ve %81,7 olarak belirlenmiştir. 1 ve 2 ligandları ile neredeyse hiç ekstrakte edilemeyen Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} metal katyonlarının ekstraksiyon değerleri 3 bileşiği ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında artış göstermiştir. Özellikle, Cu^{2+} ve Pb^{2+} katyonları için oldukça yüksek olan, sırasıyla, %83,1 ve %72,6 değerleri elde edilmiştir. 3 varlığında ekstraksiyon değerlerinde kaydedilen bu dikkate değer artışlar için, 3'ün düzlemsel yapıya sahip olması ve daha fazla sayıda donör atomuna sahip olmasının metal ekstraksiyonu üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda da makrosiklik liganda kıyasla ftalosiyanın analoglarının daha etkili ekstraksiyon kabiliyetlerine sahip oldukları ve bunun nedeni olarak ftalosiyanın halkasının düzlemselliği ve sahip olduğu donör atom sayılarının fazlalığı şeklinde ifade edilmiştir (Yıldız 2024, Gök ve Gök 2018, Gök ve Demir 2015).

Grubumuz tarafından yapılan daha önceki bir çalışmada, piperazindion birimi içeren daha küçük kaviteye sahip olan bir makrosiklik bileşik 2' ve bunun çinko ftalosiyanın türevi ZnPc sentezlenmiş ve bu bileşiklerin ekstraksiyon özellikleri çalışılmıştır (Gök ve Gök 2018). O çalışmada elde edilen bileşikler 2' ve ZnPc ile bu çalışma kapsamında elde edilen bileşikler 2 ve 3 yapısal olarak birbirlerine benzer olup, makrosiklik halka büyüklüğü ve donör atom sayısı bakımından farklılık göstermektedir (Şekil 9).



Şekil 9. 2' ve 3 bileşiklerinin yapısı

Bu iki çalışmanın kıyaslanması, literatürde konuk-konak etkileşimine etki eden faktörler arasında sıkça ifade edilen, donör atom sayısı, türü ve makro halkanın sahip olduğu kavite büyüklüğünün ekstraksiyon üzerine etkisinin açıklanması için de oldukça kayda değer sonuçlar ortaya koymaktadır. 2' ve ZnPc bileşiklerinin aynı metal katyon seti ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarına ait sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde, makrosiklik bileşik 2' ile neredeyse hiçbir katyonun etkili bir şekilde ekstrakte edilemediği görülmektedir. Bu durum, bu çalışmadaki 2 bileşiği ile elde edilen sonuçlarla benzeşmektedir. ZnPc ile yapılan ekstraksiyon çalışmasında ise bütün metal katyonlarının ekstraksiyon yüzdelerinde önemli miktarda artış kaydedilmiş ve en yüksek ekstraksiyon yüzdeleri Hg^{2+} için %67,9 ve Ag^+ için %31,6 olarak kaydedilmiştir. Çizelge 1'deki sonuçlara göre, ftalosiyanın bileşikleri ZnPc ve 3, başlangıç makrosiklik bileşikleri 2 ve 2''ye kıyasla daha iyi ekstraktant özellikleri sergilemişlerdir. Bu durum ftalosiyanın halkasının düzlemselliği ve daha fazla sayıda donör atom içermesinin sonucu olarak daha iyi ekstraktant olarak davranmaları ile ilgili literatürde ifade edilen durumu doğrulamaktadır. 3 ve ZnPc bileşikleri periferik konumlarda dörder adet piperazindion birimli makrosiklik halka taşımaktadırlar.

Daha önceki çalışmamızda sentezlenen ZnPc ile bu çalışmada sentezi yapılan 3 bileşiklerini ekstraksiyon özellikleri bakımından kıyaslayacak olursak, taşıdıkları makrosiklik yapılar birbirlerine çok benzer olsa da kavite büyüklükleri ve içerdikleri donör atom sayısı bakımından

farklılıklar göstermektedir. 3 bileşiği N_2S_4 donör atom seti içeren daha büyük kaviteye sahip makrosiklik yapılar ihtiva ederken, ZnPc bileşiği N_2S_2 donör atom setine sahip daha küçük kaviteli makrosiklik yapı ihtiva etmektedir. Donör atom sayısının artması ve artan kavite büyüklüğü, sulu fazdan organik faza farklı metal katyonlarının çekilebilmesine olanak sağlarken çekilebilen metal katyonunu miktarının artmasına da katkı sağlaması beklenen bir durumdur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, daha büyük kavite ve daha fazla donör atomuna sahip olan 3 bileşiği ile ekstrakte edilebilen metal iyon türlerinin sayısı ve miktarının ZnPc bileşiğine kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, literatürde kayıtlı olmayan bir adet yeni makrosiklik bileşik 2 ve bir adet yeni kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği 3 sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu yeni bileşikler ve başlangıç bileşiği 1'in metal iyon bağlama özellikleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile kloroform-su sisteminde incelenmiştir. Ekstraksiyon deneyleri, Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Ag^+ katyonlarının diğer metal katyonlar arasından 1 ve 3 ile daha etkili şekilde ekstrakte edildiğini göstermiştir. 1 bileşiğinin Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarını ekstrakte edebilme kapasitesi sırasıyla %77,5 ve %10,5 olarak tespit edilmiştir. 3 varlığında, bu katyonların ekstraksiyon yüzdeleri %89,9 ve %81,7 olarak belirlenmiştir. Cu^{2+} katyonun 3 bileşiği ile su fazından kloroform fazına ekstraksiyon yüzdesi %83,1 olarak hesaplanmıştır. Her iki bileşiğinde Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarına karşı yüksek affinite göstermeleri yanı sıra, 3 bileşiği diğer metal katyonlarını da sulu fazdan kloroform fazına yüksek ekstraksiyon yüzdeleri ile ekstrakte edebildiği belirlenmiştir. 3'ün ekstraksiyon kabiliyetindeki artışın bileşiğin düzlemsel yapısından ve daha fazla sayıda donör atomuna sahip olmasından kaynakladığı sonucuna varıldı. Bu çalışma, bileşik 1'in ve 3'ün endüstriyel atık sulardan Hg^{2+} ve Ag^+ iyonunun başarılı bir şekilde seçici ekstraksiyonunda kullanılma potansiyeline sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar: Araştırma, Fikir Sahibi, Deney tasarımı, Deney, Proje Yöneticisi, Görselleştirme, Kaynaklar, 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

Bu çalışma, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir. Proje Numarası: 2015-PT2-009.

5. Kaynaklar

- Akkuş, G. U. and Öz, E. K., 2014. Halkalı Yapıdaki Kalikscrown Türevlerinin Sentezi ve Faz-transfer Reaksiyonlarında Kullanılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14(1)**, 1-6.
<https://doi.org/10.5578/fmbd.6913>
- Armarego, W. L., 2022. Purification of laboratory chemicals: Part 2 inorganic chemicals, catalysts, biochemicals, physiologically active chemicals, nanomaterials. Butterworth-Heinemann.
- Das, S., Chatterjee, S., Mondal, S., Modak, A., Chandra, B. K., Das, S. and Bhaumik, A., 2020. Thiadiazole containing N-and S-rich highly ordered periodic mesoporous organosilica for efficient removal of Hg (II) from polluted water. *Chemical communications*, **56(28)**, 3963-3966.
<https://doi.org/10.1039/D0CC00407C>
- Furukawa, M. and Tokunaga, S., 2004. Extraction of heavy metals from a contaminated soil using citrate-enhancing extraction by pH control and ultrasound application. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **39(3)**, 627-638.
<https://doi.org/10.1081/ESE-120027729>
- Gök, H. Z. and Gök, Y., 2019. Novel polymeric phthalocyanines bridged flexible 1, 5-pentanedithiol unit for metal ions extraction: synthesis, characterization and evaluation. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **94**, 55-63.
<https://doi.org/10.1007/s10847-019-00901-1>
- Gök, H. Z. and Gök Y., 2018. A novel n-pivot macrocyclic ligand and its Cobalt (II) phthalocyanine derivative: synthesis, characterization and extractant properties. *Scientific Journal of Mehmet Akif Ersoy University*, **1(2)**, 40-45.
- Gök, H. Z. and Gök Y., 2018. The solution and extractant properties of metal-free and metallophthalocyanines substituted by four macrocycles containing piperazinedion moiety. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018). Ankara, Turkey, 289-296.
- Gök, H. Z. and Gök, Y., 2017. Synthesis, characterization, and metal-ion binding properties of a new macrobicyclic ligand with dioxadiazaoctathia donor atoms. *Heteroatom Chemistry*, **28(3)**, e21374.
<https://doi.org/10.1002/hc.21374>
- Gök, H. Z., 2015. Synthesis of metal-free and metallophthalocyanines containing 18-and 21-membered macrocycles with mixed donor atoms and

- their metal-ion binding properties. *Turkish Journal of Chemistry*, **39(4)**, 750-763.
<https://doi.org/10.3906/kim-1501-54>
- Gök, H. Z. and Demir, H., 2015. Complexation and adsorption studies of 27-membered dioxadiazapentathia macrocycles with some transition metals. *Separation Science and Technology*, **50(11)**, 1593-1601.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2014.983247>
- Gök, H. Z., Gök, Y. and Eker, E., 2015. Synthesis, characterization, and metal extraction studies of a new macrobicyclic ligand. *Turkish Journal of Chemistry*, **39(2)**, 426-437.
<https://doi.org/10.3906/kim-1412-27>
- Gök, H. Z. and Gök, Y., 2014. Synthesis and characterization of new organosoluble metal-free and metallophthalocyanines substituted by four macrocycles containing piperazine moiety. *Inorganic Chemistry Communications*, **40**, 164-167.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.12.008>
- Gök, H. Z., Kantekin, H., Gök, Y. and Herman, G., 2007. The synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines containing four 27-membered diazaheptathia macrocycles. *Dyes and Pigments*, **75(3)**, 606-611.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.008>
- Gök, H. Z., Kantekin, H., Gök, Y. and Herman, G., 2007. The synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines bearing four 27-membered dioxadiazapentathia macrocycles. *Dyes and Pigments*, **74(3)**, 699-705.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.002>
- Hancock, R. D. and Martell, A. E., 1989. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chemical Reviews*, **89(8)**, 1875-1914.
<https://doi.org/10.1021/cr00098a011>
- Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J. and Sen, D., 1985. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction. *Chemical Reviews*, **85(4)**, 271-339.
<https://doi.org/10.1021/cr00068a003>
- Kabay, N. and Gök, Y., 2013. Synthesis and characterization of metal-free phthalocyanine containing 16-membered N2S2-donor macrocycles linked to a 2-pyridinyl methyl moiety. *Tetrahedron Letters*, **54(31)**, 4086-4090.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.05.125>
- Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., 1998. Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 1-4. VCH, Weinheim.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. and Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, **147(1)**, 1-59.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Pedersen, C. J., 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, **89(26)**, 7017-7036.
<https://doi.org/10.1021/ja01002a035>
- Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I. and Akash, M. S. H., 2018. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of Cellular Biochemistry*, **119(1)**, 157-184.
<https://doi.org/10.1002/jcb.26234>
- Rout, A. and Binnemans, K., 2014. Separation of rare earths from transition metals by liquid-liquid extraction from a molten salt hydrate to an ionic liquid phase. *Dalton Transactions*, **43(8)**, 3186-3195.
<https://doi.org/10.1039/C3DT52541D>
- Shuya, L., Yang, C., Xuefeng, C., Wei, S., Yaqing, W. and Yue, Y., 2020. Separation of lithium and transition metals from leachate of spent lithium-ion batteries by solvent extraction method with Versatic 10. *Separation and Purification Technology*, **250**, 117258.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117258>
- Yıldız, Y. B., 2024. Synthesis and characterization of zinc (II) phthalocyanine containing 17-membered macrocyclic moiety as new extractant for the removal of Ag (I) from aqueous solution. *Transition Metal Chemistry*, 1-8.
<https://doi.org/10.1007/s11243-024-00577-8>
- Yordanov, A.T. and Roundhill, D.M., 1998. Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic macrocyclic ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, **170**, 93-124.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(97\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(97)00074-X)
- Zhang, X. X., Izatt, R. M., Bradshaw, J. S. and Krakowiak, K. E., 1998. Approaches to improvement of metal ion selectivity by cryptands. *Coordination Chemistry Reviews*, **174(1)**, 179-189.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00050-2)

Alisertib'in İyot-123 ile Radyoışaretlenme Potansiyelinin Araştırılması: Aurora A Kinaz İnhibitörünün Görüntülenme Potansiyelinin Değerlendirilmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 18.10.2023

Kabul/Accepted: 29.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Investigation of Alisertib's Radiolabeling Potential with Iodine-123: Evaluating the Imaging Capability of the Aurora A Kinase Inhibitor

Emre UYGUR^{1*}, Ceren SEZGİN², Berna YILDIZ AKDAĞ³, Taylan ÖZBEY³, Yasemin PARLAK⁴,
Kadriye Büşra KARATAY⁵, Fikriye Gül GÜMÜŞER⁴, Fazilet Zümrüt BİBER MÜFTÜLER⁵

¹Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Soma Meslek Yüksekokulu, Biyomedikal Cihaz Teknolojileri Programı, Manisa, Türkiye

²Manisa Şehir Hastanesi, Nükleer Tıp Bölümü, Manisa, Türkiye

³Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu, Ankara Türkiye

⁴Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Nükleer Tıp Anabilim Dalı, Manisa, Türkiye

⁵Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Alisertib (ALS), Aurora kinaz inhibitörleri arasında yer alarak, kanser tedavisinde büyük potansiyel taşımaktadır. Aurora kinazın aşırı ekspresyonu, kromozomal instabilite ve hücre transformasyonuna yol açabilir ve bu, tümör oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Araştırmalar, özellikle prostat kanseri, kolorektal kanser ve T hücreli lenfomalar gibi çeşitli kanser türlerinde Aurora Kinaz A (AURK-A) ekspresyonunun arttığını göstermektedir. AURK-A ekspresyonunun görüntülenmesi üzerine literatürde kapsamlı çalışmalar bulunmaktadır. Bu araştırma, AURK-A ekspresyonunun İyot-123 [¹²³I] kullanılarak görüntülenmesine yönelik bir ön çalışmadır. Çalışma kapsamında, Alisertib (ALS) bileşiği İyot-123 [¹²³I] (yarı ömrü: 13,2 saat, γ: 159 keV) ile iodojen yöntemi kullanılarak radyoışaretlenmiştir. Elde edilen [¹²³I]-ALS kompleksinin kalite kontrol süreçleri, İnce Tabaka Radyo Kromatografisi (TLRC) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, inaktif iyot formu olan KI ile yapılan işaretleme sonrası, KI-ALS kompleksinin moleküler yapısı Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) teknikleriyle analiz edilmiştir. Yapılan radyokimyasal verim analizleri, [¹²³I]-ALS'nin %95,1 ± 0,98 (n=3) oranında başarılı bir şekilde radyoışaretlendiğini ve 24 saat sonrasında bile stabilitesinin %90 üzerinde kaldığını belirtmektedir. HPLC sonuçları, KI-ALS kompleksinin ALS bileşiğinden farklı bir alkonma zamanına (Rt: 2,21 dk.) sahip olduğunu ortaya koymaktadır. NMR verileri ise, [¹²³I] atomunun ALS molekülündeki aromatik benzen halkasına orto veya para pozisyonunda bağlandığını işaret etmektedir. Bu bağlantının doğruluğunun belirlenmesi için ¹³C-NMR, LC/MS-QToF ve X-ışını kristalografisi tekniklerinin kullanılması önerilmektedir. Sonuç olarak, bu ön çalışma, AURK-A ekspresyonunun detaylı görüntülenmesi hakkında temel bir bilgi sunmakla birlikte, konunun derinlemesine anlaşılması için daha kapsamlı *in vitro* ve *in vivo* prelinik çalışmalarla desteklenmesi gerektiği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Alisertib; Aurora Kinaz İnhibitörü; İyot-123; Radyoışaretleme

Abstract

Alisertib (ALS), as an Aurora kinase inhibitor, exhibits significant potential in cancer treatment. The overexpression of Aurora kinase, which can lead to chromosomal instability and cell transformation, plays a vital role in tumor development. Studies have shown an increase in Aurora Kinase A (AURK-A) expression in various cancers, including prostate cancer, colorectal cancer, and T-cell lymphomas. Extensive research exists on imaging methods for AURK-A expression. This study is a preliminary investigation into imaging AURK-A expression using Iodine-123 [¹²³I]. In this research, the Alisertib was radiolabeled with Iodine-123 [¹²³I] (half-life: 13.2 hours, γ: 159 keV) using the iodojen method. The quality control processes [¹²³I]-ALS carried out using Thin Layer Radio Chromatography (TLRC). Additionally, after labeling with the inactive iodine form, KI, the molecular structure of the KI-ALS was analyzed using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR). Radiochemical yield analyses indicated that [¹²³I]-ALS was successfully radiolabeled with a 95.1 ± 0.98% (n=3) efficiency and maintained over 90% stability after 24 hours. HPLC results revealed that the KI-ALS complex had a different retention time (Rt: 2.21 min) compared to the ALS compound. NMR data suggested that the [¹²³I] atom binds to the ortho or para position. To confirm this binding, the use of ¹³C-NMR, LC/MS-QToF, and X-ray crystallography techniques is recommended. In conclusion, this preliminary study provides fundamental insights into detailed imaging of AURK-A expression yet emphasizes the need for more comprehensive *in vitro* and *in vivo* preclinical studies.

Keywords: Alisertib; Aurora Kinase Inhibitor; Iodine-123; Radiolabeling

1. Giriş

Serin-treonin kinaz ailesi (Aurora kinaz A, B ve C), sentrozom olgunlaşması, kromozom ayrılması ve sitokinezi gibi önemli roller oynar (Ding et al., 2015). Aurora kinazın aşırı ekspresyonu, çeşitli solid tümör tiplerinde tümöröenez ile ilişkilidir (Schneider et al., 2017). Aurora-A ilk olarak BTAK (meme tümöründe amplifiye edilen kinaz, aynı zamanda STK15 olarak adlandırılan) geninin ürünü olarak izole edilmiştir. Bu gen, meme, kolorektal ve mesane tümörlerinin yanı sıra over, serviks kanseri ve nöroblastoma hücre hatlarında sıkça amplifiye edilen kromozom 20q13'te yer almaktadır (D'Assoro et al., 2016).

Nöroendokrin prostat tümörlerinin çoğunda ve kastrasyon dirençli prostat adenokarsinomlarının (KDPK) bir kısmında Aurora A aşırı ekspresyonu gösterilmiştir (Beltran et al., 2011). Aurora A'nın tümöröenezise katkıda bulunduğu moleküler mekanizma karmaşıktır ve sıklıkla apoptoz ve/veya otofaji sinyal bozukluğuna bağıdır. Aurora A birçok tümör supresor protein (p53, BRCA1, glikojen sentaz kinaz (GSK)-3b ve c-Myc) ile etkileşime girerek modülatör fonksiyonlarındaki önemli değışikliklere neden olur (Mignogna et al., 2016). Aurora-a inhibisyonunun, akciğer ve over kanseri hücre hatlarında kemoterapinin duyarlılığını artırdığı gösteren çalışmalar da mevcuttur (Mignogna et al., 2016; Tagal et al., 2017).

Meme kanseri hastalarında yüksek Aurora A ekspresyonu ile azalmış taksan duyarlılığı arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Aurora A ekspresyonunun meme kanseri hastalarında prognostik bir belirteç olabileceği düşünölmektedir (Cırak et al., 2015). Aurora kinaz inhibitörleri, insanlarda çeşitli tümör tiplerinde hücre döngüsünün ilerlemesini engelleyen ve apoptozu indükleyen bileşikler olarak geniş çapta araştırma konusudur (Borisa & Bhatt, 2017). Aurora A'nın ikinci nesil, oral yolla alınabilen inhibitörü olan MLN8237 (ayrıca Alisertib olarak da bilinir), geniş bir tümör tipi yelpazesine karşı in vitro ve in vivo aktiviteleri nedeniyle ileri evre malignitelerin tedavisi için araştırılmaktadır. Faz I ve II klinik deneylerde, Alisertib (ALS) tedavisi, tümör tipine göre %4-52 oranında terapötik yanıtlar elde etmiştir. ALS'nin kanser tedavisindeki olası etkinliği, Faz III klinik çalışmalarla daha ayrıntılı bir şekilde incelenmektedir (Friedberg et al., 2014; Gerson et al., 2019; Niu et al., 2015). Aurora A inhibitörlerinin kanser tedavisindeki potansiyeli, başta tümör hücrelerinin moleküler durumu ile ilgili olmak üzere birçok faktöre bağıdır. Aurora A inhibitörlerine daha iyi yanıt verecek hastaların seğıilmesi

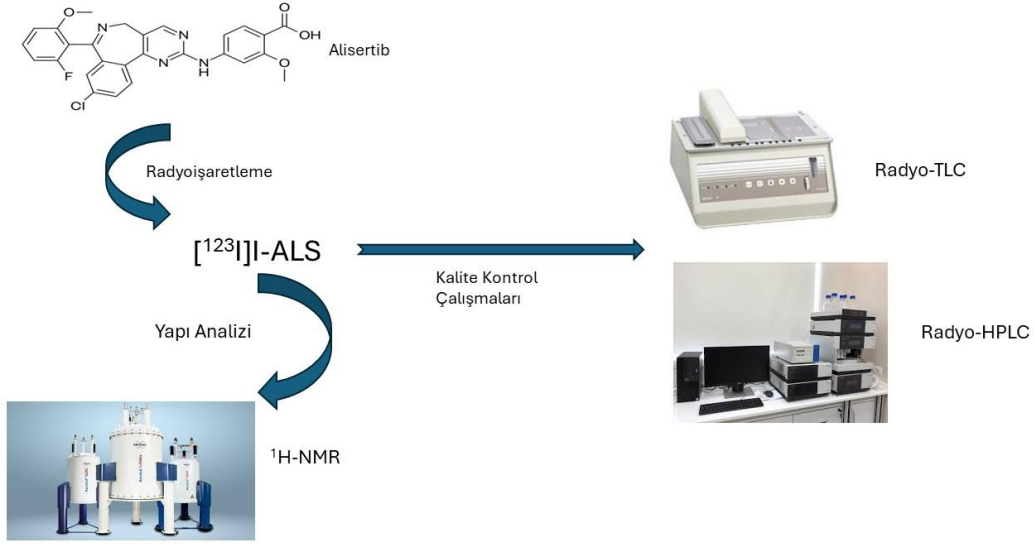
için etkin biyobelirteçler bulunması gereklidir (Malumbres & Pérez De Castro, 2014).

Görüntöleme çalışmalarında kullanılan radyonöklitlerden biri olan iyot-123 (^{123}I) radyonöklidi ile görüntöleme, gama kameralarda (NaI kristali) % 80 verim ve düşük zemin aktivitesi nedeniyle tercih edilmektedir. Elektron yakalama (EC) yoluyla bozulur. Yarılanma süresi 13 saat olup, 159 keV ideal gama emisyonuna sahiptir. Nökleer tıpta kullanılan radyoyodun diğer formları gibi biyokimyasal ekspresyonu stabil iyot-127 (^{127}I) ile aynıdır (Ferris et al., 2021). Aynı elementin farklı izotopları olan, (^{123}I) (gama yayıcı) ve iyot-131 (^{131}I) (gama ve beta yayıcı) teranostik amaçlar için kullanılabilir. Çeşitli kanser türlerinde Aurora-A'nın artmış ekspresyon göstermesi nedeni ile, tümör görüntölemesinde özellikle ileri evre kemoterapi dirençli solid kanserlerde, KDPK ve nöroendokrin prostat kanserinde ALS'nin yeni bir moleküler hedef olduğu düşünölmektedir. Aurora A ekspresyonunun moleküler olarak görüntölenmesi, Aurora A inhibitörleri ile tedavi için mevcut hasta seğıim protokollerine değer katabileceği gibi, Aurora A'nın başarılı bir şekilde görüntölenmesi ile, özellikle kemoterapi dirençli hasta grubunda yeni bir teranöstik tedavi yaklaşımı gelişebileceğini öngörülmektedir. Bu ön çalışma kapsamında, AURK-A ekspresyonunun görüntölenmesi amacıyla, ALS'nin iyot-123 [^{123}I] kullanılarak iodojen yöntemiyle işartlenme potansiyeli araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

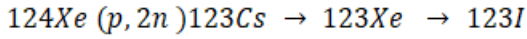
Alisertib (MLN8237) Medchemexpress, tüm analitik reaktifler (HPLC sınıfı metanol, n-oktanol ve asetonitril) Sigma-Aldrich Chemical ve İnce tabaka kromatografi kağıdı (ITLC-silika) Merck Chemical firmalarından temin edilmiştir. Analitik ve izolasyon deneyleri için düşük basınçlı gradyan HPLC sistemi (LC-10ATvp kuaterner pompa, SPD-M20A DAD dedektör, CTO-10AS kolon fırını, SIL 20A-HT otomatik örnekleyci, FRC-10A fraksiyon toplayıcı ve 5µm C18 ODS-3 kolon (250x4.6mm I.D. GL Sciences Inc.) kullanılmıştır. TLRC ölçümleri ise Perkin Elmer Cyclone Fosfor Görüntölüme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İnaktif ($\text{K}^{[127]\text{I}}$) ile kimyasal yapılarını aydınlatmak için Nökleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) deneysel ve teorik spektrumları ile HPLC kromatogramları alınmıştır. Nökleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) analizi Ege Üniversitesi E-BİLTEM Teknoloji Transfer Ofisi'nde gerçekleştirilmiştir. [^{123}I]-NaI TENMAK Nökleer Enerji Araştırma Enstitüsü Proton Hızlandırıcı Tesisinde üretilmiştir.



Şekil-1. Deneysel Çalışmaların Şematik Gösterimi

2.2. Radyoışartlenme Çalışmaları

$[^{123}\text{I}]$ radyonüklidi



nükleer reaksiyonuna göre TENMAK Nükleer Enerji Araştırma Enstitüsü Proton Hızlandırıcı Tesisinde üretilmiştir. Gaz Hedef Odası'ndan alınan $[^{123}\text{I}]$, otomatik Pinctada Üretim Modülü'nde bulunan katyonik kolonda safsız katyonların eliminasyonu sonrasında anyonik kolonda tutulmuştur. Bu kolon, 0,02M NaOH ile elüe edilerek $\text{Na}[^{123}\text{I}]$ formunda ürünü vial içerisinde toplanmıştır. Radyoiodinasyon ($[^{123}\text{I}]\text{-ALS}$) reaksiyonu ise iyodojen metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda iyodojen (250 µg) diklorometan (1 mL) içinde çözülmüş ve iyodojen tüplerine aktararak diklorometanın buharlaşarak tüplerin yüzeylerinde bir film tabakası oluşturacak şekilde kaplanması sağlanmıştır. Radyoiodinasyon reaksiyonuna kadar iyodojen tüpleri +4°C'de saklanmıştır. Radyoiodinasyon için 1 mg Alisertib, 1 mL DMSO içinde çözülmüştür. İyodojen tüplerine 25 µg ALS ve 37 MBq $\text{Na}[^{123}\text{I}]$ eklenmiştir. Elde edilen karışımlar 30 dakika boyunca oda sıcaklığında inkübe edilmiş ve $[^{123}\text{I}]\text{-ALS}$ 'nin radyo işaretleme verimlerini belirlemek için TLRC yöntemi kullanılmıştır.

2.3. İnce Tabaka Radyo Kromatografi (TLRC) Analizi

$[^{123}\text{I}]\text{-ALS}$ radyoligandının radyoışartlenme verimi ve 24 saatlik stabilitesi İnce Tabaka Radyo Kromatografi (TLRC) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Kalite kontrol çalışmaları için sabit faz olarak 10 cm x 1,5 cm boyutlarında silikajel TLC plakaları kullanılmıştır. Radyoaktif örneklerden 2 µL, plakaların alt ucundan 0,5 cm yukarıya damlatılmış ve mobil faz ortamına [n-

butanol/bidistile su/asetik asit (4:2:1)] daldırılmıştır. TLRC plakaları kurutulduktan sonra Perkin Elmer Cyclone Fosfor görüntölme sistemi ise sayılmıştır. İyot-123 $[^{123}\text{I}]$ ve oksitlenmiş İyot-123 $[^{123}\text{I}]$ ve $[^{123}\text{I}]\text{-ALS}$ 'nin alıkonma mesafe (R_f) değerleri, belirlenmiş, $[^{123}\text{I}]\text{-ALS}$ 'nin radyoışartlenme verimleri hesaplanmıştır. $[^{123}\text{I}]\text{-ALS}$ 'nin radyoışartlenme verim açısından stabilitesi ise 1, 4 ve 24. saatlerde İnce Tabaka Radyo Kromatografi (TLRC) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

2.4. Yapı Analizi

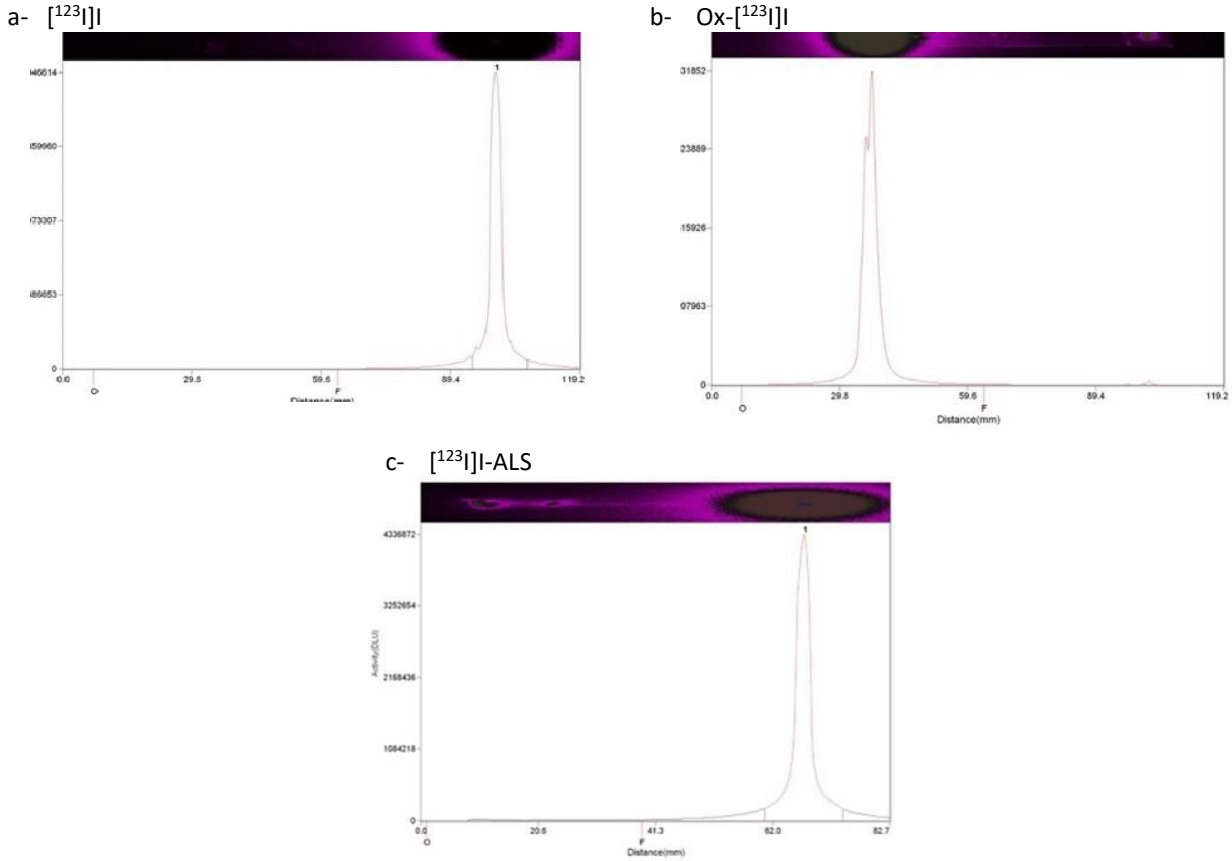
Alisertib (ALS) bileşiği, inaktif iyot formu olan KI ile işaretleme yapılarak elde edilen KI-ALS kompleksi için moleküler yapı karakterizasyonu Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İyot molekülünün ALS'nin aromatik halkasına elektrofilik sübtitüsyonunun konumunu belirlemek için radyoaktif olmayan iyot KI ile iyodinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ALS/iyot/iodojen oranları stokiyometrik olarak 1/2/1 olacak şekilde hazırlanmış, pH değeri 1N NH_4OH ile 8'e ayarlanmıştır. Reaksiyon 12 saat inkübe edilip 0.1N Na_2SO_3 ile tamamlanmıştır. $[^{127}\text{I}]\text{-ALS}$ bileşiğinin Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ve Yüksek Performans Sıvı Kromatografi (HPLC) analizleri radyoışartli $[^{123}\text{I}]\text{-ALS}$ 'yi karakterize etmek için kullanılmıştır. Bileşikler için beklenen teorik NMR spektrumları ise ACD/Labs 6.0 bilgisayar programı kullanılarak oluşturulmuş ve deneysel NMR spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır.

3. Bulgular

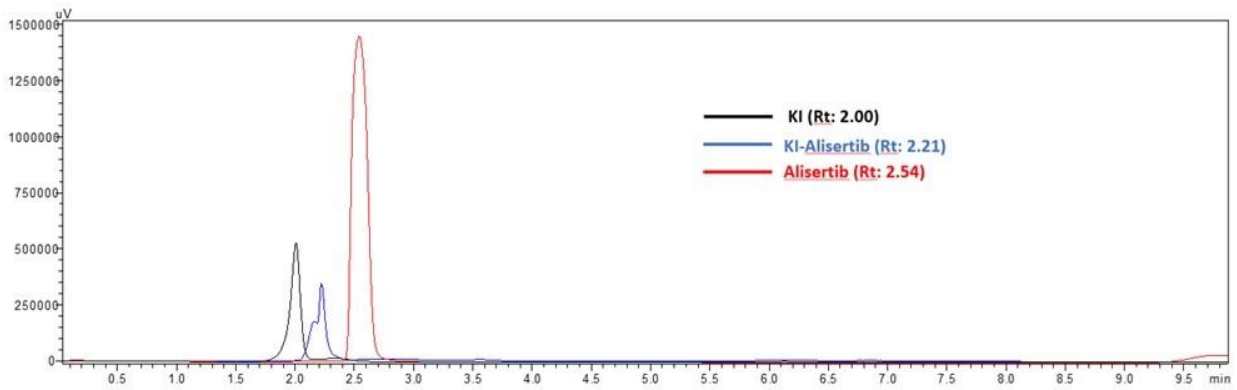
TENMAK-PHT tesisinde yapılan üretim sonucunda son ürün hacmi 2,5 mL olacak şekilde (890 MBq/mL) $[^{123}\text{I}]\text{-NaI}$

elde edilmiştir. Radyoşaretleme çalışmalarına ilişkin TLRC kromatogramları ise Şekil-1'de verilmiştir. TLRC kromatogramları incelendiğinde ^{123}I I, Ox- ^{123}I I ve ^{123}I I-ALS ait R_f değerleri sırasıyla 0,93, 0,37 ve 0,71 olarak bulunmuştur. Kalite kontrol analizlerinde, ^{123}I I-ALS kompleksinin radyokimyasal verimliliği $95,1 \pm 0,98$ (n=3) olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 24 saat sonrasında bu kompleksin radyokimyasal stabilitesinin %90'ın üzerinde kaldığı saptanmıştır.

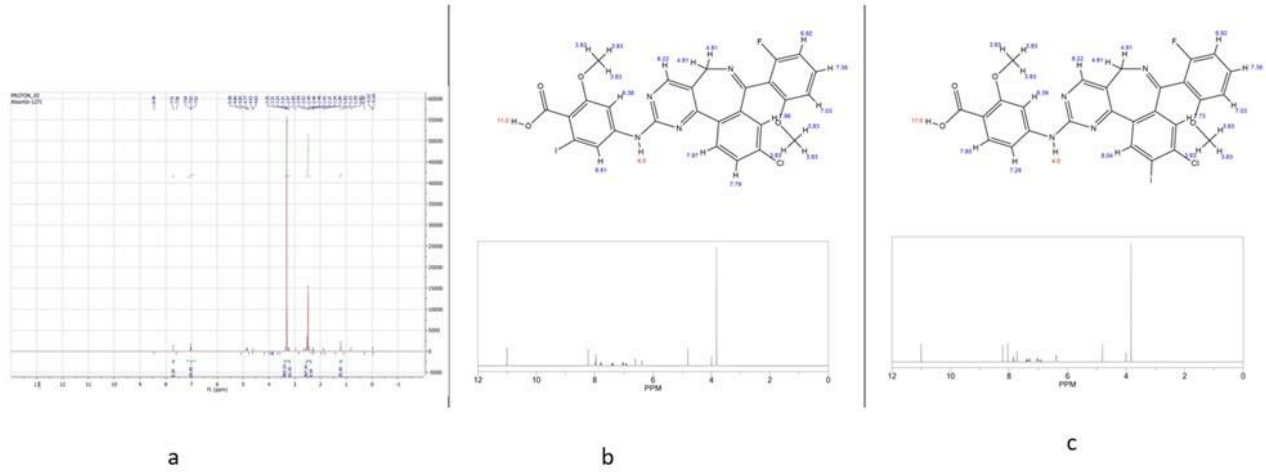
Şekil 2'de ^{127}I I-ALS ait HPLC kromatogramları verilmiştir. Şekil 2'deki HPLC kromatogram analizlerine göre; ALS ve ^{127}I I-ALS bileşiklerine ait alıkonma süreleri sırasıyla 2,54 dakika ve 2,21 dakika olarak saptanmıştır. Şekil 3, teorik ve deneysel ^1H -NMR spektrum analizlerini içermektedir. Şekil 3(b) ve 3(c)'nin detaylı incelemesi ve teorik değerlerle karşılaştırılması sonucunda, ^{123}I I'in potansiyel olarak bağlanabileceği karbon atomlarına komşu hidrojenler için ppm değerlerinin sırasıyla 7,85 ve 7,79 olarak beklenmektedir.



Şekil 2. TLRC Kromatogramları (a- ^{123}I I, b- Ox- ^{123}I I ve c- ^{123}I I-ALS)



Şekil 3. ^{127}I I-ALS HPLC Kromatogramı.



Şekil 4. İnaktif $[^{127}\text{I}]$ -ALS bileşiğinin Deneysel (a) ve Teorik (b ve c) NMR spektrumları.

4. Sonuçlar ve Tartışma

ALS bileşiği $[^{123}\text{I}]$ ile yüksek radyokimyasal verimle radyoşaretlenmiştir. ALS ile yapılan görüntüleme çalışmalarının farklı radyonüklidlerle yapıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda PET görüntüleme için trityum ($[^3\text{H}]\text{H}$) ve karbon-11 ($[^{11}\text{C}]\text{C}$) ile radyoşaretleme yapılmıştır. Radyoşaretleme verimi % 99 üzeri olarak rapor edilmiştir (Goos et al., 2016). Başka bir çalışmada ise sintigrafik görüntüleme için ALS gümüş nanopartiküllerle enkapsüle edilmiş (ALS-NP), enkapsüle edilen ALS-NP'ler teknesyum-99m ($[^{99\text{m}}\text{Tc}]\text{Tc}$) ile yüksek verimle radyoşaretlenmiştir (Locatelli et al., 2014). Literatür taraması yapıldığında ALS'nin $[^{123}\text{I}]$ ile radyoşaretlenmesine ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çalışma sonucunda, $[^{123}\text{I}]$ -ALS bileşiği için radyokimyasal verimlilik $95,1 \pm 0,98$ ($n=3$) olarak saptanmıştır. Ayrıca, $[^{123}\text{I}]$ -ALS'nin 24 saatlik radyokimyasal stabilitesi %90'ın üzerinde olduğu belirlenmiştir. Yapı analiz çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen HPLC sonuçlarına göre K $[^{127}\text{I}]$ -ALS (R_t: 2,00 dk.) ve ALS (R_t: 2,21 dk.) bileşiklerinin farklı alıkonma sürelerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Şekil 2(b) ve 2(c) içerisindeki NMR sonuçlarına bakıldığında ve teorik ppm değerleriyle karşılaştırıldığında, $[^{123}\text{I}]$ 'nin potansiyel olarak bağlanabileceği karbon atomlarına yakın hidrojen atomlarının ppm değerlerinin sırasıyla 7,85 ve 7,79 olduğu gözlemlenmiştir. ALS'nin içerdiği iyot molekülünün, aromatik benzen halkasına ya orto ya da para pozisyonunda bağlandığı düşünülmektedir. Olası yapılar çizilerek 2(b) ve 2(c)'de verilmiştir. Ancak yapıyı daha iyi aydınlatmak için ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve x-ışını kristalografisi yöntemleri kullanılabilir.

ALS bileşiği ile alakalı literatürlere bakıldığında çeşitli biyodağılım çalışmaları ilgi çekmektedir (Goos et al., 2016; Locatelli et al., 2014). $[^{11}\text{C}]$ -ALS'nin nude farelerde *in vivo*

tutulumu ve biyodağılımının ölçüldüğü çalışmada, AURKA protein ekspresyonunu non-invaziv olarak ölçmek ve hastaları tedavi süresince buna göre sınıflandırmak için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Goos et al., 2016). Glioblastomalı fareler üzerinde Ag/Al $@$ PNP-Cltx- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ kullanılarak yapılan *in vivo* çalışmalar, NP'lerin tümörlerde fark edilebilir konsantrasyonlarda olduğunu göstermiştir. Ag/Al $@$ PNP-Cltx- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ kullanıldığında tümör küçülmesi *in vivo* olarak sağlanmıştır (Locatelli et al., 2014). Gerçekleştirilen çalışmalar ALS'nin tümör görüntüleme ve tedavisindeki potansiyelini ortaya koymaktadır. Bu çalışmanın en önemli özelliği, işaretlemeye pahalı ve ulaşılması zor bir radyonüklid ajan olan $[^{123}\text{I}]$ 'ün kullanılmasıdır. Ancak $[^{123}\text{I}]$ ile $[^{131}\text{I}]$ 'in teranostik çift olarak farklı kanser türlerinde kullanılabilme potansiyeli göz önüne alındığında ALS ile $[^{123}\text{I}]$ ün işaretlendiği ilk çalışma olması nedeni ile gerçekleştirilen bu çalışma ve sonuçlarının geliştirilmeye açık ve önemli olduğu düşünülmektedir.

Aurora A ekspresyonunun moleküler olarak görüntülenmesine yapılan çalışmanın Aurora A inhibitörleri ile tedaviye yönelik hasta seçim protokollerine değer katabileceği gibi, Aurora A'nın başarılı bir şekilde görüntülenmesine bağlı olarak, özellikle kemoterapi dirençli hasta grubunda yeni bir teranöstik tedavi için önemli veriler sağlayacağı öngörülmektedir. Bu ön çalışma, Aurora A ekspresyonunun görüntülenmesi amacıyla gerçekleştirilmiş olup, bulguları desteklemek için daha kapsamlı *in vitro* ve *in vivo* prelinik araştırmalara ihtiyaç duyulduğu düşünülmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Bu makale 26-30/04/2023 tarihleri arasında Antalya'da düzenlenen 35. Ulusal Nükleer Tıp Kongresi adlı etkinlikte sözlü bildiri olarak sunulmuş ve özeti kongre bildiri özet kitabında basılmış "Aurora A Kinaz İnhibitörü

Alisertibin İyot-123 (123I) ile Radyoışartlenme Potansiyelinin İncelenmesi" başlıklı bildirisinin tamamlanmış halidir.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Fikir Sahibi, Deney tasarımı, Kaynaklar, Metodoloji, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Kaynaklar, Biçimsel analiz, Yazma – orijinal taslak,

Yazar 3: Araştırma, Kaynaklar, Yazma-orijinal taslak

Yazar 4: Araştırma, Kaynaklar, Yazma-orijinal taslak

Yazar 5: Deney tasarımı, Kaynaklar, Metodoloji, Araştırma, Deney,

Yazar 6: Kaynaklar, Görselleştirme, Araştırma, Biçimsel analiz, Yazma – orijinal taslak

Yazar 7: Kaynaklar, Araştırma, Biçimsel analiz, Yazma –orijinal taslak

Yazar 8: Araştırma, Deney tasarımı, Proje Yöneticisi, Yazma –orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

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

Verilerin Kullanılabilirliği

Veri kümeleri istek üzerine mevcuttur. Bu makalenin sonuçlarını destekleyen ham veriler, yazarlar tarafından herhangi bir çekince olmaksızın sunulacaktır.

Teşekkür / Acknowledgement

Bu araştırma kapsamında malzeme desteği veren Suarge Biyoteknoloji Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi ve makalenin gözden geçirilmesine katkı veren Prof. Dr. Uğur AVCIBAŞI'na teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Beltran, H., Rickman, D. S., Park, K., et al. Molecular characterization of neuroendocrine prostate cancer and identification of new drug targets. *Cancer Discovery*, (2011). 1(6), 487–495. <https://doi.org/10.1158/2159-8290.CD-11-0130>

Borisa, A. C., & Bhatt, H. G. et al, A comprehensive review on Aurora kinase: Small molecule inhibitors and clinical trial studies. *European Journal of Medicinal Chemistry*, (2017) 140, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.08.045>

D'Assoro, A. B., Haddad, T., Galanis, et al, E. Aurora-A kinase as a promising therapeutic target in cancer. *Frontiers in Oncology*, (2016). 5(JAN). <https://doi.org/10.3389/fonc.2015.00295>

Ding, Y. H., Zhou, Z. W., Ha, C. F., et al, Alisertib, an Aurora kinase A inhibitor, induces apoptosis and autophagy but inhibits epithelial to mesenchymal transition in human epithelial ovarian cancer cells. *Drug Design, Development and Therapy*, (2015) 9, 425–464. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S74062>

Ferris, T., Carroll, L., Jenner, S., Aboagye, E. O. et al, Use of radioiodine in nuclear medicine—A brief overview. In *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 2021, pp. 92–108). <https://doi.org/10.1002/jlcr.3891>

Friedberg, J. W., Mahadevan, D., Cebula, et al, E. Phase ii study of alisertib, a selective aurora a kinase inhibitor, in relapsed and refractory aggressive B- And T-cell non-Hodgkin lymphomas. *Journal of Clinical Oncology*, (2014) 32(1), 44–50. <https://doi.org/10.1200/JCO.2012.46.8793>

Gerson, J. N., Handorf, E., Villa, D et al, Survival Outcomes of Younger Patients With Mantle Cell Lymphoma Treated in the Rituximab Era. *J Clin Oncol*, 2019, 37, 471–480. <https://doi.org/10.1200/JCO.18.00690>

Goos, J. A., Verbeek, J., Geldof, A. A. et al. Molecular imaging of aurora kinase A (AURKA) expression: Synthesis and preclinical evaluation of radiolabeled alisertib (MLN8237). *Nuclear Medicine and Biology*, (2016)43(1), 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2015.08.007>

Locatelli, E., Naddaka, M., Uboldi et al. Targeted delivery of silver nanoparticles and alisertib: In vitro and in vivo synergistic effect against glioblastoma. *Nanomedicine*, 2014, 9(6), 839–849. <https://doi.org/10.2217/nnm.14.1>

Malumbres, M., Pérez De Castro Aurora kinase A inhibitors: Promising agents in antitumoral therapy. In *Expert Opinion on Therapeutic Targets* 2014, pp. 1377–1393 <https://doi.org/10.1517/14728222.2014.956085>

Mignogna, C., Staropoli, N., Botta, C., Aurora Kinase A expression predicts platinum-resistance and adverse outcome in high-grade serous ovarian carcinoma patients—*Journal of Ovarian Research*, 2016, 9(1). <https://doi.org/10.1186/s13048-016-0238-7>

Niu, H., Manfredi, M., Ecsedy, J. A. Scientific rationale supporting the clinical development strategy for the investigational Aurora A kinase inhibitor alisertib in cancer. In *Frontiers in Oncology*, 2015. Vol. 5, Issue Aug <https://doi.org/10.3389/fonc.2015.00189>

Schneider, M. A., Christopoulos, P., Muley, T. AURKA, DLGAP5, TPX2, KIF11 and CKAP5: Five specific mitosis-associated genes correlate with poor prognosis for non-small cell lung cancer patients. *International Journal of Oncology*, 2017 50(2), 365–372. <https://doi.org/10.3892/ijo.2017.3834>

Tagal, V., Wei, S., Zhang, W SMARCA4-inactivating mutations increase sensitivity to Aurora kinase A inhibitor VX-680 in non-small cell lung cancers. *Nature Communications*, 2017 <https://doi.org/10.1038/ncomms14098>

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat Bileşiğinin Demir (III) İyonu ile Kompleksleşme Özelliklerinin in Silico İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 23.04.2024

Kabul/Accepted: 29.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

In Silico Investigation Of The Complexation Properties of S,S'-bis(2-pyridinyl)-2,2'-dithiosalicylthioat Compound with Iron (III) Ion

Ümit ÇALIŞIR¹ , Baki ÇİÇEK^{2*} 

¹Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Kezer Kampüsü, Siirt, Türkiye.

²Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Çağış Kampüsü, Balıkesir, Türkiye.

© Afiyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiği disülfid bağı içeren kükürtlü bileşiklerdendir. Ayrıca bileşikte tiyoester grupları mevcuttur. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiğinin sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu ile belirlenen ekstraksiyon sabitleri ve sonuçlarına göre Fe³⁺ iyonuna yüksek afinite gösterdiği (% Ext.: 98.02) literatürde verilmektedir. Bu bileşiğin ve yüksek oranda oluşturduğu demir (III) kompleksinin, bu çalışma kapsamında yük dağılımı, elektrostatik dağılım haritaları, enerji parametreleri ve moleküler orbitalleri HyperChem programı ile hesaplanmıştır. Bileşiğin ve demir (III) kompleksinin en kararlı yapılarının belirlenmesi oluşan kompleksin oluşumuna dair enerji parametrelerinin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında oluşan demir (III) kompleksinin daha düşük enerjiye sahip olduğu, iyonlaşma potansiyelinin daha düşük olduğu ve LUMO-HOMO elektron boşluğunun daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hesapsal kimya; Tiyoester; Disülfid bağı; Demir (III) kompleksi; Hyperchem; HOMO-LUMO.

Abstract

S,S'-bis(2-pyridinyl)-2,2'-dithiosalicylthioat compound is one of the sulfur compounds containing disulfide bonds. Additionally, there are thioester groups in the compound. It is reported in the literature that S,S'-bis(2-pyridinyl)-2,2'-dithiosalicylthioat compound has a high affinity for Fe³⁺ ion (Ext. %: 98.02) according to the extraction constants and results determined by liquid-liquid ion pair extraction. Within the scope of this study, the charge distribution, bond lengths, electrostatic distribution maps, energy parameters and molecular orbitals of this compound and the iron (III) complex it forms at high levels were calculated with the HyperChem program. The most stable structures of the compound and the iron (III) complex were determined and the energy parameters of the formation of the complex were determined. In the light of the data obtained, it was determined that the iron (III) complex formed had lower energy, lower ionization potential and lower LUMO-HOMO electron gap.

Keywords: Computational chemistry; Thioester; Disulfide bond; Iron (III) complex; HyperChem; HOMO-LUMO.

1. Giriş

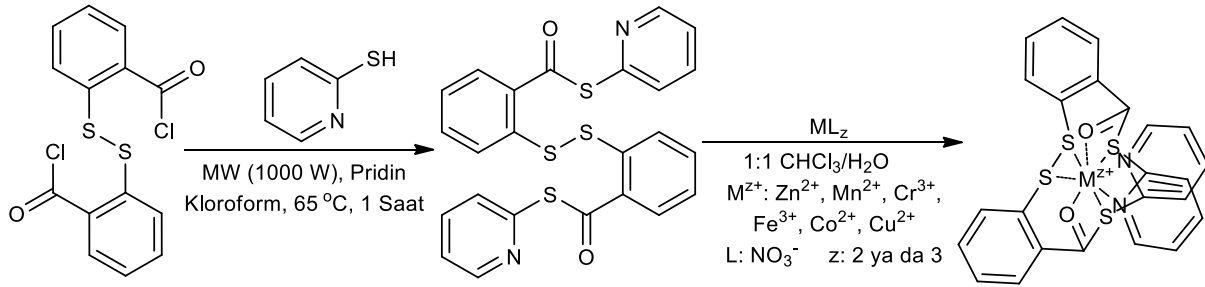
Kükürt donör atomu içeren bileşikler özellikle ağır metaller ve değerli metaller olmak üzere birçok geçiş grubu elementi ile yüksek afinite sergilemektedir (Çalışır 2022, Çalışır vd. 2022, Çiçek and Çalışır 2016, Hutchison vd. 2008). Kükürt atomunun çapının diğer donör atomlardan büyük olması (oksijen, azot, vb.), tiyoester bileşiğinin dış çeperine yerleşerek yüksek kompleksleşmeler yapmasına imkan sağlamaktadır (Pedersen 1991). Bileşiklerde tiyoeter, tiyoester, disülfid, vb. farklı fonksiyonel gruplar şeklinde yer almaktadırlar (Eshghi vd. 2007, Gilbert 2013). Metal kompleksleşmelerinde üzerinde yer alan yan kollara ve

diğer donör atomların varlığı sayesinde farklı metal iyonlarına ilgi göstermesi sağlanabilmektedir (Çalışır ve Çiçek 2017).

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiği daha önceki çalışmalarımızda sentezlenmiş ve krom (III), kobalt, bakır (II), mangan (II), demir (III) ve çinko iyonlarıyla metal kompleksleşmesi incelenmiştir (Şekil 1) (Çalışır 2021). S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyooat bileşiği, 2-merkaptopiridin ile 2,2'-ditiyodibenzoil klorür bileşiklerinin bazik ortamda ve yeşil kimyanın öncülerinden olan mikrodalga destekli sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Disülfid bağı ve tiyoester grupları içeren bileşiğin karakterizasyonundan sonra bazı seçilen

iyonlarla kompleksleşmesi sıvı-sıvı iyon çiftleri ekstraksiyonu ile tespit edilmiştir. Bileşiğin en çok demir (III) kompleksi ile kompleksleşme yaptığı tespit edilmiştir (~%98) (Çalışır 2021). Bu verilerden yararlanılarak hem

bileşiğin hem de yüksek kompleksleşme gerçekleştirdiği demir (III) kompleksinin bazı in silico parametreleri incelenmiştir.



Şekil 1. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin sentez şeması ve metal kompleksleşmesi.

Teorik kimya, sentetik kimya ve diğer alanlarda öncü araştırmalarda sıklıkla kullanılan bir kimya dalıdır. Deney şartlarının ve mekanizmalarının optimize edilmesi, teorik kimyanın önemli bir kullanım sebebidir ve yeşil kimyayı desteklemek için verimli deneylerin kurgulanmasını sağlar (Çalışır ve Çiçek 2022). Yarı ampirik hesaplamaların sonuçları, kimyasal süreçlerin birçok termodinamik ve kinetik yönünü araştırmak için kullanılabilir. Moleküllerin enerjileri ve geometrilerinin kimyasal olaylarla açık ilişkileri vardır. Atomik yükler ve Sınır Orbitaleri gibi diğer nicelikler daha az tanımlanmıştır, ancak yararlı niteliksel sonuçlar sağlar (Çalışır ve Çiçek 2023, Howard vd. 1994). Moleküler Orbital hesaplamasında toplam enerji, elektronik kinetik enerjilerin ve sistemdeki tüm elektronlar ile atom çekirdekleri arasındaki etkileşimlerin net sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu, Born-Oppenheimer yaklaşımına göre nükleer hareket için potansiyel enerjidir. Bir molekülün kararlı geometrisi minimum toplam enerjiye sahiptir. Farklı enerji minimumlarındaki (yerel minimum artı global minimum) geometriler, bir molekülün farklı kararlı veya yarı kararlı konformasyonlarını ve izomerlerini tanımlar. Diferansiyel örtüşmenin ihmal edildiği yöntemlerle (NDO yöntemleri) yapılan geometri optimizasyonları genellikle enerji minimumlarına karşılık gelen geometriler sağlar (Calisir ve Çakır 2022, Howard vd. 1994, Kumer vd. 2019). HyperChem, elektronların bağlanma enerjisini hesaplarken aynı zamanda oluşum ısısını da hesaplar. PM3, 298 K'de bir dizi molekül için deneysel olarak belirlenmiş oluşum ısılarına (entalpileri) uygun hale getirilerek parametrelendirilir. Oluşum ısısı, bu yöntemler için atomik oluşum ısısının bağlanma enerjisinden çıkarılmasıyla hesaplanır. Oluşum ısısı, doğrudan hesaplanan bağlanma enerjisinden daha faydalı olup genellikle sonuçların değerlendirilmesinde tercih edilmektedir (Howard vd. 1994).

Bu çalışma kapsamında S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin ve demir (III) iyonu ile metal

kompleksinin bazı teorik parametrelerinin özellikleri HyperChem Professional 8.0.1 yazılımı ile hesaplanmıştır. Bileşiğin ve demir (III) kompleksinin, elektrostatik potansiyeli, yük dağılımı, toplam enerji seviyesi, oluşum ısısı ve bağlanma enerjisi LUMO-HOMO boşluğu gibi enerji parametreleri tespit edilmiştir. Elde edilen veriler, bileşik ve kompleksin reaktivitesi, olası tepkimelerde nükleofilik ya da elektrofilik özellikleri hakkında bilgiler sunmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Hesaplamalar

HyperChem Professional 8.0.1 yazılımı, karmaşık kimyasal hesaplamaların gerçekleştirilmesine olanak sağlayan, moleküler çapta modelleme ve simülasyon yapabilen bir programdır. Bu çalışma kapsamında da bazı kuantum parametrelerinin hesaplamaları Intel (R) Core (TM) i3 CPU M380 @ 2.53 GHz işlemcili bir masaüstü bilgisayar yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Öncelikle hem S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin hem de demir (III) kompleksinin iki boyutlu açık yapısı HyperChem üzerinde çizilmiştir. Bileşiğin ve kompleksinin geometrik optimizasyonu, moleküler mekanik (MM+) ve yarı ampirik (PM3: Stewart's PM3 (AM1'in yeniden parametrelendirilmesi)) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece bileşik ve metal kompleksinin en düşük enerjili konformasyonu tespit edilmiştir. Geometri optimizasyonları gerçekleştirilirken, vakum sonlandırma koşuluyla Polak-Ribiere algoritması ve RMS gradyanı ($0.01 \text{ kcal } \text{Å}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ veya 950 maksimum döngü) kullanılarak belirlenmiştir. Başvurulan PM3 yaklaşımı, hesaplamalı kimyanın 3 numaralı parametrik yöntemine dayanmaktadır ve kuantum hesaplamalarının yarı deneysel yöntemine dahil edilmiştir. Ayrıca çeşitli moleküler özellikleri benzetim edebilen bir Hamiltoniyen yöntemidir. PM3 yaklaşımı, parametrelendirilmiş bir yarı deneysel Hamiltoniyen yöntemidir (Çalışır 2022). PM3, diatomik diferansiyel örtüşme (NDDO) yaklaşımının ihmal edilmesine dayanan AM1'in (Austin Model 1) yeniden parametrelendirilmesidir. NDDO, Coulomb ve değişim

integralleri hesaplanırken tüm tek merkezli diferansiyel örtüşme terimlerini korur. PM3, AM1'den yalnızca parametre değerlerinde farklılık göstermektedir. PM3'e ilişkin parametreler, çok daha fazla sayıda ve daha geniş çeşitlilikte deneysel ve hesaplanmış moleküler özelliklerin karşılaştırılmasıyla türetilmiştir. Tipik olarak bağlanmamış etkileşimler PM3'te AM1'e göre daha az etkileşime girmektedir. PM3 öncelikle organik moleküller için kullanılmasına rağmen birçok ana grup elementi için de parametrelendirilmektedir. PM3 ayrıca geçiş metali içeren bileşiklerin (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Rh, Pd, Hf, Ta ve W) incelemesi için de kullanılabilir (Howard vd. 1994).

3. Bulgular ve Tartışma

Daha önceki çalışmalarımızda sentezlenen ve metal kompleksleşme özellikleri tespit edilen S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiği bu çalışma kapsamında seçilmiştir (Çalışır 2021). Bileşiğin en yüksek kompleksleşme gerçekleştirdiği demir (III) iyonu ile oluşturabileceği muhtemel kompleks yapıları çizilerek enerji parametreleri tespit edilmiştir. Her ne kadar moleküler mekanik yöntemleri nükleofilik bağ oluşumu ile bağ kırınımı gibi olaylarla sistemin elektronlarını göz ardı yapması sebebiyle hesaplama yapsa da sistemin toplam enerjisinin belirlenmesinde yararlanılan yöntemlerden bazılarıdır (Çalışır ve Çiçek 2023). Bu çalışma kapsamında HyperChem yazılımı ve moleküler mekanik yöntemleri kullanılarak geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bileşik ve bileşiğin demir (III) kompleksinin toplam enerji değerleri ve gradienti hesaplanmış ve Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 1'e göre, S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin toplam enerjisinin, aynı bileşiğin demir (III) kompleksinin toplam enerjisi kıyaslanmış ve demir (III) kompleksinde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 1. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin geometrik optimizasyon (moleküler mekanik) verileri.

	Enerji (kcal/mol)	Gradient
S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot	38.4559	0.0099
S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot-demir (III) kompleksi	241.6166	0.0094

Yarı-deneysel (ampirik) yöntemler, moleküler mekanik yöntemlerinin eksikliklerini tamamlanmak için bu çalışmada başvurulan ikinci yaklaşım olmuştur. Yarı-ampirik bir yöntemde, PM3 fonksiyonelleri kullanılarak hidrojen bağlarına benzeyen moleküller arası etkileşimler de hesaplanabilmektedir (Çalışır 2022).

Çizelge 2. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiği ve demir (III) kompleksinin yarı-deneysel (semi-empirical) geometrik optimizasyonunda elde edilen parametreler.

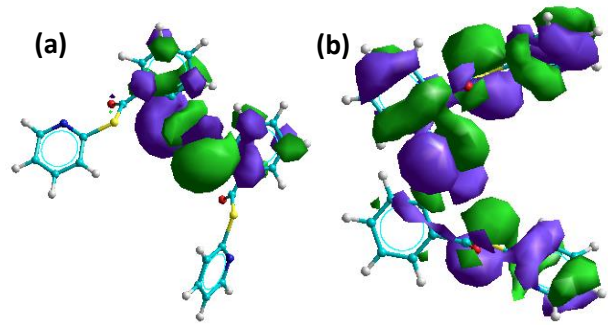
	S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot	S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot demir (III) kompleksi
Elektron Sayısı	158	166
Çift Eşleşmiş Seviye Sayısı	79	83
Sistemin Yükü	0	0
Toplam Orbital Sayısı	144	153
Toplam Enerji (kcal/mol)	-109369.4735	-121768.7113
Toplam Enerji (a.u.)	-174.2913	-194.0508
Bağlanma Enerjisi (kcal/mol)	-5447.0141	-5846.0455
İzole Atomik Enerji (kcal/mol)	-103922.4594	-115922.6658
Elektronik Enerji (kcal/mol)	-885362.2014	-1124788.0140
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi (kcal/mol)	775992.7279	1003019.3027
CI için kullanılan Eşleşmiş / Eşleşmemiş Orbital Sayısı	3 / 3	3 / 3
CI için Enerji (kcal/mol)	0.0000	0.0000
CI için Kullanılan Konfigürasyon Sayısı	19	19
Oluşum Isısı (kcal/mol)	-98.6959	-201.0355
Referans Konfigürasyon Gradienti (kcal/mol/Ang)	0.0075	0.0066
Simetri (Moleküler Nokta Grubu)	C1	C1

Çizelge 2'de verilen veriler, PM3 yarı deneysel yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Hem bileşikte hem de kompleksinde yüksek elektron yoğunluğu ve çift eşleşmiş seviye sayısı yüksek olmasına rağmen sistem net yükü sıfırdır. Ayrıca CI enerji seviyesi hesaplanırken üçer eşleşmiş/eşleşmemiş orbital ve 19 konfigürasyon kullanılmasına rağmen herhangi bir etkileşim gözlenmemiştir. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiği ve demir (III) kompleksinin toplam enerjileri karşılaştırıldığında bileşiğin demir (III) kompleksinin toplam enerjisinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Doğrudan hesaplanan bağlanma enerjisi ve birçok atomun oluşum ısısı dikkate alınarak elde edilen oluşum

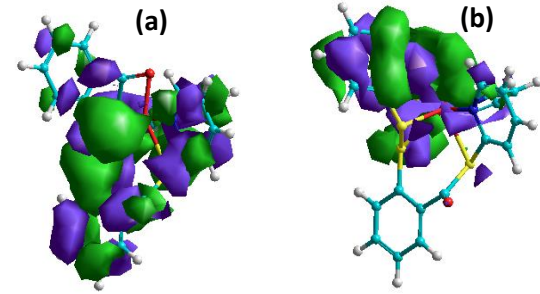
ısı da metal kompleksinde daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum elde edilen demir (III) kompleksinin daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca moleküler nokta grupları hem bileşik hem de bileşiğin demir (III) kompleksi için C1 olarak belirlenmiştir.

Klopman-Salem denklemine göre her molekülde bir tane olmak şartıyla atom çiftleri üzerindeki net yükler arasında elektrostatik çekimleri ve itmeler mevcuttur. Ayrıca iki molekül üzerindeki dolu ve boş moleküler orbitaller arasında da etkileşimler bulunmaktadır. Denklemeye göre reaksiyon en uygun etkileşim enerjisini oluşturacak şekilde ilerlemelidir (Klopman 1968, Salem 1968a, Salem 1968b). Reaksiyon, bir tarafta yükler arasındaki uygun elektrostatik etkileşimle gerçekleşirken diğer bir tarafta ise Frontier yörüngelerinin uygun bir şekilde örtüşmesiyle gerçekleşir. Sınır (Frontier) Orbital Teorisi bu denkleme ek bir varsayım sağlamaktadır. Bu varsayıma göre yalnızca en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki etkileşimleri dikkate alınmakta ve bu orbitaller en küçük enerji ayırımına sahip olduğundan Klopman-Salem denkleminde küçük bir payda oluşturmaktadır. Yükler arasındaki etkileşim; en pozitif yükün en negatif yük ile etkileşime girmesi üzerinedir. Bu iyonik reaksiyon genellikle güçlü polar reaktanları içerir. Ayrıca, HOMO ve LUMO'nun en uygun şekilde örtüşebileceği etkileşimler, yani az polar reaktanlarla gerçekleşmelidir. Çünkü paydanın küçük olması için ikisi de benzer enerjilere sahip olmalıdır (Fleming 2010, Howard vd. 1994, Fleming 2010).

Şekil 2 ve Şekil 3'de *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin LUMO ve HOMO orbitalleri, Çizelge 3'de de bu moleküler orbitallerin enerji seviyeleri verilmiştir. LUMO ve HOMO orbitallerinde pozitif değerler yeşil renk ile negatif değerler ise mor renkle verilmiştir. Herhangi bir bileşiğin kimyasal reaktivitesinin tespit edilmesinde, elektrofil ve nükleofil olarak davranışlarının ortaya çıkarılmasında HOMO ve LUMO enerji seviyeleri, LUMO-HOMO enerji boşluğu (ΔE) oldukça önemlidir. ΔE değerinin büyüklüğü ile bileşiğin reaktivitesi ters orantılıdır (Çalışır ve Çiçek 2023). Şekil 2'de verilen *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin LUMO ve HOMO orbitalleri incelendiğinde HOMO enerji düzeylerinden yoğunluk olduğu gözlenmektedir. Ancak LUMO orbitalleri oldukça yetersizdir. Bu durum bileşiğin nükleofilik özelliğinin baskın olmasını desteklemektedir. Şekil 3'de verilen *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot-demir (III) kompleksinin LUMO ve HOMO orbitalleri incelendiğinde LUMO orbitallerinin oldukça baskın olduğu ve kompleksin elektrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 2. *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin LUMO (a) ve HOMO (b) orbitalleri.



Şekil 3. *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot – demir (III) kompleksinin LUMO (a) ve HOMO (b) orbitalleri.

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin Çizelge 3'de LUMO-HOMO aralığı (ΔE) değerleri verilmiştir. Bu ΔE değerleri incelendiğinde *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin, demir (III) kompleksine göre daha yüksek bir LUMO-HOMO enerji boşluğuna sahip olması bileşiğin daha düşük reaktivite göstermesini açıklamaktadır (bileşik, 6.8049 eV ve kompleks, 5.0987 eV).

Koopmans teoreminden yararlanarak bileşiğin ve kompleksinin muhtemel iyonlaşma potansiyeli (IE), literatüre göre negatif değerli HOMO enerjileri üzerinden hesaplanmıştır (Çalışır ve Çakır 2022). Koopmans Teoremi, kapalı kabuklu bir molekülün birinci iyonlaşma enerjisinin, işgal edilen en yüksek yörüngenin (HOMO) enerjisiyle ikinci dereceye yaklaştığını belirtir. İyonlaşma sırasında geri kalan elektronlar yeniden düzenlenir ve bu teoreme dikkate alınmayan ek bir enerji terimine katkıda bulunur. Ancak Koopmans teoremi birçok durum için geçerlidir ve Moleküler Orbital hesaplamalarından fotoelektron spektrumlarının yorumlanmasına olanak sağlar. Yörünge enerjilerinin daha yüksek iyonizasyon potansiyellerine makul ölçüde yaklaşabileceği de doğrudur. İyonlaşma potansiyellerindeki hatalar tipik olarak bir eV'un onda birkaçı kadardır, yani toplamın küçük bir yüzdesidir (Stewart 1990, Stewart 1970). Çizelge 3'de verilen iyonlaşma potansiyeli enerjileri incelendiğinde bileşiğin 1. iyonlaşma enerjisi (-9.1944 eV) daha düşük değere sahiptir. Dolayısıyla iyon dipol etkileşme kabiliyeti artmaktadır. Bu etkileşme

kabilyetinden dolayı demir (III) iyonuna yüksek afinite göstermektedir.

Çizelge 3. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin HOMO, LUMO, ΔE ve 1. iyonlaşma potansiyeli değerleri.

Bileşik	HOMO, eV	LUMO, eV	ΔE, (LUMO-HOMO aralığı)	1. İyonlaşma Enerjisi (IE), eV
S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot	-9.1944	-2.3895	6.8049	-9.1944
S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot-demir (III) kompleksi	-6.7660	-1.6673	5.0987	-6.7660

Elektronegatiflik değeri, metal ve bileşik arasında gerçekleşen elektron transferi açısından önemli bir parametredir. Gerçekleşecek elektron transferi için ΔN değeri hesaplanmıştır. ΔN değeri hesaplanarak oluşan elektron transfer değeri bulunmaktadır. Bu değeri hesaplamak için aşağıda verilen denklem kullanılmıştır.

$$\Delta N = \frac{X_M - X_L}{2(\eta_M + \eta_L)} \quad (1)$$

Bu denklemde X_M metal elektronegativitesi, X_L ligand elektronegativitesi, η_M metal iyonu sertliği ve η_L ligand sertliğini simgelemektedir. Bu değerler literatürde verilen formülasyon kullanılarak hesaplanmıştır (Kaya vd. 2016). Yukarıda verilen denklemden, inhibitörün elektronegatiflik değerleri arttıkça metal ile inhibitör arasındaki elektron transfer değerinin azaldığı görülmektedir. Metal iyonu sertliği ve metal iyonu elektronegativitesi literatürden elde edilmiştir (Çiçek and Çalışır 2016). Bileşiğin elektronegativitesi ve sertliği de literatüre göre hesaplanmıştır (Kaya vd. 2016; Çiçek and Yıldız 2011).

Çizelge 4. S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin elektron transfer değeri ve diğer bazı parametreleri.

	X_M	X_L	(η_M)	η_L	ΔN
Bileşik	1.83	-5.7920	92	6.8049	0.3202
Kompleks	1.83	-4.2142	92	5.0987	0.2539

Çizelge 4 incelendiğinde elektron transfer değerinin, ΔN, S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Ancak S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin elektron transfer değeri demir (III) kompleksinin elektron transfer değerinden daha düşüktür. Bu durum S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin daha yüksek reaktivitesine işarettir.

Genel olarak nükleofiller pozitif yüklü bölgelerdeki moleküllere saldırırken, elektrofiller de negatif yüklü

bölgelere bağlanmaktadır. Özellikle "sert" nükleofilleri ve elektrofilleri içeren reaksiyonlar için, bir moleküldeki atomik yüklerden iyonik reaktivite bölgeleri belirlenebilir. Elektrostatik potansiyel ile bu durum kesin ifade ile açıklanırken, yükler de elektron dağılımının ana özelliklerinin ön izlemesi olarak kullanılabilir. Atom yüklerine dayalı iyonik reaktivite tahminleri, aynı elementin farklı atomlarını karşılaştırırken genellikle daha güvenilirdir (Howard vd. 1994).

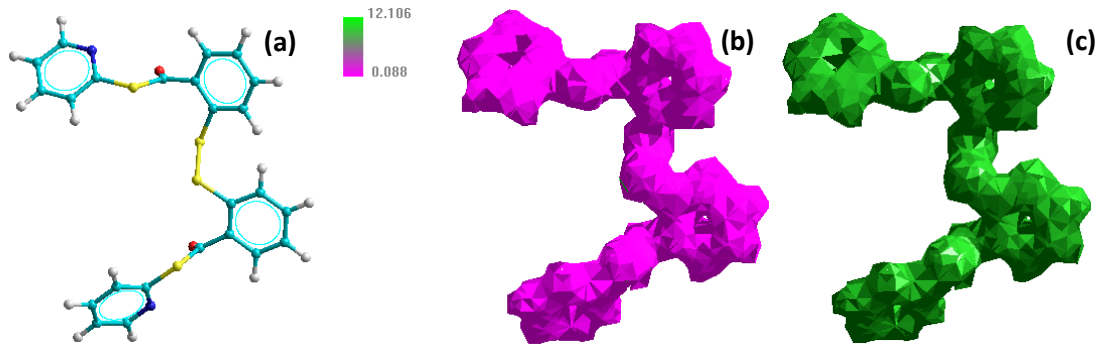
Elektrostatik potansiyel, bir moleküldeki reaksiyon yerlerini bulmak için faydalıdır: Pozitif yüklü türlere, elektrostatik potansiyelin güçlü bir şekilde negatif olduğu yerden saldırma eğilimi mevcuttur (elektrofilik saldırı). Atomik yükler, büyük negatif değerlerin (elektrofilik saldırı bölgeleri) nerede meydana gelebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, elektrostatik potansiyelin en büyük negatif değerinin mutlaka en büyük negatif yüke sahip atoma bitişik olması gerekmektedir.

S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin ve demir (III) kompleksinin 3D gösterimleri, elektrostatik potansiyel ve toplam yük dağılım haritaları sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir.

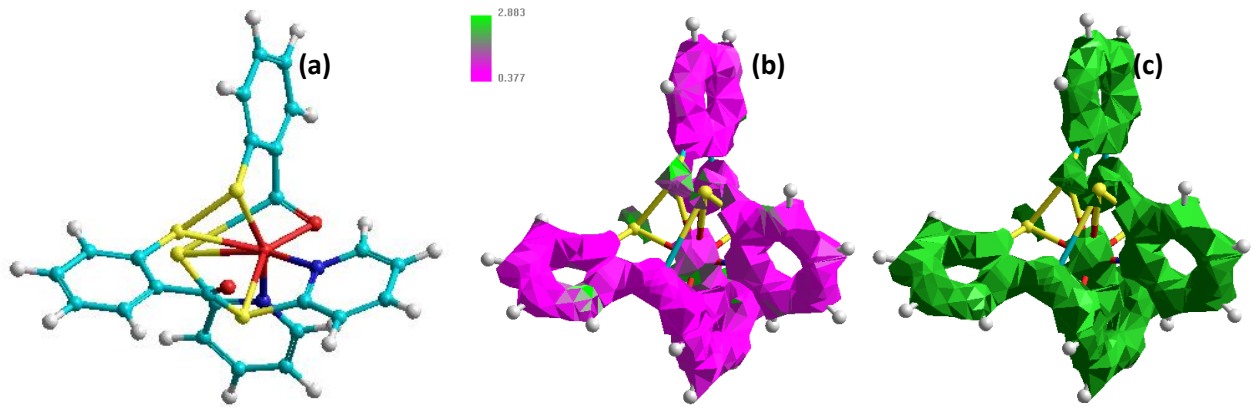
Bileşiğin ve demir (III) kompleksinin elektrostatik potansiyel gösterimi incelendiği zaman bileşiğin kendisinde daha çok pembe ile gösterilen düşük potansiyel enerjinin bulunduğu, komplekste ise yer yer yeşil ile gösterilen yüksek potansiyel enerji konumlandığı tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğin toplam yük dağılımı haritası incelendiğinde, bileşiğin üzerinde negatif yükün neredeyse eşit olarak dağıldığı ve komplekste ise yer yer negatif yükün azaldığı gözlenmiştir. Bu sebeple konformasyon-afinite uyumu hesapsal ile deneysel karşılaştırmada yüksek uyum göstermektedir. Bileşiğin reaktivitesinin kompleksten daha yüksek olduğu bu varsayımdan çıkarılabilir.

4. Sonuçlar

Teorik kimya birçok bilim dalına ön değerlendirme, öngörü, sebep-sonuç ilişkisini göz önünde bulundurarak deney öncesi çalışma ile ilgili optimizasyonların oluşturmasına öncülük ederek zaman, malzeme israfını önlemesi sebebiyle birçok bilim insanına rehberlik yapmaktadır. Ayrıca deneysel olarak elde edilen verilerin ispatlanması ya da desteklenmesi amacıyla sıklıkla hesaplamalı kimyaya başvurulmaktadır. Bu çalışmada da daha önceki çalışmalarda sentezlenerek ve karakterize edilen S,S'-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyoot bileşiğinin HyperChem Professional 8.0.1 yazılımı ile enerji parametreleri ile moleküler orbitalleri hesaplanmıştır.



Şekil 4. *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin 3D yapısı (a), elektrostatik potansiyel (b) ve toplam yük dağılımı (c).



Şekil 5. *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot – demir (III) kompleksinin 3D yapısı (a), elektrostatik potansiyel (b) ve toplam yük dağılımı (c).

Ayrıca bileşiğin demir (III) iyonu ile yüksek oranda kompleksleşme yaptığı tespit edilmiş ve bu çalışmada bileşiğin demir (III) kompleksinin enerji parametreleri ile moleküler orbitalleri hesaplanmıştır. Oluşan kompleksin daha düşük enerjiye ve daha düşük LUMO-HOMO enerji boşluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin demir (III) iyonunuyla yüksek kompleksleşme yapması bu şekilde açıklanmaktadır. Bileşiğin ve metal kompleksinin elektrostatik potansiyel haritaları ve yük dağılım haritasına göre demir (III) kompleksinin daha kararlı olduğu söylenebilir. Oluşan kompleksin oluşum ısısı daha düşüktür. Ayrıca oluşan kompleksin birinci iyonlaşma enerjisi daha yüksektir. Dolayısıyla *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin demir (III) kompleksinin daha istemli olarak oluştuğu söylenebilir. Son olarak *S,S'*-bis(2-piridinil)-2,2'-ditiyosalisiltiyot bileşiğinin demir (III) kompleksinin ekstraksiyon işleminde yüksek oranda oluşması, HyperChem ile elde edilen verilerle desteklenmiştir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Ümit Çalışır: Kaynaklar, Araştırma, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak.

Baki Çiçek: Kaynaklar, Araştırma, Yazılım, 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

Veri kümeleri istek üzerine mevcuttur. Bu makalenin sonuçlarını destekleyen ham veriler, yazarlar tarafından herhangi bir çekince olmaksızın sunulacaktır.

5. Kaynaklar

Calisir, U. ve Çakır, F., (2022). Investigation of some theoretical (computational) properties of 2-amino-6-methylpyridine and 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine compounds using hyperchem software. *Turkish Journal of Applied Sciences and Technology*, **3**(1), 13–24. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7236656>

Calisir, U. ve Çiçek, B., (2017). Comparison of classic and microwave-assisted synthesis of benzo-thio crown ethers, and investigation of their ion pair extractions. *Journal of Molecular Structure*, **1148**, 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.081>

Çalışır, Ü. ve Çiçek, B., (2022). Synthesis, characterization and determination of some theoretical properties of ethyl 2-((4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)amino)acetate. III. International Siirt Conference On Scientific Research. Siirt, Türkiye, 686–696.

- Çalışır, Ü., (2021). S,S'-Dipyridin-2-yl 2,2'-disulfanedidibenzenecarbotioate: Microwave assisted synthesis, characterization, and investigation of metal extraction properties. *International Siirt Scientific Research Congress. Siirt, Türkiye*, 539-546.
- Çalışır, Ü., (2022). Synthesis and characterization of some benzothioate derivatives and investigation of extractions with Cr³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ ions. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **24**(1), 212-221. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.937720>
- Çalışır, Ü., Camadan, Y., Çiçek, B., Akkemik, E., Eyüpoğlu, V., ve Adem, Ş., (2022). Synthesis, characterizations of aryl-substituted dithiodibenzothioate derivatives, and investigating their anti-Alzheimer's properties. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **41**(5), 1828-1845. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.2024884>
- Çalışır, Ü., ve Çiçek, B., (2023). Bazı yeni N - süstitüe amino asit esterlerinin yapısal özelliklerinin in silico ile araştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **25**(2), 748-760. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.1310449>
- Çiçek, B., ve Çalışır, Ü., (2016). The investigation of complexation properties and hard-soft acid-base relationship between thiacycrown ethers and metal ions. *Letters in Organic Chemistry*, **13**(8), 572-577. <https://doi.org/10.2174/1570178613666160906105300>
- Çiçek, B., ve Yıldız, A., (2011). The investigation of complexation properties and hard-soft acid-base relationship between thiacycrown ethers and metal ions. *Molecules*, **16**, 8670-8683. <https://doi.org/10.3390/molecules16108670>
- Eshghi, H., Seyedi, S. M., ve Sandarooss, R., (2007). Synthesis of novel disulfide-bridged dilactam crown ethers. *Chinese Chemical Letters*, **18**(12), 1439-1442. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2007.10.027>
- Fleming, I., (2010). *Molecular orbitals and organic chemical reactions*. John Wiley & Sons, Ltd, 69-125.
- Gilbert, H. F., (2013). *Encyclopedia of Biological Chemistry*. Lennarz, W. J. ve Lane, M. D. (editörler.), 2. Baskı, Academic Press, 664-667.
- Howard, A., Mclver, J., ve Collins, J., (1994). *HyperChem Computational Chemistry* (Howard, A., Mclver, J. ve Collins, J. (editörler.). Hypercube Inc., Waterloo.
- Hutchison, A., Atwood, D., ve Santilliann-Jiminez, Q.E., (2008). The removal of mercury from water by open chain ligands containing multiple sulfurs. *Journal of Hazardous Materials*, **156**(1-3), 458-465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.042>
- Fleming, I., (2010). *Molecular orbitals and organic chemical reactions*. John Wiley & Sons, Ltd, 1-67.
- Kaya, S., Tüzün, B., Kaya, C., & Obot, I.B. (2016). Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **58**,528-535. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.009>
- Klopman, G., (1968). Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **90**(2), 223-234. <https://doi.org/10.1021/ja01004a002>
- Koopmans, T., (1934). Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, **1**(1-6), 104-113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
- Kumer, A., Sarker, M. N., ve Paul, S., (2019). The theoretical investigation of HOMO, LUMO, thermophysical properties and QSAR study of some aromatic carboxylic acids using HyperChem programming. *International Journal of Chemistry and Technology*, **3**(1), 26-37. <https://doi.org/10.32571/ijct.478179>
- Pedersen, C.J., (1991). Macrocyclic polyether sulfides. *Journal of Organic Chemistry*, **36**(2), 254-257. <https://doi.org/10.1021/jo00801a003>
- Salem, L., (1968a). Intermolecular orbital theory of the interaction between conjugated systems. I. General theory. *Journal of the American Chemical Society*, **90**(3), 543-552. <https://doi.org/10.1021/ja01005a001>
- Salem, L., (1968b). Intermolecular orbital theory of the interaction between conjugated systems. II. Thermal and photochemical cycloadditions. *Journal of the American Chemical Society*, **90**(3), 553-566. <https://doi.org/10.1021/ja01005a002>
- Stewart, J.J.P., (1990). Reviews in computational chemistry. Lipkowitz, K. ve Boyd, D.B. (editörler), John Wiley & Sons, Inc. 45-81.
- Stewart, R.F., (1970). Small Gaussian expansions of Slater-type orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, **52**(1), 431-438. <https://doi.org/10.1063/1.1672702>

Amino-üre Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş Yeni Bir Nanotaşıyıcının Sentezi, Karakterizasyonu ve İlaç Salım Özelliklerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 03.05.2024

Kabul/Accepted: 31.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Synthesis, Characterization and Investigation of Drug Release Properties of A New Nanocarrier Functionalized with Amino-urea Group

Amelya GÖK¹, Süleyman Akif DEMİREL¹, Emine ÖZKAN¹, Osman Tayyar ARLI^{2*}

¹Burdur Ayşe Sak Ortaokulu, Bucak-Burdur, Türkiye

²Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Burdur, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Kurkumin, anti-kanser özelliklerine sahip yaygın bir doğal üründür, ancak düşük çözünürlüğü, vücuttaki etki yerine ulaşma hızının yavaş olması ve kararsızlığı nedeniyle kanser araştırmalarındaki kullanımı sınırlıdır. Kurkuminin kanser tedavisindeki kullanımında karşılaşılan sorunların üstesinden gelmek ve tedavi süresince etkinliğini artırmak amacıyla ilaç taşıyıcı sistemlerin kullanılması çözüm olarak ortaya çıkmıştır. Yapılan bu çalışmada, ilk olarak silika taşıyıcılar arasında en yaygın olan MCM-41 malzemesi hazırlanmıştır. Daha sonra MCM-41 malzemesinin üre-amin grubu ile türevlendirilmesi sonrası MCM-41-AG malzemesi elde edilmiştir. Hazırlanan bu silika taşıyıcı sistemler kullanılarak kurkumin yükleme ve salım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kurkumin yükleme, silika taşıyıcılar ile kurkumin çözeltisinin 24 saat karanlıkta karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası, kurkumin@MCM-41 ve kurkumin@MCM-41-AG olarak adlandırılan kurkumin yüklü malzemeler elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerden kurkumin yükleme yüzdesi, MCM-41 için %14 ve türevlendirilmiş MCM-41-AG için %16,7 olarak hesaplanmıştır. Kurkumin@MCM-41 ve kurkumin@MCM-41-AG malzemelerinden pH 5.5 ve pH 7.4’de kurkumin salımı çalışılmıştır. Yapılan ölçümler sonrası, kurkumin@MCM-41’in her iki pH değerinde de taşıdığı kurkuminin %90’ını ilk 15 dakika içinde bıraktığı belirlenmiştir. Kurkumin@MCM-41-AG taşıdığı kurkuminin pH 5.5’de %31’ni 75 dakika içinde ve pH 7.4’de %39’nu 60 dakika içinde bıraktığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, türevlendirilmiş silika taşıyıcı MCM-41-AG’in çıplak MCM-41’e kıyasla daha fazla kurkumin taşıyabildiği ve taşıdığı kurkumini daha az oranda ve daha uzun sürede kontrollü olarak bırakabildiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler İlaç salım; Kanser; Kurkumin; Nanotaşıyıcı

Abstract

Curcumin is a common natural product with anti-cancer properties, but its use in cancer research is limited due to its low solubility, slow rate of action at the site of action in the body, and instability. The use of drug delivery systems has emerged as a solution to overcome the problems encountered in the use of curcumin in cancer treatment and to increase its effectiveness during treatment. In this study, MCM-41 material, which is the most common among silica carriers, was first prepared. Then, MCM-41-AG material was obtained after derivatization of MCM-41 material with urea-amine group. Curcumin loading and release studies were carried out using these prepared silica carrier systems. Curcumin loading was carried out by mixing silica carriers and curcumin solution in the dark for 24 hours. After this process, curcumin-loaded materials called curcumin@MCM-41 and curcumin@MCM-41-AG were obtained. From the measurements, the curcumin loading percentage was calculated as 14% for MCM-41 and 16.7% for derivatized MCM-41-AG. Curcumin release from curcumin@MCM-41 and curcumin@MCM-41-AG materials was studied at pH 5.5 and pH 7.4. After the measurements, it was determined that 90% of the curcumin carried by curcumin@MCM-41 at both pH values was released within the first 15 minutes. It was determined that the curcumin carried by curcumin@MCM-41-AG released 31% within 75 minutes at pH 5.5 and 39% within 60 minutes at pH 7.4. These results show that the derivatized silica carrier MCM-41-AG can carry more curcumin compared to bare MCM-41 and release the curcumin it carries in a controlled manner at a lower rate and for a longer period of time.

Keywords Cancer; Curcumin; Drug release; Nanocarrier

1. Giriş

Kanser endüstrilemiş ülkelerde ölümlerin birincil temel nedenlerinden biridir. Son yıllarda, erken tanı ve tedavi edici seçeneklerdeki artış ölüm oranlarını azaltmıştır. Fakat, kemoterapi için kullanılan kimyasal ilaçlar sağlıklı

hücrelere de zarar vererek bulantı, kusma, saç dökülmesi, kandaki lökosit sayısının azalması, bağışıklık sisteminin zayıflaması, ishal, karaciğer hasarı, böbreklerde toksit oluşumu gibi çeşitli yan etkilere neden olmaktadır (Giordano ve Tommonaro 2019). Bu istenmeyen sonuçlar yenilikçi ve daha etkili ilaçlarının araştırılmasına ihtiyaç

doğurmaktadır. Bu sebeple bilim insanları son yıllarda kanser tedavisinde doğal ürünlere yönelmişlerdir. Araştırmacıların son yıllarda üzerinde çokça çalıştığı doğal ürünlerden biri kurkumindir. Kurkumin, zerdeçal bitkisinin içinde yer alan 300 farklı kimyasal yapıdan sadece bir tanesi olup, bu 300 farklı bileşik arasında en çok bilineni ve en yüksek biyolojik aktivite gösterendir (Gupta vd., 2013). Kurkuminin anti-kanser özelliklerini gözler önüne seren çok sayıda çalışma dikkate alındığında tek başına ya da kombine ilaçlar ile kullanılabilir umut vaat edici etkili bir kanser ilacı olabileceğini gözler önüne sermektedir (Adahoun vd. 2017, Devassy vd. 2015, Elbially vd. 2020). Ancak, kurkumin, düşük çözünürlüğü, vücuttaki etki yerine ulaşma hızının yavaş olması ve kararsızlığı nedeniyle kanser araştırmalarındaki kullanımı sınırlıdır. Kurkumin kanser tedavisindeki kullanımında karşılaşılan bu sorunların üstesinden gelmek ve tedavi süresince etkinliğini artırmak amacıyla ilaç taşıyıcı sistemlerin kullanılması umut verici çözümlerden biri olarak bildirilmiştir (Chen vd. 2018).

İlaç taşınım sistemleri konusunda yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça dikkat çeken bir alandır ve yeni gelişmeler kaydedilmiştir (Croissant vd. 2015, Vallet-Regi vd. 2018, Bagheri vd. 2018, Nouredine ve Je, 2018). Bu taşıyıcı sistemler sayesinde, ilacın taşıyıcı sistem içerisine yerleştirilmesi ile aktif veya pasif yönlendirme şeklinde dağıtımı sağlanabilmektedir. Böylece, ilaçların yan etkisi en aza indirilmeye başlanmıştır. İdeal bir ilaç taşınım sisteminin temel amacı, ilacı tek bir dozdan sonra istenen tedavi edici aralıkta tutmak ve / veya ilacı belirli bir bölgeye hedeflerken aynı zamanda ilacın sistemik seviyelerini ayarlayabilmektir. İlaç taşınım sistemleri olarak günümüze kadar, adjuvanlar, lipozomlar, niozomlar, ekzozomlar, fosfolipid kompleksler ve nanopartiküller gelmektedir. Bu sistemlerden bazıları Amerikan Gıda ve İlaç dairesi (FDA) tarafından da onaylanmıştır (Diab vd. 2017). Ancak bu taşıyıcı sistemlerin bazılarının uzun dönemli kullanımlarında ciddi sıkıntılar ortaya çıkabilmektedir.

İlaçların kanser tedavisinde daha etkin kullanımını sağlamak için silika tipi ilaç taşıyıcı diğer ilaç taşıyıcı sistemler arasında öne çıkmaktadır. Bunun en önemli nedeni, kuvvetli Si-O bağlarından dolayı diğer taşıyıcılara kıyasla bozunmaya ve mekaniksel baskıya karşı daha dayanıklı olması olarak açıklamaktadır (Croissant vd. 2018). Ayrıca, silika tipi taşıyıcılardan bazılarının günlük 1,5 grama kadar vücuda alınması durumunda insan sağlığı üzerine ciddi bir etki yaratmadığı ortaya konmuştur (Diab vd. 2017). İlaç taşıyıcı sistemler üzerine yapılan çalışmaların artması ile kaydedilen umut verici gelişmeler, kurkuminin kullanımı ile ilgili sorunların çözümü için de

farklı alternatiflerin denenmesinin önünü açmaya başlamıştır. Bu çalışmaların bazılarında, serbest kurkumin ve silika taşıyıcı içine yüklenmiş kurkuminin çalışmaları yapılmıştır (Arlı vd. 2023, Gök vd. 2023, Maleki vd. 2022, Gök vd. 2022, Elbially vd. 2019, Hartono vd. 2016, Abou vd. 2016,). Kurkuminin silika taşıyıcıya yükleyerek taşınması ile ilgili yapılan çalışmalarda, kurkuminin çözünürlüğünün arttığı ve kanser tedavisine daha etkin sonuçlar elde edildiği görülmüştür (Nasab vd. 2018, Elbially vd. 2020). Silika taşıyıcı sistemler arasında en çok kullanılan MCM-41 ile kurkuminin beraber kullanılmasına yönelik yapılan çalışmaların bazılarında, kurkuminin tek başına iken gösterdiği tedavi edici etkisiyle, kurkuminin MCM-41 yüklenmesi sonrası elde edilen kurkumin yüklü silika taşıyıcı malzemenin tedavi edici etkisi karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, kurkuminin silika taşıyıcıya yüklenerek kullanılması durumunda kanser hücreleri üzerinde daha etkin tedavi edici özellik gösterdiği bildirilmiştir (de Oliveira vd. 2016). Sonraki yıllarda, silika yüzeyinin farklı organik yapılarla işlevselleştirilmesinin kurkumin taşınımı üzerindeki etkisini belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır (Atiyah vd. 2022, Taebnia vd. 2016). Örneğin Atiyah ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında, MCM-41 (Atiyah vd. 2022) ve SBA-15'i (Atiyah vd. 2022) hazırladıktan sonra MCM-41 ve SBA-15'i 3-aminopropiltrioksasilan (APTES) ile türevlendirerek NH₂@MCM-41 ve NH₂@SBA-15 malzemelerini elde etmişlerdir. Daha sonra kurkumini fiziksel olarak bu malzemelere yüklemişlerdir. Her iki çalışmada da yüzeyleri APTES ile türevlendirilen malzemelere daha fazla kurkumin yüklemesi gerçekleştiği ortaya çıkmıştır. Aynı çalışmalarda gerçekleştirilen ilaç salım deneylerinde, NH₂@MCM-41 ve NH₂@SBA-15 materyallerinden kurkuminin salınımının referans malzemeler olan MCM-41 ve SBA-15'e kıyasla daha uzun sürede kontrollü bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Daha uzun ve kontrollü salımın meydana gelmesinin nedeni olarak APTES ile kurkumin arasındaki moleküller arası etkileşimlerin artması olarak gösterilmiştir. Farklı bir araştırma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada, silika malzemeye bağlı amino grubu sayısının kurkumin yüklenmesi ve salımı üzerinde etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır (Taebnia vd. 2016). Çalışma sonucunda, silika taşıyıcıların türevlendirilmesinde tek amino grubu içeren organik grup yerine iki amino grubu içeren organik grup kullanıldığında kurkumin yükleme oranının %3,6'dan %33,5'e çıktığı belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmalar, kurkuminin etkin taşınması ve kontrollü salımının sağlanması için taşıyıcı materyalin amino grubu içeren organik bir gruba türevlendirilmesinin akılcı bir yaklaşım olduğunu ortaya koymuştur. Literatürde amino grubu içeren organik gruplarla MCM-41 ve SBA-15 gibi

materyallerin türevlendirilmesine yönelik çalışmalar kayıtlı olmasına rağmen, yapısında amino grupları yanında kurkumin ile etkileşimi artırabilecek farklı grupların da MCM-41'in türevlendirilmesinde kullanıldığı ve kurkumin taşınmasında etkinliğine etkisini belirten çalışmaların sayısı yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmada, literatürde verilen silika taşıyıcılara alternatif ve daha etkin olabilecek kurkumin yüklü ilaç taşıyıcı geliştirmek, silika taşıyıcı MCM-41'in türevlendirilmesinde amino grupları yanında farklı yan grupların da eklenmesi ile ilaç yükleme ve salım üzerinde meydana getireceği etkinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, ilk olarak MCM-41'in üre-amin grubu ihtiva eden bir organik bileşik ile türevlendirilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, elde edilen fonksiyonelleştirilmiş nanotaşıyıcı kullanılarak kurkumin yükleme ve salım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Türevlendirilmiş silika taşıyıcının daha etkin olup olmadığının belirlenmesi için, türevlendirilmemiş silika taşıyıcı MCM-41 de referans malzeme olarak bu çalışma kapsamında hazırlanmış ve aynı deneylere tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar detaylı şekilde aşağıda verilmiştir.

2. Materyal ve Metot

MCM-41 malzemesi ve 1-((1R,2R)-2-amino-1,2-difenilenetil)-3-(3-(trietoksilil)propil)üre (AG) bileşiği, literatürde verilen yöntemler takip edilerek sentezlenmiştir (Arlı vd. 2023, Gök vd. 2020). Bu çalışma kapsamında kullanılan tüm kimyasallar kimyasal tedarikçilerden temin edildi. Çözücülerin saflaştırılma ve kurutma işlemleri Armarego'da (2022) tarif edildiği şekli ile yapıldı. Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları, KBr disk tekniği kullanılarak Perkin Elmer Spectrum 65 spektrometresinde ölçüldü. Silika taşıyıcı malzemelerin elde edilmesi, taşıyıcı malzemelere kurkumin yüklenmesi ve salım işlemleri için İKA RCT Basic model ısıtıcıly manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Elde edilen silika taşıyıcı malzemelerin kurutulması işlemleri için Memmert marka etüv ve Nükleon marka fırın kullanılmıştır. Kurkumin yükleme ve salım çalışmalarında, yükleme sonrası taşıyıcı malzeme ile yükleme çözeltisinin ayrılması için Nüve 1200 santrifüj kullanılmıştır. Kurkumin yükleme sonrası, yüklenmeden kalan kurkumin miktarı ve taşıyıcıdan salım yapan kurkumin miktarının hesaplanabilmesi için Optima 3000 UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır. XRD ölçümü, sırasıyla 1-10 ° ve 10-80 °'lik 2θ saçılma açısı aralığında Cu-Kα radyasyonu ($\lambda = 0.154056$ nm) kullanılarak bir PANalytical Empyrean X-ışını difraktometresinde gerçekleştirildi. Numunelerin FE-SEM görüntülerinin kaydedilmesi için Jeol SEM-7100-EDX

cihazı kullanıldı. TGA ölçümleri bir Seiko SII TG/DTA 7200 cihazında gerçekleştirildi. Analiz sırasında sıcaklık artış hızı dakikada 10°C ve N₂ gazı akış hızı ise 2 mL/dakika şeklinde ayarlanmıştır. N₂ sorpsiyon izotermeleri Micrometrics Yüzey Alanı ve Porosity Tristar II analizöründe kaydedildi. Mezogözenekli malzemelerin yüzey alanının hesaplanmasında BET yöntemi, gözenek boyutu dağılımının hesaplanmasında ise BJH yöntemi kullanıldı.

2.1 Sentez

2.1.1. MCM-41 silika nanotaşıyıcının hazırlanması

Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) (1,5 g) ve ultra saf su (720 mL) üç boyunlu bir balona yerleştirildi ve 41 °C'de düzgün bir çözelti oluşana kadar karıştırıldı. Reaksiyon kabına 5mL 2 M NaOH çözeltisi eklenerek sıcaklık 80 °C'ye getirildi. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımına 7,5 mL tetraetil ortosilikat (TEOS) damla damla ilave edildi. TEOS ilave edildikten sonra reaksiyon karışımı 80°C'de 3 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda karıştırıcının sıcaklığı kapatılarak reaksiyon karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı süzüldü. Geriye kalan beyaz katı, su ve etanol ile temizlendikten sonra 55 °C'deki fırında 48 saat süreyle kurutuldu. Fırında kurutulmuş katı kısmın 550°C'de 6 saat yakılması ile beyaz katı halinde 1,5 g silika nanotaşıyıcı malzeme MCM-41 elde edilmiştir.

2.1.2. MCM-41-AG silika nanotaşıyıcısının hazırlanması

İki boyunlu 100 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 1 g MCM-41 konularak 2 saat süresince vakum altında 110°C sıcaklıkta karıştırılarak kurutuldu. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan balon içeriğine bir damlatma hunisi yardımıyla kuru toluen içerisinde çözülmüş 0,1 g AG bileşiği damla damla yaklaşık 3 saatte ilave edildi. İlave sırasında ve sonrasında reaksiyon ortamı inert atmosfer altında tutuldu. İlave bittikten sonra reaksiyon sıcaklığı 110 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon, por 4 kroze yardımı ile vakumda süzüldü ve krozede kalan katı kısım toluen ve diklorometan ile yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu. 1,07 g MCM-41-AG malzemesi uçuk sarı renk katı madde olarak elde edildi.

2.2. İlaç yükleme ve salım çalışması

2.2.1. Nanotaşıyıcılara kurkumin yüklenmesi

İlk olarak 4 mg kurkumin/mL'lik stok çözelti hazırlandı. Bunun için, 400 mg kurkumin tartılarak 100 mL'lik bir balon joje içerisine ilave edildi. Daha sonra balon jojenin 100 mL çizgisine kadar etanol ilave edildi ve oda

sıcaklığında tam çözünme oluncaya kadar karıştırıldı. Kurkuminin, MCM-41 ve MCM-41-AG'ye yüklemesinin yapılabilmesi için, kurkumin stok çözeltisinden 25 mL alınarak içerisine 100 mg MCM-41 veya MCM-41-AG ilave edilerek oda sıcaklığında ve karanlıkta 24 saat süresince karıştırıldı. Süre sonunda karışım süzülerek MCM-41 ve MCM-41-AG ilaç yükleme çözeltisinden ayrıldı. Kalan katı kısım 20 mL etil alkol ile yıkandı. Elde edilen katı kısımlar birleştirilerek kurutuldu. Yüklenen ilaç miktarı, süzüntülerin absorbansının UV-Vis spektrofotometrede $\lambda = 420$ nm'de okunması sonrası Eşitlik 1 yardımıyla hesaplandı (Chen vd. 2018, Sun vd. 2019). Kurkumin yüklü silika taşıyıcılar kurkumin@MCM-41 ve kurkumin@MCM-41-AG olarak adlandırılmıştır. Yüklenen kurkumin %'si Eşitlik (1) yardımı ile hesaplandı. Eşitlikte yer alan, A_0 etanol içerisindeki kurkuminin başlangıç miktarını, A ise taşıyıcıya yüklenen kurkumin miktarını ifade etmektedir.

$$E(\%) = \frac{A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

2.2.2. Nanotaşıyıcılardan kurkumin salım çalışması

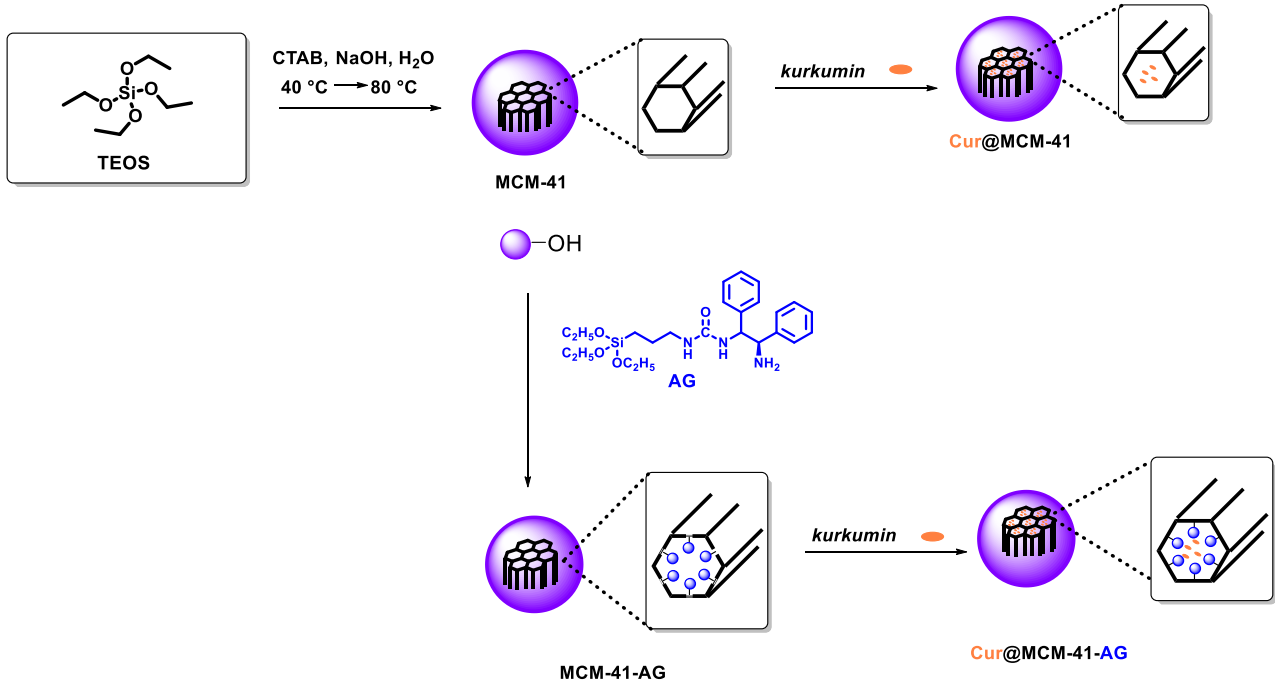
Kurkumin yüklü, kurkumin@MCM-41 ve kurkumin@MCM-41-AG yapısından kurkumin salım çalışmaları literatürde verilen yöntemlere göre yapılmıştır (Sun vd. 2014, Pang vd. 2018). Kurkumin@MCM-41 (pH =

7,4 için 1,2 mg ve pH = 5,5 için 1,6 mg) ve kurkumin@MCM-41-AG (pH = 7,4 için 1 mg ve pH = 5.5 için 1,3 mg) yapıları 10 mL (pH = 7.4 ve pH = 5.5) tampon çözeltisine ilave edilerek 37 °C'de ve 100 rpm'de karıştırıldı. Belirli aralıklarla ortamdaki numune alınarak 15 dakika santrifüjledikten sonra üst kısmının absorpsiyonu UV-Vis spektrofotometrede 420 nm'de okundu. Okuma sonrası sıvı kısım tekrar kurkumin salım ortamına geri ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Okunan absorpsiyon değeri yardımıyla zamana bağlı salımı gerçekleşen kurkumin miktarı hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

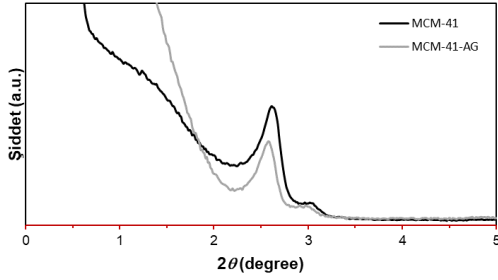
3.1 Sentez ve karakterizasyon

Çalışma kapsamında, kurkumini taşıyacak ve salımını gerçekleştirecek hedef silika taşıyıcı malzemelerin elde edilmiş yöntemleri Şekil 1'de verilmiştir. MCM-41 malzemesinin sentezi ve fonksiyonelleştirilmesi literatürde verilen yöntemlere göre yapılmıştır (Arli vd. 2023) Sentezlenen yeni malzemelerin yapı tayinleri, XRD, SEM, TEM, TGA, FT-IR ve N₂ sorpsiyon teknikleri kullanılarak ve gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonrası, elde edilen malzemelerin hedeflenen malzemeler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.



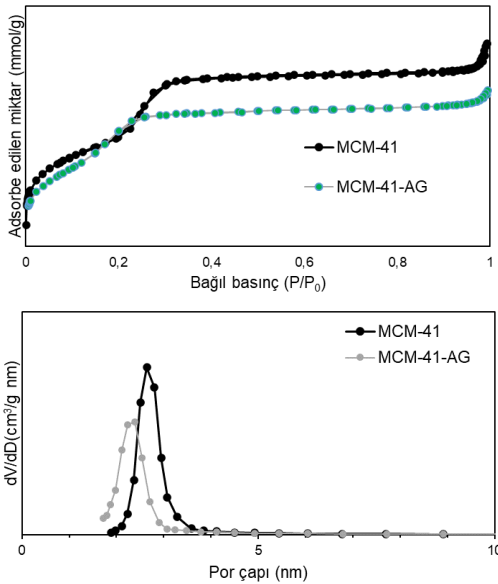
Şekil 1. MCM-41, MCM-41-AG, Kurkumin@MCM-41 ve Kurkumin@MCM-41-AG eldesine ait gösterim

MCM-41 ve MCM-41-AG'nin düşük açılı toz X-ışını kırınım desenleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Her iki nanotaşıyıcının düşük açılı XRD deseninde, $2\theta = 2,6^\circ$ 'de çok güçlü bir sinyalin gözlenmesi, bu nanomalzemeler için altıgen düzenlemeyi gösterir (Gök ve Gök 2024).



Şekil 2. MCM-41 ve MCM-41-AG'nin düşük açılı XRD deseni

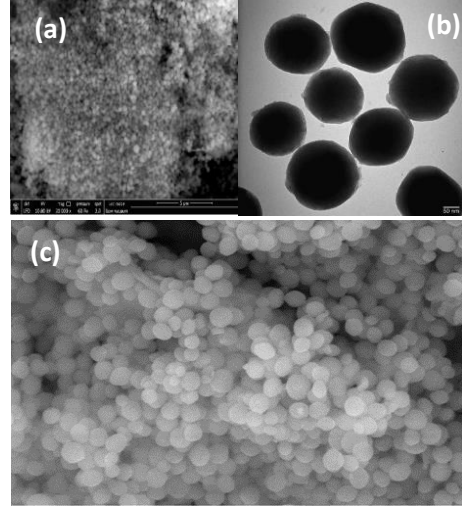
MCM-41 ve MCM-41-AG mezogözenekli silika yapılarının BET yüzey alanı absorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden sırasıyla 1147 ve 950 m²/g olarak hesaplandı ve ortalama gözenek boyutu MCM-41 için 3,0 nm ve MCM-41-AG için 2,4 nm olarak hesaplandı. Elde edilen N₂ sorpsiyon eğrisi ve por çapı genişlik eğrileri Şekil 3'de verilmiştir. MCM-41 nanotaşıyıcının AG grubu ile türevlendirilmesi sonrası, yüzey alanında ve por çapında düşüş gözlenmesi, AG yapısının MCM-41'e başarı ile bağlandığını ve MCM-41-AG yapısının elde edildiğini desteklemektedir.



Şekil 3. MCM-41 ve MCM-41-AG'nin N₂ sorpsiyon (üstte) ve por çapı verileri (altta)

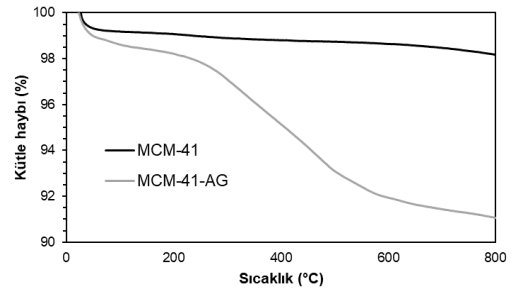
MCM-41 ve MCM-41-AG malzemelerinin XRD analizi ile düzenli bir yapıya sahip olup olmadığının belirlenmesi sonrası, mikroskobik boyutta şekilsel olarak nasıl olduğunu ve düzenli kanalların olup olmadığını belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan analizlere ait görseller Şekil 4'de verilmiştir. MCM-41 ve MCM-41-AG için elde edilen SEM görüntüleri (a ve c) incelendiğinde, her ikisinin de tek düze yapıda ve küresel morfolojiye sahip oldukları gözlenmiştir.



Şekil 4. MCM-41'in a) Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü, b) Transmisyon (geçirimli) elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü ve c) MCM-41-AG'nin Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

Son olarak, referans silika malzeme MCM-41 ile türevlendirilmiş silika malzeme MCM-41-AG'nin termogravimetrik analizleri 10-800 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 5'de verilmiştir.



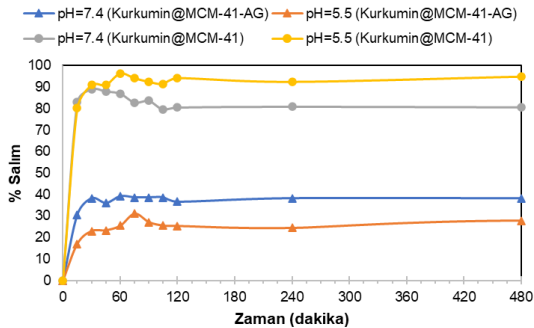
Şekil 5. MCM-41 ve MCM-41-AG'nin TGA eğrileri

Eğriler incelendiğinde, türevlendirilmiş silika taşıyıcı malzeme olan MCM-41-AG'nin MCM-41'e kıyasla daha fazla kütle kaybına uğradığı anlaşılmaktadır. TGA eğrisinde 200 °C'nin altında MCM-41 ve MCM-41-AG için yaklaşık olarak %1'lık kütle kaybı gözlenirken, 200-800 °C arasında MCM-41 için gözlenen kütle kaybı %1, MCM-41-AG için gözlenen kütle kaybı yaklaşık %7 olarak kaydedilmiştir. 200 °C üzerindeki kütle kaybı yüzdelерinin farklı olması türevlendirilmiş MCM-41-AG'nin beklendiği gibi daha fazla organik yapı içerdiğini göstermektedir.

3.2. İlaç yükleme ve salım çalışmaları

Elde edilen silika taşıyıcı malzemelerin yapısal tayini yapıldıktan sonra, bu malzemelerin ne kadar kurkumin taşıyabildikleri ve taşınan kurkuminin pH 7.4 ve pH 5.5'de

ne kadarının ne kadarlık bir zaman dilimi içinde salındıkları ilaç yükleme ve salım deneyleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Silika taşıyıcı malzemeler MCM-41 ve MCM-41-AG'ye aynı şartlar uygulanarak kurkumin yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Eşitlik (1)'in kullanılması ile yapılan hesaplamalara göre referans malzeme MCM-41'e kurkumin yükleme yüzdesi %14 ve türevlendirilmiş taşıyıcı malzeme olan MCM-41-AG'ye yüklenen kurkumin miktarı %16,7 olarak hesaplanmıştır. Türevlendirilmiş silika taşıyıcıya, referans malzemeye kıyasla %2,7 daha fazla kurkumin yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Referans malzemenin üre-amin grupları ile türevlendirilmesi sonucu elde edilen MCM-41-AG ile kurkumin arasında daha fazla etkileşimin meydana geldiği ve bu nedenle yüklenen kurkumin miktarında bir artış olduğu söylenebilir. Türevlendirilmiş silika taşıyıcı malzeme MCM-41-AG'ye referans malzemede %2,7 daha fazla kurkumin yüklenebildiğinin belirlenmesi sonrası, referans malzemeyi türevlendirmenin kurkumin salım üzerine de pozitif etki edip etmediğinin belirlenmesi için salım çalışmalarına geçilmiştir. Bunun için iki pH değeri altında salım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hedef odaklı ilaç taşınım sistemleri için çalışılan referans pH değerleri 7.4 ve 5.5 salım çalışmaları için kullanılacak pH değerleri olarak seçilmiştir. Kan dolaşımının olduğu sirkülasyon ve sağlıklı doku sistemlerindeki pH, fizyolojik pH olarak adlandırılır ve değeri 7.4'dür. Sağlıklı hücrelerin kanserli hücre ve dokulara dönüşmesi durumunda pH değeri 5.0-5.5 aralığına inmektedir. Fizyolojik pH olarak adlandırılan pH 7.4'de ilaç taşıyıcı malzemelerin taşıdıkları ilacı hiç bırakmamaları ya da daha az bırakmaları istenirken, kanserli hücre ve dokuların sahip olduğu pH 5.5 değerinde ise ilaç taşıyıcı sistemlerin yüklerini düzenli ve daha uzun sürede salmalarını beklenmektedir. Salım çalışmaları sonucu elde edilen veriler işlenerek oluşturulan salım grafiği Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Kurkumin@MCM-41 ve kurkumin@MCM-41-AG'nin farklı pH'lerde UV-Vis spektrofotometre ile zamana karşı kurkumin salımının izlenmesi

Grafikte ortaya çıkan eğriler incelendiğinde, kurkumin@MCM-41 malzemesi pH 7.4 ve pH 5.5'de taşıdığı kurkuminin %90'nını ilk 15 dakika içinde bıraktığı

belirlenmiştir. Yüklenen kurkuminin referans taşıyıcı malzeme MCM-41'den çok hızlı bir şekilde her iki pH değerinde de salımının gerçekleşmesi, yüklenen kurkumin ile referans malzeme MCM-41 arasında kuvvetli etkileşimin olmadığını göstermektedir. Türevlendirilmiş malzeme MCM-41-AG'ye kurkumin yüklenmesi ile elde edilen kurkumin@MCM-41-AG, pH 5.5'de taşıdığı kurkuminin %31'ni 75 dakika içinde ve pH 7.4'de %39'unu 60 dakika içinde bıraktığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, fizyolojik pH'da kurkumin@MCM-41-AG'dan kurkumin salımı, kurkumin@MCM-41'e kıyasla 4 kat daha yavaş ve salınan miktarın %66 daha az olduğu görülmektedir. Daha uzun sürede ve daha az miktarda kurkumin salımının elde edilmesi, MCM-41-AG taşıyıcı sistemi ile kurkumin arasında daha fazla etkileşim olduğu göstermektedir. 6 saat boyunca sürdürülen salım çalışmalarında, bu süre sonunda salınan kurkumin miktarında değişiklik gözlenmemiştir. Elde edilen bu sonuçlar, türevlendirilmiş silika taşıyıcı MCM-41-AG'in çıplak MCM-41'e kıyasla daha fazla kurkumin taşıyabildiği ve taşıdığı kurkuminin daha az miktarını daha uzun sürede kontrollü olarak bırakabildiğini göstermektedir.

Kurkumin@MCM-41-AG malzemesinden kurkumin salımının pH = 5.5 ve pH =7.4'deki zamana karşı değişimi incelendiğinde, pH 5.5'de gerçekleşen kurkumin salımının pH 7.4'e göre %8 daha az ve daha uzun sürede gerçekleştiği görülmüştür. İlaç taşıyıcı sistemlerin, fizyolojik pH'ya kıyasla kanserli hücre pH'sinde ilaç salımını daha düşük oranda ve yavaş olarak gerçekleştirmesi ilaç etkinliğinin artırılması açısından istenen bir durumdur. Kurkumin@MCM-41-AG için düşük pH'da daha az ve daha yavaş kurkumin salımının gerçekleşmesi, fakat referans MCM-41 malzemesinde her iki pH'da aynı salım profilinin elde edilmesi, referans malzemenin türevlendirilmesi ile düşük pH değerlerinde kontrollü salımın elde edilebileceğini göstermektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışma kapsamında iki adet silika tabanlı taşıyıcı malzeme ile farklı pH'lerde kurkumin yükleme ve salım çalışması gerçekleştirilmiştir. Referans malzeme MCM-41'in üre-amin grubu ile türevlendirilmesi sonucu elde edilen taşıyıcı MCM-41-AG malzemesinin kurkumin ile daha fazla etkileşime girdiği ve bu nedenle kurkumin yükleme oranının referans malzemeye kıyasla %2,7 daha fazla gerçekleştiği belirlenmiştir. Yine kurkumin yüklü kurkumin@MCM-41-AG'den kurkumin salımı, çalışılan pH'lerde kurkumin@MCM-41'den gerçekleşen kurkumin salımına kıyasla daha yavaş ve daha az oranda gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum, MCM-41'in türevlendirilmesinin kurkumin salımı üzerine istenen yönde katkı sağladığını göstermektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Fikir sahibi, Araştırma, Deneysel çalışma, Yazma

Yazar 2: Fikir sahibi, Araştırma, Deneysel çalışma, Yazma

Yazar 3: Deneysel tasarımı, Deneysel Yöneticisi, Görselleştirme, Kaynaklar, Yazma-örjinal taslak

Yazar 4: Deneysel tasarımı, Deneysel Yöneticisi, Görselleştirme, Kaynaklar, Yazma-örjinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Kaynak sağlama, 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.

Teşekkür

Yazarlar, bu çalışma sırasında laboratuvar imkanlarını kullanmalarına izin veren Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'ne ve çalışmalar sırasında desteğini esirgemeyen Burdur Ayşe Sak Ortaokulu idarecilerine ve öğretmenlerine teşekkür eder.

5. Kaynaklar

AbouAitah, K. E. A., Farghali, A. A., Swiderska-Sroda, A., Lojkowski, W., Razin, A. and Khedr, M. K., 2016. pH-controlled release system for curcumin based on functionalized dendritic mesoporous silica nanoparticles. *J Nanomed Nanotechnol*, **7(1)**, 351. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000351>

Adahoun, M. A. A., Al-Akhras, M. A. H., Jaafar, M. S. and Bououdina, M., 2017. Enhanced anti-cancer and antimicrobial activities of curcumin nanoparticles. *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, **45(1)**, 98-107. <https://doi.org/10.3109/21691401.2015.1129628>

Ahmadi Nasab, N., Hassani Kumleh, H., Beygzadeh, M., Teimourian, S. and Kazemzad, M., 2018. Delivery of curcumin by a pH-responsive chitosan mesoporous silica nanoparticles for cancer treatment. *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, **46(1)**, 75-81. <https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1290648>

Atiyah, N. A., Albayati, T. M. and Atiya, M. A., 2022. Functionalization of mesoporous MCM-41 for the delivery of curcumin as an anti-inflammatory therapy. *Adv. Powder Techno*, **33(2)**, 103417.

Arli, O. T., Gök, Y. and Gök H. Z., 2023. pH responsive curcumin released from urea-amine group functionalized mesoporous organosilica nanoparticles. *Turk. J. Chem*, **47(6)**, 1518-1528. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3632>

Armarego, W. L., 2022. Purification of laboratory chemicals: Part 2 inorganic chemicals, catalysts, biochemicals, physiologically active chemicals, nanomaterials. Butterworth-Heinemann.

Atiyah, N. A., Albayati, T. M. and Atiya, M. A., 2022. Functionalization of mesoporous MCM-41 for the delivery of curcumin as an anti-inflammatory therapy. *Adv. Powder Techno*, **33(2)**, 103417. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.103417>

Atiyah, N. A., Albayati, T. M. and Atiya, M. A., 2022. Interaction behavior of curcumin encapsulated onto functionalized SBA-15 as an efficient carrier and release in drug delivery. *J. Mol. Struct*, **1260**, 132879. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132879>

Chen, C., Sun, W., Wang, X., Wang, Y. and Wang, P., 2018. Rational design of curcumin loaded multifunctional mesoporous silica nanoparticles to enhance the cytotoxicity for targeted and controlled drug release. *Mater. Sci. Eng. C*, **85**, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.12.007>

Croissant, J. G., Cattoën, X., Man, M. W. C., Durand, J. O. and Khashab, N. M., 2015. Syntheses and applications of periodic mesoporous organosilica nanoparticles. *Nanoscale*, **7(48)**, 20318-20334. <https://doi.org/10.1039/C5NR05649G>

Croissant, J. G., Fatieiev, Y. and Khashab, N. M., 2017. Degradability and clearance of silicon, organosilica, silsesquioxane, silica mixed oxide, and mesoporous silica nanoparticles. *Adv. Mater*, **29(9)**, 1604634. <https://doi.org/10.1002/adma.201604634>

Croissant, J. G., Fatieiev, Y., Omar, H., Anjum, D. H., Gurinov, A., Lu, J. and Khashab, N. M., 2016. Periodic mesoporous organosilica nanoparticles with controlled morphologies and high drug/dye loadings for multicargo delivery in cancer cells. *Chem. Eur. J.*, **22(28)**, 9607-9615. <https://doi.org/10.1002/chem.201600587>

Devassy, J. G., Nwachukwu, I. D. and Jones, P. J., 2015. Curcumin and cancer: barriers to obtaining a health claim. *Nutr. Rev*, **73(3)**, 155-165. <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuu064>

De Oliveira, L. F., Bouchmella, K., Goncalves, K. D. A., Bettini, J., Kobarg, J. and Cardoso, M. B., 2016. Functionalized silica nanoparticles as an alternative platform for targeted drug-delivery of water insoluble drugs. *Langmuir*, **32(13)**, 3217-3225. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00214>

Diab, R., Canilho, N., Pavel, I. A., Haffner, F. B., Girardon, M. and Pasc, A., 2017. Silica-based systems for oral delivery of drugs, macromolecules and cells. *dv. Colloid Interface Sci*, **249**, 346-362. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.005>

Elbially, N. S., Aboushoushah, S. F., Sofi, B. F. and Noorwali, A., 2020. Multifunctional curcumin-loaded mesoporous silica nanoparticles for cancer chemoprevention and therapy. *Microporous Mesoporous Mater*, **291**, 109540. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.06.002>

- Giordano, A. and Tommonaro, G., 2019. Curcumin and cancer. *Nutrients*, **11(10)**, 2376.
<https://doi.org/10.3390/nu11102376>
- Gök, Y. and Gök, H. Z., 2024. Preparation of mesoporous silica and organosilica nanostructures functionalized with C2-symmetric diol and their catalytic performance in diethylzinc addition to aromatic aldehydes. *Appl. Organomet. Chem*, **38(3)**, e7359.
<https://doi.org/10.1002/aoc.7359>
- Gök, Y., Aykut, I. T. and Gök, H. Z., 2020. Readily accessible mesoporous silica nanoparticles supported chiral urea-amine bifunctional catalysts for enantioselective reactions. *Appl. Organomet. Chem*, **34(12)**, e6015.
<https://doi.org/10.1002/aoc.6015>
- Gök, Y., Arlı, O. T., Gök, H. Z. and Türkaslan, T., 2023. Rational synthesis of pH-responsive mesoporous organosilica nanoparticles functionalized with 2-aminothiophenol for controlled release of curcumin. *J. Porous Mater*, **30(6)**, 1887-1896.
<https://doi.org/10.1007/s10934-023-01472-w>
- Gök, Y., Arlı, O. T. and Gök, H. Z., 2022. Trans-stilbene based spherical mesoporous organosilica material for loading and release of hydrophobic curcumin. *Turk. J. Health Sci. Life*, **5(3)**, 214-221.
<https://10.56150/tjhs1.1201671>
- Gupta, S. C., Sung, B., Kim, J. H., Prasad, S., Li, S. and Aggarwal, B. B., 2013. Multitargeting by turmeric, the golden spice: From kitchen to clinic. *Mol. Nutr. Food Res*, **57(9)**, 1510-1528.
<https://doi.org/10.1002/mnfr.201100741>
- Hartono, S. B., Hadisoewignyo, L., Yang, Y., Meka, A. K. and Yu, C., 2016. Amine functionalized cubic mesoporous silica nanoparticles as an oral delivery system for curcumin bioavailability enhancement. *Nanotechnology*, **27(50)**, 505605.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/50/505605>
- Hatcher, H., Planalp, R., Cho, J., Torti, F. M. and Torti, S. V., 2008. Curcumin: from ancient medicine to current clinical trials. *Cell Mol Life Sci*, **65**, 1631-1652.
<https://doi.org/10.1007/s00018-008-7452-4>
- Liu, Y., Ding, X., Li, J., Luo, Z., Hu, Y., Liu, J. and Cai, K., 2015. Enzyme responsive drug delivery system based on mesoporous silica nanoparticles for tumor therapy in vivo. *Nanotechnology*, **26(14)**, 145102.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/14/145102>
- Liu, W., Zhu, Y., Wang, F., Li, X., Liu, X., Pang, J. and Pan, W., 2018. Galactosylated chitosan-functionalized mesoporous silica nanoparticles for efficient colon cancer cell-targeted drug delivery. *Molecules*, **5(12)**, 181027.
<https://doi.org/10.3390/molecules23123082>
- Maleki Dizaj, S., Sharifi, S., Tavakoli, F., Hussain, Y., Forouhandeh, H., Hosseiniyan Khatibi, S. M. and Ming, L. C., 2022. Curcumin-Loaded silica nanoparticles: Applications in infectious disease and food industry. *Nanomaterials*, **12(16)**, 2848.
<https://doi.org/10.3390/nano12162848>
- Nouredine, A. and Brinker, C. J., 2018. Pendant/bridged/mesoporous silsesquioxane nanoparticles: Versatile and biocompatible platforms for smart delivery of therapeutics. *Chem Eng J*, **340**, 125-147.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.086>
- Sun, T., Zhang, Y. S., Pang, B., Hyun, D. C., Yang, M. and Xia, Y., 2014. Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy. *Angew. Chem. Int. Ed*, **10**, 12320-12364.
<https://doi.org/10.1002/anie.201403036>
- Taebnia, N., Morshedi, D., Yaghmaei, S., Aliakbari, F., Rahimi, F. and Arpanaei, A., 2016. Curcumin-loaded amine-functionalized mesoporous silica nanoparticles inhibit α -synuclein fibrillation and reduce its cytotoxicity-associated effects. *Langmuir*, **32(50)**, 13394-13402.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02935>
- Vallet-Regí, M., Colilla, M., Izquierdo-Barba, I. and Manzano, M., 2017. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery: Current insights. *Molecules*, **23(1)**, 47.
<https://doi.org/10.3390/molecules23010047>
- Varache, M., Bezverkhyy, I., Saviot, L., Bouyer, F., Baras, F. and Bouyer, F., 2015. Optimization of MCM-41 type silica nanoparticles for biological applications: Control of size and absence of aggregation and cell cytotoxicity. *J. Non-Cryst. Solids*, **408**, 87-97.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.020>
- Wang, Y., Zhao, Q., Han, N., Bai, L., Li, J., Liu, J. and Wang, S., 2015. Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications. *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med*, **11(2)**, 313-327.
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.09.014>

Sezgisel Bulanık Normlu Uzaylarda Sezgisel f ve ψ Bulanık Daralma Dönüşüm Sınıfları için Yaklaşık Sabit Nokta Özelliği

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 04.01.2024

Kabul/Accepted: 29.06.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Approximate Fixed Point Property for Intuitionistic f and ψ Fuzzy Contraction Mappings Classes in Intuitionistic Fuzzy Normed Spaces

Lale CONA ^{1*} , Gizem GÜZEL TAN ² 

¹ Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Matematik Mühendisliği, GÜMÜŞHANE

² Gümüşhane Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Matematik Mühendisliği, GÜMÜŞHANE

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada, klasik analizde ve bulanık metrik uzaylarda tanımlı f ve ψ daralma dönüşüm sınıflarının sezgisel bulanık normlu uzaylar için yeni versiyonları tanımlanacaktır. Ayrıca, bu dönüşümlerin sezgisel bulanık normlu uzaylarda hangi şartlar altında yaklaşık sabit nokta özelliğini sağladığı gösterilecektir. Bulunan sonuçlar örneklerle desteklenecektir.

Anahtar Kelimeler: Bulanık metrik uzay; Bulanık normlu uzay; Sezgisel bulanık metrik uzay; Sezgisel bulanık normlu uzay; Yaklaşık sabit nokta

Abstract

In this paper, new definitions for intuitionistic fuzzy normed spaces of f and ψ contraction mapping classes in classical analysis will be given. In addition, it will be shown under which conditions these mappings provide the approximate fixed point property in intuitionistic fuzzy normed spaces. The results obtained will be supported with examples.

Keywords: Fuzzy metric space; Fuzzy normed space; Intuitionistic fuzzy metric space; Intuitionistic fuzzy normed space; Approximate fixed point

1. Giriş

Belirsizlik kavramı ile ilgili ilk açıklamalar Max Planck tarafından 1930 yılında yapılmıştır. Gerçek adı Lotfi Asker Zadeh olan, California Üniversitesi profesörü ve aynı zamanda Elektrik-Elektronik mühendisi olan Azeri asıllı Zadeh, 1965 yılında yaptığı çalışma ile belirsizlik kavramını "Fuzzy Kümeler" olarak ifade etti. Yani bulanık küme kavramı bilimsel olarak ilk kez 1965 yılında Zadeh tarafından sistematik olarak ortaya konmuştur (Zadeh 1965). Bu kavram birçok araştırmacı tarafından topolojik olarak analiz edilmiştir. Klasik topolojideki birçok önemli kavramın bulanık küme kavramıyla bağlantısı, 1968 yılında Chang tarafından bulanık topolojik uzayın tanımlanmasıyla başlamıştır (Chang 1968). Böylece bulanık küme üzerinde de metrik yapısını oluşturmak, bulanık matematiğinin problemlerinden biri olmuştur. Bu alandaki ilk çalışma Kramosil ve Michalek tarafından ortaya konmuştur (Kramosil ve Michalek 1975). George ve Veeramani ise Kramosil ve Michalek tarafından tanımlanan bulanık metrik uzay kavramını değiştirerek kuantum parçacık fiziğinde önemli uygulamaları olan bulanık metrik uzayların Hausdorff topolojisini

tanımlamışlardır (George and Veeramani 1997). Gerçekten, bulanık topolojinin kuantum parçacık fiziğinde birçok uygulaması olup özellikle El Naschie'nin çalışmalarında hem sicim hem de $\epsilon(\infty)$ teorisinde bu uygulamaları görmek mümkündür (El Naschie M. 1998, 2000, 2005).

Atanassov, bir nesnenin bir kümeye ait olma derecesini üyelik derecesi olarak ifade etmiştir. Her bir elemanın üyelik derecesi toplamı 1 e eşit veya 1 den az olmalıdır koşulu ile ortaya konan bu tanım "sezgisel bulanık küme" olarak adlandırılır. Bu tanım bulanık küme kavramının genelleştirilmiş bir halidir (Atanassov 1986). Ayrıca literatürde t-norm ve t-conorm Schweizer ve Sklar tarafından tanımlanmıştır. Park, sezgisel bulanık kümeler fikrini kullanarak George ve Veeramani'ye bağlı olarak bulanık metrik uzayın bir genellemesi olarak sürekli t-normlar ve sürekli t-conormlar yardımıyla sezgisel bulanık metrik uzaylar kavramını tanımlamıştır. Ayrıca, Park sezgisel bulanık metrik uzay üzerinde bir Hausdorff topolojisi tanımlamıştır ve her metriğin bir sezgisel bulanık metriği doğurduğunu göstermiştir (Park 2004). Sezgisel bulanık normlu uzay kavramı ise Saadati ve

Park'ın (Saadati ve Park 2006) çalışmalarında tanımlanmıştır. Bu gelişmelerle birlikte fonksiyonel analizde kullanılan bazı kavramlar sezgisel bulanık metrik ve norm aracılığıyla yeniden incelenmiştir. (Atanassov 1994, Alaca vd. 2006, Turkoglu vd. 2006, Mursaleen ve Mohiuddine 2009, Mursaleen vd. 2009, 2010, Dinda ve Samanta 2010, Karakaya vd. 2012, Ertürk ve Karakaya 2013, 2014, Sola Erduran vd. 2014, Sola Erduran 2020).

Matematiğin birçok dalında özellikle diferansiyel denklemler, kısmi diferansiyel denklemler, integral denklemler gibi alanlarda olduğu kadar diğer anabilim dallarında geniş uygulamaları olan, matematiğin en başarılı ve etkili araçlarından biri sabit nokta teorisidir. Sabit nokta teorisi Stephan Banach tarafından 1922'de çeşitli koşullar altında sabit noktanın varlığının ve teklifinin kanıtlanması ile ortaya konmuştur (Banach 1922). Abu Osman, Banach'ın sabit nokta teoremini bulanık metrik uzaylarda ele almıştır (Abu Osman 1983). Ardından Grabiec (Grabiec 1988), George ve Veermani (George ve Veermani 1997), Gregori ve arkadaşları (Gregori ve Romaguer 2000, 2004, Gregori ve Sapena 2002, Gregori vd. 2016), Hadzic ve Pap (Hadzic ve Pap 2002), Mihet (Mihet 2004, 2008) gibi araştırmacılar bulanık sabit nokta teoremi ve bulanık metrik uzayların diğer özellikleri üzerine çalışmışlardır. Tüm bu gelişmelerle birlikte yeni tanımlanan daralma dönüşümleri ile hem klasik metrik uzaylarda hem de bulanık metrik uzaylarda birçok sabit nokta teorisi literatüre kazandırmıştır. Bulanık metrik uzaylarda sabit nokta teorisi üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur (Abbas vd. 2011, Wardowski 2013, Cho vd. 2018, Sedghi vd. 2018, Mahmood vd. 2019, Wang vd. 2019, Tiwari ve Som 2019). İlgilenen araştırmacılar bu çalışmalara ve buradaki referanslara bakabilir.

Öte yandan, uygulamalı matematikte sabit nokta teorisi ile çözülebilecek birçok problem olmasına rağmen, bir tek sabit noktanın varlığını kanıtlamak her zaman kolay değildir. Aslında, uygulamalara bakıldığında, birçok güncel reel problemlerde yaklaşık bir çözümün fazlasıyla yeterli olduğu görülmektedir. Bu nedenle sabit noktaların varlığı kesinlikle gerekli değildir, "yaklaşık" sabit noktaların varlığı gereklidir. Doğal olarak, ϵ -sabit nokta (veya yaklaşık sabit nokta) kavramı ve yaklaşık sabit nokta özelliğine sahip fonksiyon kavramları üzerinde durulmuş ve bunlarla ilgili uygun bir teori elde edilmiştir. Bu yaklaşık sabit nokta kavramının çekici olmasının bir nedeni de problemin kesin çözümü için güçlü koşulların eklenmesidir. Sorunun yaklaşık çözümünü bulmak daha az şart koyarak daha kolay olabilir. Dolayısıyla bir fonksiyonun yaklaşık sabit noktasının tanımlanması ve bu kavrama ilişkin teorilerin üretilmesi kaçınılmaz olmuştur. İlk olarak klasik metrik

uzaylarda verilen yaklaşık sabit nokta kavramı daha sonra hızla bulanık metriklerde geliştirilmiştir (Matouskova ve Reich 2003, Berinde 2006, 2007, Pacurar ve Pacurar 2007, Anoop ve Ravindran 2011, Dey ve Saha 2013, Dey vd. 2013, Ertürk vd. 2022, Cona 2023).

Tüm bu gelişmeler incelendiğinde bulanık küme kavramının sadece analiz ve topolojide değil uygulamalı matematik ve birçok mühendislik alanında da yaygın bir kullanıma sahip olduğu görülmektedir. Bulanık kümelerde yaklaşık sabit nokta kavramının disiplinler arası bir araştırma alanı olarak ortaya çıkması bizi yaklaşık sabit üzerine çalışmaya motive etmiştir. Bu çalışmada, klasik analizde mevcut olan f ve ψ daralma dönüşüm sınıflarının sezgisel bulanık versiyonları tanımlanmıştır. Ayrıca bu dönüşümlerin hangi koşullar altında yaklaşık sabit nokta özelliğine sahip olduğu araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde çalışmamıza temel teşkil eden bazı kavramlara ve ilgili örneklere yer verilecektir. İlk olarak sürekli t-norm, sürekli t-conorm ve bu tanımlara bağlı olarak bulanık metrik, sezgisel bulanık metrik, bulanık norm ve sezgisel bulanık norm tanımları ifade edilecektir. Daha sonra ise sabit nokta teorisi ile ilgili temel kavramlar ve bu kapsamda çalışmamızda kullanacağımız daralma dönüşümleri hakkında bilgi verilecektir.

Tanım 2.1: $*$: $[0,1] \times [0,1] \rightarrow [0,1]$ ikili işlem tanımlansın. $\forall a, b, c, d \in [0,1]$ için;

- I. $*$ işlemi birleşmeli ve değişmeli,
- II. $*$ işlemi süreklidir ,
- III. $a * 1 = a$,
- IV. $a \leq c$ ve $b \leq d$ iken $a * b \leq c * d$,

koşulları sağlanıyor ise $*$ işlemine sürekli t-norm adı verilir (Schwiezer ve Sklar 1960).

Aşağıda verilen iki işlem sürekli t-norma birer örnektir.

$$a * b = a.b \text{ ve } a * b = \min\{a, b\}$$

Tanım 2.2: \diamond : $[0,1] \times [0,1] \rightarrow [0,1]$ olarak tanımlanan bir ikili işlem olsun. $\forall a, b, c, d \in [0,1]$ için

- I. \diamond işlemi birleşmeli ve değişmeli,
- II. \diamond işlemi sürekli,
- III. $a \diamond 0 = a$,
- IV. $a \leq c$ ve $b \leq d$ olduğunda $a \diamond b \leq c \diamond d$,

koşullarını sağlanıyor ise \diamond işlemine sürekli t-conorm adı verilir (Schwiezer ve Sklar 1960).

Aşağıda verilen iki işlem sürekli t-conorma birer örnek olarak verilebilir.

$$a \diamond b = \min\{1, a + b\} \text{ ve } a \heartsuit b = \max\{a, b\}$$

Tanım 2.3: Eğer X keyfi seçilmiş küme, $*$ sürekli bir t-norm ve M de $X^2 \times [0, \infty)$ üzerinde $\forall u, v, w \in X, \forall s, t > 0$ için

- I. $M(u, v, t) > 0$,
- II. $M(u, v, t) = 1 \Leftrightarrow u = v$,
- III. $M(u, v, t) = M(v, u, t)$,
- IV. $M(u, v, t) * M(v, w, s) \leq M(u, w, t + s)$,
- V. $M(u, v, \cdot) : (0, \infty) \rightarrow (0, 1]$ sürekli,

koşullarını sağlayan bir bulanık küme ise $(X, M, *)$ sıralı üçlüsüne bir bulanık metrik uzay adı verilir (George ve Veermani 1997).

Tanım 2.4: $X \neq \emptyset$ ve $*$ işlemi sürekli t-norm, \diamond işlemi sürekli t-conorm ve \mathcal{M}, \mathcal{N} kümeleri $X^2 \times (0, \infty)$ üzerinde bulanık kümeler olsun. Eğer $\forall u, v \in X, \forall s, t > 0$ için

- I. $\mathcal{M}(u, v, t) + \mathcal{N}(u, v, t) \leq 1$,
- II. $\mathcal{M}(u, v, t) > 0$,
- III. $\mathcal{M}(u, v, t) = 1 \Leftrightarrow u = v$,
- IV. $\mathcal{M}(u, v, t) = \mathcal{M}(v, u, t)$,
- V. $\mathcal{M}(u, v, t) * \mathcal{M}(v, w, s) \leq \mathcal{M}(u, w, t + s)$,
- VI. $\mathcal{M}(u, v, \cdot) : (0, \infty) \rightarrow [0, 1]$ sürekli,
- VII. $\mathcal{N}(u, v, t) < 1$,
- VIII. $\mathcal{N}(u, v, t) = 0 \Leftrightarrow u = v$
- IX. $\mathcal{N}(u, v, t) = \mathcal{N}(v, u, t)$,
- X. $\mathcal{N}(u, v, t) \heartsuit \mathcal{N}(v, w, s) \geq \mathcal{N}(u, w, t + s)$,
- XI. $\mathcal{N}(u, v, \cdot) : (0, \infty) \rightarrow [0, 1]$ sürekli,

şartları sağlanıyor ise $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ beşlisine sezgisel bulanık metrik uzay denir (Park 2004).

Burada $\mathcal{M}(u, v, t)$ fonksiyonu u ve v nin t ye göre birbirine yakın olma ve $\mathcal{N}(u, v, t)$ fonksiyonu ise u ve v nin t ye göre birbirine yakın olmama derecesidir.

Tanım 2.5: X bir vektör uzayı, $*$ dönüşümü sürekli t-norm ve N de $X \times (0, \infty)$ da tanımlı bir bulanık küme olsun. $\forall u, v \in X, \forall t, s > 0$ için

- I. $N(u, t) > 0$,
- II. $N(u, t) = 1 \Leftrightarrow u = 0$,
- III. Her $\alpha \neq 0$ için $N(\alpha u, t) = N\left(u, \frac{t}{|\alpha|}\right)$,
- IV. $N(u, t) * N(v, s) \leq N(u + v, t + s)$,
- V. $N(u, \cdot) : (0, \infty) \rightarrow [0, 1]$ sürekli,
- VI. $\lim_{t \rightarrow \infty} N(u, t) = 1$,

şartları sağlanıyor ise N bulanık kümesine X vektör uzayı üzerinde bir bulanık norm ve $(X, N, *)$ üçlüsüne de bulanık normlu uzay adı verilir (Saadati ve Vaezpour 2005).

Tanım 2.6: X bir vektör uzayı, $*$ işlemi sürekli bir t-norm, \diamond işlemi ise sürekli bir t-conorm ve \mathcal{M}, \mathcal{N} kümeleri $X \times (0, \infty)$ üzerinde bulanık kümeler olsun. Eğer $\forall u, v \in X, \forall s, t > 0$ için;

- I. $\mathcal{M}(u, t) + \mathcal{N}(u, t) \leq 1$,
- II. $\mathcal{M}(u, t) > 0$,
- III. $\mathcal{M}(u, t) = 1 \Leftrightarrow u = 0$,
- IV. $\alpha \neq 0$ için $\mathcal{M}(\alpha u, t) = \mathcal{M}\left(u, \frac{t}{|\alpha|}\right)$,
- V. $\mathcal{M}(u, t) * \mathcal{M}(v, s) \leq \mathcal{M}(u + v, t + s)$,
- VI. $\mathcal{M}(u, \cdot) : (0, \infty) \rightarrow [0, 1]$ sürekli,
- VII. $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{M}(u, t) = 1$ ve $\lim_{t \rightarrow 0} \mathcal{M}(u, t) = 0$,
- VIII. $\mathcal{N}(u, t) < 1$,
- IX. $\mathcal{N}(u, t) = 0 \Leftrightarrow u = 0$,
- X. $\alpha \neq 0$ için $\mathcal{N}(\alpha u, t) = \mathcal{N}\left(u, \frac{t}{|\alpha|}\right)$,
- XI. $\mathcal{N}(u, t) \heartsuit \mathcal{N}(v, s) \geq \mathcal{N}(u + v, t + s)$,
- XII. $\mathcal{N}(u, \cdot) : (0, \infty) \rightarrow [0, 1]$ sürekli,
- XIII. $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{N}(u, t) = 0$ ve $\lim_{t \rightarrow 0} \mathcal{N}(u, t) = 1$

şartları sağlanıyorsa $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ beşlisine bir sezgisel bulanık normlu uzay adı verilir. Öte yandan, eğer $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ bir sezgisel bulanık normlu uzay ise

$$\text{XIV. Her } \alpha \in [0, 1] \text{ için } \alpha * \alpha = \alpha, \alpha \diamond \alpha = \alpha$$

koşulu sağlanır (Saadati ve Park 2006).

Tanım 2.4 ve Tanım2.6 da kısalık adına $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ beşlisi $(\mathcal{M}, \mathcal{N})$ ikilisi ile de ifade edilebilir.

Örnek 2.7: $(X, \|\cdot\|)$ normlu uzay olsun. $\forall a, b \in [0, 1]$ için sırasıyla sürekli t-norm ve sürekli t-conorm

$$a * b = a.b, \quad a \diamond b = \min\{1, a + b\}$$

ve \mathcal{M} ve \mathcal{N} ise her $t \in \mathbb{R}^+$ için $X \times (0, \infty)$ üzerinde

$$\mathcal{M}(u, t) = \frac{t}{t + \|u\|}, \quad \mathcal{N}(u, t) = \frac{\|u\|}{t + \|u\|}$$

olarak tanımlı bulanık kümeler olsun. Bu taktirde $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ bir sezgisel bulanık normlu uzaydır (Saadati ve Park 2006).

Tanım 2.8: (X, d) bir metrik uzay ve $T: X \rightarrow X$ bir dönüşüm olsun. $\forall u, v \in X$ için,

$$d(T(u), T(v)) \leq \lambda d(u, v),$$

şartını sağlayan en az bir $\lambda \in [0,1]$ sayısı bulunabiliyorsa T ye daralma (contraction) dönüşümü veya daraltan dönüşüm λ ya ise daralma oranı denir (Berinde 2007).

Literatürde sabit nokta teorisi üzerine yapılan çalışmalar ile birlikte birçok daralma tanımı yapılmıştır. Kannan, Chatterjea, Zamfirecu, yarı daralma, kesin daralma, hemen hemen daralma dönüşümleri sadece bunlardan bazılarıdır. Daralma koşulları bazı fonksiyonlar yardımıyla da genelleştirilmiştir. Bu konuda oldukça fazla çalışma mevcuttur. Fakat, burada sadece çalışmamızda ele aldığımız f – daralma dönüşümü ve ψ –bulanık daralma dönüşümü tanımlarına yer verilecektir.

Tanım 2.9 (f – Daralma Dönüşümü): (X, d) bir metrik uzay ve $f, T: X \rightarrow X$ iki dönüşüm olsun. Bu durumda $\forall u, v \in X$ için

$$d(fT(u), fT(v)) \leq kd(f(u), f(v)),$$

olacak şekilde $0 < k < 1$ sayısı varsa T dönüşümüne f –daralma dönüşümü adı verilir (Beiranvand vd. 2009).

Burada $f = I$ (I birim dönüşüm) alınması halinde f –daralma dönüşümlerinin daralma dönüşümlerine denk olduğu görülür.

Örnek 2.10: $X = [1, \infty)$ uzayı mutlak değer metriği ile birlikte alınsın ve

$$T : X \rightarrow X , \quad T(u) = 2u$$

$$f : X \rightarrow X , \quad f(u) = \frac{1}{u} + 1$$

olarak tanımlansın.

$$d(fT(u), fT(v)) = \left| \frac{1}{2u} + 1 - \frac{1}{2v} - 1 \right|$$

$$\leq \frac{1}{2} \left| \frac{1}{u} - \frac{1}{v} \right|$$

$$= \frac{1}{2} \left| \frac{1}{u} + 1 - \frac{1}{v} - 1 \right|$$

$$= \frac{1}{2} |f(u) - f(v)|$$

$$= \frac{1}{2} d(f(u), f(v))$$

olduğundan T bir f –daralma dönüşümüdür (Beiranvand vd. 2009).

Şimdi de Mihet tarafından tanımlanan ψ –bulanık daralma dönüşümünün tanımını ifade edelim.

Tanım 2.11: $\psi: [0,1] \rightarrow [0,1]$,

- I. ψ sürekli,
- II. ψ azalmayan,
- III. $\forall t \in (0,1)$ için $\psi(t) > t$,

özelliklerini sağlayan tüm ψ dönüşümlerinin sınıfı $\Psi = \{\psi \mid \psi: [0,1] \rightarrow [0,1]\}$ olsun. Ayrıca, $(X, M, *)$ bulanık metrik uzay ve $T: X \rightarrow X$ bir dönüşüm olsun. Eğer T dönüşümü $\forall u, v \in X$ ve $t > 0$ için

$$M(T(u), T(v), t) \geq \psi(M(u, v, t)),$$

şartını sağlıyorsa T ye ψ – bulanık daralma dönüşümü denir (Mihet 2004).

Lemma 2.12: $\psi \in \Psi$ ise $\psi(1) = 1$ dir (Di Bari ve Vetro 2005).

Lemma 2.13: $\psi \in \Psi$ ise her $t \in (0,1)$ için $\lim_{k \rightarrow \infty} \psi^k(t) = 1$ dir (Di Bari ve Vetro 2005).

Örnek 2.14: $X = [0, \infty)$, $\forall a, b \in [0,1]$ için $a * b = \min\{a, b\}$ ve her $t \in (0, \infty)$ her $u, v > 0$ için

$$M(u, v, t) = \begin{cases} 1 & , t \leq |u - v| \\ 0 & , t > |u - v| \end{cases}$$

olsun. $(X, M, *)$ bir bulanık metrik uzaydır (Gregori ve Sapena 2002). $\psi \in \Psi$ olsun $\psi(1) = 1$ olduğundan ve $M(u, v, t) > 0$ ise

$$M(u, v, t) = 1 \Rightarrow \psi(M(u, v, t)) = 1$$

sağlanacağından $(X, M, *)$ da alınan bir T bulanık dönüşümü için

$$|u - v| < t \Rightarrow |T(u) - T(v)| < t.$$

Yani her $u, v \in X$ için

$$|T(u) - T(v)| \leq |u - v|$$

dir. Tersine, $T: X \rightarrow X$ dönüşümü her $u, v \in X$ için

$$|T(u) - T(v)| \leq |u - v|$$

oluyorsa, $\psi(0) = 0$ ve $\psi \in \Psi$ olmak üzere T bir ψ –bulanık daralma dönüşümdür.

Örnek 2.15: $X = (0, \infty)$, $\forall a, b \in [0,1]$ için $a * b = a \cdot b$ ve her $t \in (0, \infty)$ her $u, v \in X$ için

$$M(u, v, t) = \frac{\min(u, v)}{\max(u, v)},$$

olsun. $(X, M, *)$ bir tam güçlü bulanık metrik uzaydır (Radu 2002).

Öte yandan $\forall t \in (0,1)$ için $\sqrt{t} > t$ olduğundan $\psi(t) = \sqrt{t}$ olmak üzere $T: X \rightarrow X$, $T(u) = \sqrt{u}$ dönüşümü bir ψ – bulanık daralma dönüşümdür.

Gerçekten; $u > v$ olsun.

$$\begin{aligned} M(T(x), T(y), t) &= \frac{\min(T(u), T(v))}{\max(T(u), T(v))} \\ &= \frac{\min(\sqrt{u}, \sqrt{v})}{\max(\sqrt{u}, \sqrt{v})} \\ &= \frac{\sqrt{v}}{\sqrt{u}} \\ &= \sqrt{\frac{v}{u}} \\ &\geq \sqrt{\frac{\min(u, v)}{\max(u, v)}} \\ &= \sqrt{M(u, v, t)} \end{aligned}$$

olduğundan T dönüşümü bir ψ – bulanık daralma dönüşümüdür.

Tanım 2.16: $X \neq \emptyset$, $T: X \rightarrow X$ herhangi bir dönüşüm olsun. $T(u) = u$ olacak şekilde bir $u \in X$ varsa, bu u noktasına T dönüşümünün sabit noktası adı verilir. T dönüşümünün tüm sabit noktalarının kümesi $F(T)$ ile gösterilecektir (Banach 1922).

Bu bölümde son olarak Banach sabit nokta (Banach 1922) ve yaklaşık sabit nokta teoremlerini ifade edelim.

Teorem 2.17: (X, d) tam metrik uzay ve $T: X \rightarrow X$ bir daralma dönüşümü olsun. Şu halde,

- I. T, X te bir tek u sabit noktasına sahiptir;
- II. Herhangi bir $u_0 \in X$ için $u_{n+1} = Tu_n$; $n = 0, 1, 2, \dots$ ile tanımlanan Picard iterasyonu tarafından üretilen $(u_n)_{n=0}^{\infty}$ dizi u sabit noktasına yakınsar.

Tanım 2.18: (X, d) bir metrik uzay, $T: X \rightarrow X$, $\varepsilon > 0$, $u_0 \in X$ olsun. Eğer

$$d(T(u_0), u_0) < \varepsilon,$$

ise u_0 noktasına T in yaklaşık (approximate) sabit noktası veya ε –sabit noktası denir (Berinde 2007). Çalışma boyunca, T in yaklaşık sabit noktalarının kümesi

$$F_{\varepsilon}(T) = \{u \in X : u, T \text{ nin bir } \varepsilon - \text{ sabit noktası}\}$$

şekilde ifade edilecektir.

3. Bulgular

Bu bölümde ilk olarak ispatlarda ihtiyaç duyulan sezgisel bulanık normlu uzaylardaki bazı temel kavramlara yer verilecektir. Daha sonra yaklaşık sabit nokta özelliğini araştırmak için sezgisel bulanık asimptotik regülerlik tanımı ifade edilecektir. Son olarak ise f ve ψ daralma dönüşüm sınıflarının sezgisel bulanık versiyonu tanımlanarak yaklaşık sabit nokta özellikleri araştırılacaktır.

Tanım 3.1: (u_k) dizisi $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ sezgisel bulanık normlu uzayında x e yakınsaktır denir ancak ve ancak her $t > 0$ ve $k \rightarrow \infty$ için

$$\mathcal{M}(u_k - u, t) \rightarrow 1 \text{ ve } \mathcal{N}(u_k - u, t) \rightarrow 0$$

dir. (u_k) dizisi sezgisel bulanık normlu uzayında u ya yakınsak ise $u_k \xrightarrow{(\mathcal{M}, \mathcal{N})} u$ şeklinde gösterilir (Saadati ve Park 2006).

Tanım 3.2: $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ sezgisel bulanık normlu bir uzay olsun. Eğer $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ deki her Cauchy dizisi yakınsaksa $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ sezgisel bulanık normlu uzayına tamdır denir (Saadati ve Park 2006).

Tanım 3.3: X ve Y iki sezgisel bulanık normlu uzay ve $f: X \rightarrow Y$ bir fonksiyon ve $u_0 \in X$ olsun. Eğer, X teki herhangi bir (u_k) dizisi u_0 a yakınsak iken $f(u_k)$ dizisi de Y de $f(u_0)$ a yakınsak ise f e $u_0 \in X$ de süreklidir denir. Ayrıca f , X in her noktasında süreklirse bu taktirde f e X üzerinde süreklidir denir (Mursaleen ve Mohiuddine 2009).

Tanım 3.4: $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ sezgisel bulanık normlu bir uzay ve $A \subset X$ olsun. $\forall u \in X$ için $u_k \xrightarrow{(\mathcal{M}, \mathcal{N})} u$ olacak şekilde A da bir (u_k) dizisi var ise A ya X de yoğunudur denir (Mursaleen vd. 2010).

Lemma 3.5: $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ sezgisel bulanık normlu uzay olsun. Bu taktirde, aşağıdakiler sağlanır:

- I. $u \in X$ için sırasıyla $\mathcal{M}(u, \cdot)$ ve $\mathcal{N}(u, \cdot)$ azalmayan ve artmayan fonksiyonlardır.
- II. Herhangi bir $t > 0$ için

$$\begin{aligned}\mathcal{M}(u - v, t) &= \mathcal{M}(v - u, t), \\ \mathcal{N}(u - v, t) &= \mathcal{N}(v - u, t),\end{aligned}$$

(Saadati ve Park 2006).

Tanım 3.6: $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ sezgisel bulanık normlu uzay, $f: X \rightarrow X$ bir fonksiyon olsun. Şu halde verilen bir $\varepsilon > 0$ ve $\forall t > 0$ için

$$\mathcal{M}(f(u_0) - u_0, t) > 1 - \varepsilon$$

ve

$$\mathcal{N}(f(u_0) - u_0, t) < \varepsilon$$

ise $u_0 \in X$, f nin bir sezgisel bulanık yaklaşık sabit noktası veya ε -sabit noktası olarak adlandırılır. f nin sezgisel bulanık yaklaşık sabit noktalarının kümesi $F_\varepsilon^{(\mathcal{M}, \mathcal{N})}(f)$ ile gösterilir (Ertürk vd. 2022).

Örnek 3.7: $T: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, $T(u) = u + \frac{1}{3}$ ile verilsin. $|\cdot|, \mathbb{R}$ üzerinde alışılmış mutlak değer normunu gösterebiliriz. $\forall a, b \in [0, 1]$ için $a * b = a \cdot b$, $a \diamond b = \min\{1, a + b\}$ ise

$$\mathcal{M}(u, t) = \frac{t}{t+|u|} \text{ ve } \mathcal{N}(u, t) = \frac{|u|}{t+|u|}$$

olarak tanımlansın. Şu halde $(\mathbb{R}, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ bir sezgisel bulanık normlu uzaydır. T bir sabit noktaya sahip değildir. Eğer $\varepsilon > \frac{1}{3t+1}$ ve $t > 0$ için

$$\mathcal{M}(T(u) - u, t) = \frac{t}{t+|T(u)-u|} > 1 - \varepsilon$$

ve

$$\mathcal{N}(T(u) - u, t) = \frac{|T(u)-u|}{t+|T(u)-u|} < \varepsilon$$

olduğundan dolayı her $u \in \mathbb{R}$, T için bir sezgisel bulanık yaklaşık sabit noktadır. Fakat $\varepsilon < \frac{1}{3t+1}$ ve $t > 0$, $F_\varepsilon^{(\mathcal{M}, \mathcal{N})}(T) = \emptyset$ dur.

Tanım 3.8: $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ sezgisel bulanık normlu uzay ve $f: X \rightarrow X$ bir fonksiyon olsun. Eğer $\forall u \in X, t > 0$ için

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{M}(f^{k+1}(u) - f^k(u), t) = 1$$

ve

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{N}(f^{k+1}(u) - f^k(u), t) = 0$$

ise f e sezgisel bulanık asimptotik regüler denir (Ertürk vd. 2022).

Tanım 3.9: Eğer her $\varepsilon > 0$ için $F_\varepsilon^{(\mathcal{M}, \mathcal{N})}(f) \neq \emptyset$ ise f sezgisel bulanık yaklaşık sabit nokta özelliğine sahiptir denir (Ertürk vd. 2022).

Aşağıdaki teorem sezgisel bulanık asimptotik regülerlik ile sezgisel bulanık yaklaşık sabit nokta arasındaki önemli bir bağlantıyı ortaya koymaktadır.

Teorem 3.10: $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ sezgisel bulanık normlu uzay, $f: X \rightarrow X$ bir fonksiyon olsun. f sezgisel bulanık asimptotik regüler ise f sezgisel bulanık yaklaşık sabit nokta özelliğine sahiptir (Ertürk vd. 2022).

Literatüre bakıldığında Kannan, Chatterjea, Zamfrescu, zayıf daralma ve R -daralma gibi dönüşümlerin sezgisel bulanık versiyonları tanımlanarak bu dönüşümlerin sezgisel bulanık normlu uzaylarda hangi koşullar altında yaklaşık sabit noktaya sahip olduğunu ortaya konmuştur (Ertürk vd. 2022, Cona 2023). Bu çalışmada ilk olarak Tanım 2.11'de verilen dönüşüm sınıfının sezgisel bulanık versiyonunu tanımlanacak. Daha sonra bu dönüşümün hangi şartlar altında yaklaşık sabit nokta özelliğini sağladığını veren teorem ispatlanacaktır.

Tanım 3.11 (Sezgisel ψ – Bulanık Daralma Dönüşümü): $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ bir sezgisel bulanık normlu uzay, $T: X \rightarrow X$ bir dönüşüm ve ψ –bulanık daralma dönüşümü olsun. Eğer $\forall u, v \in X$ ve $t > 0$ için

$$\begin{aligned}\mathcal{M}(T(u) - T(v), t) &\geq \psi(\mathcal{M}(u - v, t)) \\ \mathcal{N}(T(u) - T(v), t) &\leq \psi(\mathcal{N}(u - v, t))\end{aligned}$$

olacak şekilde ψ fonksiyonu varsa T dönüşümüne sezgisel ψ –bulanık daralma dönüşümü adı verilir.

Teorem 3.12: $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ bir sezgisel bulanık normlu uzay, $T: X \rightarrow X$ bir sezgisel ψ –bulanık daralma dönüşümü olsun. Eğer $\forall u, v \in X$ için

$$\begin{aligned}\mathcal{M}(T(u) - T(v), t) &\geq \psi\left(\mathcal{M}\left(u - v, \frac{t}{\lambda}\right)\right) \\ \mathcal{N}(T(u) - T(v), t) &\leq \psi\left(\mathcal{N}\left(u - v, \frac{t}{\lambda}\right)\right)\end{aligned}$$

olacak şekilde her $t = 0$ için $\lim_{k \rightarrow \infty} \psi^k(t) = 0$ ve $\lambda \in \left(0, \frac{1}{2}\right)$ sayısı var ise bu taktirde $\forall \varepsilon \in (0, 1)$ için $F_\varepsilon^{(\mathcal{M}, \mathcal{N})}(T) \neq \emptyset$ dir.

İspat: $u \in X, \varepsilon \in (0,1)$ ve $t > 0$ olsun. Sezgisel bulanık normlu uzayın ve T sezgisel ψ -bulanık daralma dönüşümünün özellikleri kullanılarak,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}(T^k(u) - T^{k+1}(u), t) &= \\
 &= \mathcal{M}(T(T^{k-1}(u)) - T(T^k(u)), t) \\
 &\geq \psi \left(\mathcal{M} \left(T^{k-1}(u) - T^k(u), \frac{t}{\lambda} \right) \right) \\
 &= \psi \left(\mathcal{M} \left(\begin{array}{c} T^{k-1}(u) - T^{k-1}(u) \\ + T^{k-1}(u) - T^k(u), \frac{t}{2\lambda} + \frac{t}{2\lambda} \end{array} \right) \right) \\
 &\geq \psi \left(\underbrace{\mathcal{M} \left(T^{k-1}(u) - T^{k-1}(u), \frac{t}{2\lambda} \right)}_1 \right. \\
 &\quad \left. * \mathcal{M} \left(T^{k-1}(u) - T^k(u), \frac{t}{2\lambda} \right) \right) \\
 &= \psi \left(\mathcal{M} \left(T^{k-1}(u) - T^k(u), \frac{t}{2\lambda} \right) \right) \\
 &> \mathcal{M} \left(T^{k-1}(u) - T^k(u), \frac{t}{2\lambda} \right) \\
 &= \mathcal{M} \left(T(T^{k-2}(u)) - T(T^{k-1}(u)), \frac{t}{2\lambda} \right) \\
 &\geq \psi \left(\mathcal{M} \left(T^{k-2}(u) - T^{k-1}(u), \frac{t}{2\lambda^2} \right) \right) \\
 &\geq \psi \left(\mathcal{M} \left(\begin{array}{c} T^{k-2}(u) - T^{k-2}(u) \\ + T^{k-2}(u) - T^{k-1}(u), \frac{t}{4\lambda^2} + \frac{t}{4\lambda^2} \end{array} \right) \right) \\
 &\geq \psi \left(\underbrace{\mathcal{M} \left(T^{k-2}(u) - T^{k-2}(u), \frac{t}{4\lambda^2} \right)}_1 \right. \\
 &\quad \left. * \mathcal{M} \left(T^{k-2}(u) - T^{k-1}(u), \frac{t}{4\lambda^2} \right) \right) \\
 &= \psi \left(\mathcal{M} \left(T^{k-2}(u) - T^{k-1}(u), \frac{t}{(2\lambda)^2} \right) \right) \\
 &> \mathcal{M} \left(T^{k-2}(u) - T^{k-1}(u), \frac{t}{(2\lambda)^2} \right) \\
 &\vdots \\
 &> \mathcal{M} \left(u - T(u), \frac{t}{(2\lambda)^k} \right)
 \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece, $\lambda \in (0, \frac{1}{2})$ olduğundan $k \rightarrow \infty$ iken $\frac{t}{(2\lambda)^k} \rightarrow \infty$ dir. Sezgisel bulanık normun (vii) özelliklerinden

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{M} \left(u - T(u), \frac{t}{(2\lambda)^k} \right) = 1$$

olup

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{M}(T^k(u) - T^{k+1}(u), t) = 1 \quad (1)$$

dir. Ayrıca,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{N}(T^k(u) - T^{k+1}(u), t) &= \mathcal{N}(T(T^{k-1}(u)) - T(T^k(u)), t) \\
 &\leq \psi \left(\mathcal{N} \left(T^{k-1}(u) - T^k(u), \frac{t}{\lambda} \right) \right) \\
 &= \psi \left(\mathcal{N} \left(T(T^{k-2}(u)) - T(T^{k-1}(u)), \frac{t}{\lambda} \right) \right) \\
 &\leq \psi \left(\psi \left(\mathcal{N} \left(T^{k-2}(u) - T^{k-1}(u), \frac{t}{\lambda^2} \right) \right) \right) \\
 &= \psi^2 \left(\mathcal{N} \left(T^{k-2}(u) - T^{k-1}(u), \frac{t}{\lambda^2} \right) \right) \\
 &= \psi^2 \left(\mathcal{N} \left(T(T^{k-3}(u)) - T(T^{k-2}(u)), \frac{t}{\lambda^2} \right) \right) \\
 &\leq \psi^2 \left(\psi \left(\mathcal{N} \left(T^{k-3}(u) - T^{k-2}(u), \frac{t}{\lambda^3} \right) \right) \right) \\
 &= \psi^3 \left(\mathcal{N} \left(T^{k-3}(u) - T^{k-2}(u), \frac{t}{\lambda^3} \right) \right) \\
 &\vdots \\
 &\leq \psi^k \left(\mathcal{N} \left(u - T(u), \frac{t}{\lambda^k} \right) \right)
 \end{aligned}$$

olup $\lambda \in (0, \frac{1}{2})$ olduğundan $k \rightarrow \infty$ iken $\frac{t}{\lambda^k} \rightarrow \infty$ dir. Sezgisel bulanık normun (xiii) özelliklerinden $\lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{N} \left(u - T(u), \frac{t}{\lambda^k} \right) = 0$ ve her $t = 0$ için $\lim_{k \rightarrow \infty} \psi^k(t) = 0$ olduğundan

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \psi^k \left(\mathcal{N} \left(u - T(u), \frac{t}{\lambda^k} \right) \right) = 0$$

dir. Böylece,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{N}(T^k(u) - T^{k+1}(u), t) = 0 \quad (2)$$

bulunur. Dolayısıyla (1) ve (2) den sezgisel ψ -bulanık daralma dönüşümü sezgisel bulanık yaklaşık sabit nokta özelliğine sahiptir.

Şimdi de Tanım 2.9 da verilen dönüşüm sınıfının sezgisel bulanık versiyonunu tanımlayalım.

Tanım 3.13 (Sezgisel f -Bulanık Daralma Dönüşümü): $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \diamond)$ bir sezgisel bulanık normlu uzay ve $f, T: X \rightarrow X$ iki dönüşüm olsun. $\forall u, v \in X, t > 0$ için

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}(fT(u) - fT(v), t) &\geq \mathcal{M} \left(f(u) - f(v), \frac{t}{\lambda} \right) \\
 \mathcal{N}(fT(u) - fT(v), t) &\leq \mathcal{N} \left(f(u) - f(v), \frac{t}{\lambda} \right)
 \end{aligned}$$

olacak şekilde $\lambda \in (0,1)$ sayısı varsa T dönüşümüne sezgisel f –bulanık daralma dönüşümü denir.

Sezgisel f – bulanık daralma dönüşümleri $f = I(I$ birim dönüşüm) alınması halinde sezgisel bulanık daralma dönüşümlerine denk olur.

Aşağıdaki teoremden ise sezgisel f –bulanık daralma dönüşümünün yaklaşık sabit nokta özelliğini sağladığı ispatlanacaktır.

Teorem 3.14: $(X, \mathcal{M}, \mathcal{N}, *, \delta)$ sezgisel bulanık normlu uzay. $f, T: X \rightarrow X$ iki dönüşüm ve T bir sezgisel f – bulanık daralma dönüşümü olsun. Bu durumda $\forall \varepsilon \in (0,1)$ için $F_{\varepsilon}^{(\mathcal{M}, \mathcal{N})}(T) \neq \emptyset$ dir.

İspat: $u \in X, \varepsilon \in (0,1), t > 0$ olsun. Burada T sezgisel f –bulanık daralma dönüşümünün tanımı kullanılarak

$$\begin{aligned} & \mathcal{M}(fT^k(u) - fT^{k+1}(u), t) = \\ & \mathcal{M}(f(TT^{k-1}(u)) - f(TT^k(u)), t) \\ & \geq \mathcal{M}\left(fT^{k-1}(u) - fT^k(u), \frac{t}{\lambda}\right) \\ & = \mathcal{M}\left(f(TT^{k-2}(u)) - f(TT^{k-1}(u)), \frac{t}{\lambda}\right) \\ & \geq \mathcal{M}\left(f(T^{k-2}(u)) - f(T^{k-1}(u)), \frac{t}{\lambda^2}\right) \\ & \geq \vdots \\ & \geq \mathcal{M}\left(fT(u) - fT^2(u), \frac{t}{\lambda^{k-1}}\right) \\ & \geq \mathcal{M}\left(f(u) - fT(u), \frac{t}{\lambda^k}\right) \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} & \mathcal{N}(fT^k(u) - fT^{k+1}(u), t) \\ & = \mathcal{N}(f(TT^{k-1}(u)) - f(TT^k(u)), t) \\ & \leq \mathcal{N}\left(fT^{k-1}(u) - fT^k(u), \frac{t}{\lambda}\right) \\ & = \mathcal{N}\left(f(TT^{k-2}(u)) - f(TT^{k-1}(u)), \frac{t}{\lambda}\right) \\ & \leq \mathcal{N}\left(f(T^{k-2}(u)) - f(T^{k-1}(u)), \frac{t}{\lambda^2}\right) \\ & \leq \vdots \\ & \leq \mathcal{N}\left(fT(u) - fT^2(u), \frac{t}{\lambda^{k-1}}\right) \\ & \leq \mathcal{N}\left(f(u) - fT(u), \frac{t}{\lambda^k}\right) \end{aligned}$$

olduğundan T bir sezgisel f – bulanık daralma dönüşümdür. Her $\varepsilon > 0, her t > 0$ için

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(u - T(u), t) &= \mathcal{M}\left(u - \frac{u}{3}, t\right) \\ &= \mathcal{M}\left(\frac{2u}{3}, t\right) \end{aligned}$$

elde edilir. $\lambda \in (0,1)$ ve $k \rightarrow \infty$ iken $\frac{t}{\lambda^k} \rightarrow \infty$ dur. Sezgisel bulanık normun (vii) ve (xiii) özelliklerinden

$$\begin{aligned} & \lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{M}(fT^k(u) - fT^{k+1}(u), \lambda t) \\ & \geq \lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{M}\left(f(u) - fT(u), \frac{t}{\lambda^k}\right) = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{N}(fT^k(u) - fT^{k+1}(u), \lambda t) \\ & \leq \lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{N}\left(f(u) - fT(u), \frac{t}{\lambda^k}\right) = 0 \end{aligned}$$

elde edilir. Şu halde,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{M}(fT^k(u) - fT^{k+1}(u), t) = 1 \quad (3)$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathcal{N}(fT^k(u) - fT^{k+1}(u), t) = 0 \quad (4)$$

olup (3) ve (4) den sezgisel f – bulanık daralma dönüşümünün sezgisel bulanık yaklaşık sabit nokta özelliğine sahip olduğu görülür.

Örnek 3.15: Örnek 3.7’de verilen sezgisel bulanık norm, sürekli t-norm ve sürekli t-conorm ile $X = (-\infty, +\infty)$ kümesi bir sezgisel bulanık normlu uzaydır. Şu halde

$$\begin{aligned} T: X \rightarrow X, \quad T(u) &= \frac{u}{3}, \\ f: X \rightarrow X, \quad f(u) &= u, \end{aligned}$$

dönüşümleri verilsin. T dönüşümün sabit noktası yoktur. Fakat her $u, v \in X, u \neq v$ ve her $t > 0$ için

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(fT(u) - fT(v), t) &= \frac{t}{t + \left|\frac{u}{3} - \frac{v}{3}\right|} \\ &= \mathcal{M}(f(u) - f(v), t) \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(fT(u) - fT(v), t) &= \frac{\left|\frac{u}{3} - \frac{v}{3}\right|}{t + \left|\frac{u}{3} - \frac{v}{3}\right|} \\ &= \mathcal{N}(fT(u) - fT(v), t) \end{aligned}$$

$$= \frac{t}{t + \left|\frac{2u}{3}\right|} > 1 - \varepsilon$$

ve

$$\mathcal{N}(u - T(u), t) = \mathcal{N}\left(u - \frac{u}{3}, t\right)$$

$$\begin{aligned} &= \mathcal{N}\left(\frac{2u}{3}, t\right) \\ &= \frac{\left|\frac{2u}{3}\right|}{t + \left|\frac{2u}{3}\right|} < \varepsilon \end{aligned}$$

eşitsizliklerinden $\frac{u}{3} < \frac{\varepsilon t}{2(1-\varepsilon)}$ yazılır. Her $\varepsilon > 0$ ve her $t > 0$ için $\frac{u}{3} < \frac{\varepsilon t}{2(1-\varepsilon)}$ olacak şekilde $u \in (0,1)$ olduğundan T dönüşümü yaklaşık sabit nokta özelliğine sahiptir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bulanık kümelerde yaklaşık sabit nokta kavramı, sabit nokta kavramı kadar son dönemlerde araştırmalarda ön plana çıkmaktadır. Özellikle disiplinler arası bir araştırma konusu olması ve sonuçların uygulanabilir olması araştırmacıları bu konu üzerine çalışmaya teşvik etmektedir. Bu nedenle bu çalışmanın da özünü yaklaşık sabit nokta özelliği oluşturmaktadır. Öncelikle, klasik analizde sabit nokta teorisinde tanımlı bazı dönüşüm sınıflarının sezgisel bulanık versiyonları tanımlanmıştır. Daha sonra ise bu dönüşümlerin hangi koşullar altında yaklaşık sabit nokta özelliğini sağladığı kanıtlanmıştır. Şu halde sezgisel bulanık normlu uzaylarda, farklı dönüşüm sınıfları için de yaklaşık sabit nokta özelliği araştırılabilir.

Etik Beyanı

Bu çalışma Dr. Öğretim Üyesi Lale CONA danışmanlığında Gizem GÜZEL TAN tarafından 14/12/2023 tarihinde tamamlanan "Sezgisel Bulanık Normlu Uzaylarda Yaklaşık Sabit Nokta Özelliği" başlıklı ve 845848 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

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 makaleye yorum ve önerileriyle katkıda bulunan hakemlere teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Abu Osman, M.T., 1983. Fuzzy metric spaces and fixed fuzzy set theorem, *Bull. Malays. Math. Sci. Soc.*, **6**(1), 1-4.
- Abbas, M., Imdad, M. and Gopal, D., 2011. ψ –Weak contractions in fuzzy metric spaces. *Iran. J. Fuzzy Syst.*, **8**, 141-148.

- Alaca, C., Turkoglu, D. and Yildiz, C. 2006. Fixed points in intuitionistic fuzzy metric spaces. *Chaos, Solitons & Fractals*, **29**(5), 1073-1078
<https://doi.org/10.1016/j.chaos.2005.08.066>
- Anoop, S. and Ravindran, K., 2011. On approximate fixed point property and fixed points. *International Mathematical Forum*, **6**, pp. 281-288.
- Atanassov, K., 1986. Intuitionistic fuzzy sets. *Fuzzy Sets and Systems*, **20** (1): 87 – 96.
[https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(86\)80034-3](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(86)80034-3)
- Atanassov K., 1994. New operations defined over the intuitionistic fuzzy sets. *Fuzzy Sets and Systems*, **61**, 137–142.
[https://doi.org/10.1016/0165-0114\(94\)90229-1](https://doi.org/10.1016/0165-0114(94)90229-1)
- Banach., S., 1922. Sur les opérations dans les ensembles abstraits et leur applications aux equations intégrales. *Fund. Math*, **3**: 49.
<https://doi.org/10.4064/fm-3-1-133-181>
- Berinde, M., 2006. Approximate fixed point theorems. *Studia Univ. "Babeş-Bolyai" Mathematica*, **LI** (1), 11-15.
- Berinde, V., 2007. Iterative Approximation of Fixed Points: Springer, Berlin.
<https://doi.org/10.1109/SYNASC.2007.49>
- Beiranvand, A., Moradi, S., Omid, M. and Pazandeh. H., 2009. Two fixed-point theorems for special mappings., arXiv:0903.1504v1. math.FA.
- Chang, C. L., 1968. Fuzzy topological spaces. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, **24**, 182-190.
[https://doi.org/10.1016/0022-247X\(68\)90057-7](https://doi.org/10.1016/0022-247X(68)90057-7)
- Cho, Y. J., Rassias, T. M. and Saadati, R., 2018. Generalized distances and fixed point theorems in fuzzy metric spaces. In *Fuzzy Operator Theory in Mathematical Analysis*. Springer, Cham., 155-176.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-93501-0_6
- Cona, L., 2023. Approximate fixed point property for intuitionistic fuzzy R-Contraction map in intuitionistic fuzzy normed spaces. Explorations in Mathematical Analysis: A Collection of Diverse Papers, Prof. Dr. İlker Eryılmaz (Editor), Bidge Publications, 298-316.
- Dey, D. and Saha, M., 2013. Approximate fixed point of reich operator. *Acta Math. Univ. Comenianae*, **82**, 119-123.
- Dey, D., Laha, A. K. and Saha, M., 2013. Approximate coincidence point of two nonlinear mappings. *Journal of Mathematics*, Vol **2013**, Article ID 962058, 1-4.
<https://doi.org/10.1155/2013/962058>
- Di Bari, C. and Vetro, C., 2005. Fixed points, attractors and weak fuzzy contractive mappings in a fuzzy metric space. *J. Fuzzy Math.*, **13**, 973-982.

- Dinda, B. ve Samanta, T., 2010. Intuitionistic fuzzy continuity and uniform convergence. *Int. J. Open Problems Compt. Math*, **3**(1), 8-26.
- El Naschie, M. S., 1998. On the uncertainty of cantor geometry and two-slit experiment. *Chaos, Solitons & Fractals*, **9**, 517-29.
[https://doi.org/10.1016/S0960-0779\(97\)00150-1](https://doi.org/10.1016/S0960-0779(97)00150-1)
- El Naschie, M.S., 2000. On the verifications of heterotic strings theory and E(∞) theory. *Chaos, Solitons & Fractals*, **11**, 2397-407.
[https://doi.org/10.1016/S0960-0779\(00\)00108-9](https://doi.org/10.1016/S0960-0779(00)00108-9)
- El Naschie, M.S., 2005. On a fuzzy Khaler-Like manifold which is consistent with two slit experiment, *Int. J. Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, **6**, 95-98.
<https://doi.org/10.1515/IJNSNS.2005.6.2.95>
- Ertürk, M., Karakaya, V., 2013. Correction: n -tuple fixed point theorems for contractive type mappings in partially ordered metric spaces. *Journal of Inequalities and Applications*, **2013**: 196.
<https://doi.org/10.1186/1029-242X-2013-196>
- Ertürk, M., Karakaya, V., 2014. n -tuple coincidence point theorems in intuitionistic fuzzy normed spaces. *Jour. Function Spaces Appl.*, Volume **2014**, Article number 821342, pp. 1-14.
<https://doi.org/10.1155/2014/821342>
- Ertürk, M., Karakaya, V. and Mursaleen, M., 2022. Approximate fixed Point property in Ifns. *TWMS Journal of Applied and Engineering Mathematics*, **12**(1), 329-346.
- George, A., Veermani, P. 1997. On some results of analysis for fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, **90**(3), 365-368.
[https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(96\)00207-2](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(96)00207-2)
- Grabiec, M., 1988. Fixed points in fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, **27**, 385-389.
[https://doi.org/10.1016/0165-0114\(88\)90064-4](https://doi.org/10.1016/0165-0114(88)90064-4)
- Gregori, V. and Romaguera S., 2000. Some properties of fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, **115**, 485-489.
[https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(98\)00281-4](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(98)00281-4)
- Gregori, V. and Sapena, A., 2002. On fixed-point theorems in fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, **125**, 245-252.
[https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(00\)00088-9](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(00)00088-9)
- Gregori V. and Romaguera, S., 2004. Characterizing completable fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, **144**, 411-420.
[https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(03\)00161-1](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(03)00161-1)
- Gregori, V., Miñana, J.J., Morillas, S. and Sapena, A., 2016. Characterizing a class of completable fuzzy metric spaces. *Topology and its Applications*, **203**, 3-11.
<https://doi.org/10.1016/j.topol.2015.12.070>
- Gregori, V. and Miñana, J.J., 2016. On Fuzzy ψ –Contractive Sequences and Fixed Point Theorems. *Fuzzy Sets Syst.*, **300**, 93-101.
<https://doi.org/10.1016/j.fss.2015.12.010>
- Gregori, V., Miñana J.J., Roig B. and Sapena, 2024. On completeness and fixed point theorems in fuzzy metric spaces. *Mathematics*, **12**(2), 287.
<https://doi.org/10.3390/math12020287>
- Hadzic O., Pap, E., 2002. A fixed point theorem for multivalued mapping inprobalistic metric spaces and an application in fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, **127**, 333-344.
[https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(01\)00144-0](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(01)00144-0)
- Karakaya, V., Şimşek, N., Ertürk, M. and Gürsoy, F., 2012. Statistical convergence of sequences of functions in intuitionistic fuzzy normed spaces. *Abstract and Applied Analysis*, Vol. **2012**, Issue 2012, 1-19.
<https://doi.org/10.1155/2012/157467>
- Kramosil, O., Michalek, J., 1975. Fuzzy metric and statistical metric spaces. *Kybernetika*, **11**, 326-334.
- Mahmood, Q., Shoaib, A., Rasham, T. and Arshad, M., 2019. Fixed point results for the family of multivalued F-contractive mappings on closed ball in complete dislocated b-metric spaces. *Mathematics*, **7**(1), 56.
<https://doi.org/10.3390/math7010056>
- Matousova, E. and Reich, S., 2003. Reexivity and approximate fixed points. *Studia Math.*, **159**, 403-415.
<https://doi.org/10.4064/sm159-3-5>
- Mihet, D., 2004. A Banach contraction theorem in fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, **144**, 431-439.
[https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(03\)00305-1](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(03)00305-1)
- Mihet, D., 2008. Fuzzy φ –contractive mappings in non-Archimedean fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, **159**, 739-744.
<https://doi.org/10.1016/j.fss.2007.07.006>
- Mursaleen, M. and Mohiuddine, S., 2009. Nonlinear operators between intuitionistic fuzzy normed spaces and Frechet derivative. *Chaos, Solitons & Fractals*, **42**(2), 1010-1015.
<https://doi.org/10.1016/j.chaos.2009.02.041>
- Mursaleen, M., Lohani, Q.M.D. and Mohiuddine, S.A., 2009. Intuitionistic fuzzy 2-Metric space and its completion. *Chaos Solitons Fractals*, **42**(2), 1258-1265.
<https://doi.org/10.1016/j.chaos.2009.03.025>
- Mursaleen, M., Karakaya, V. and Mohiuddine, S. A., 2010. Schauder basis, separability, and approximation property in intuitionistic fuzzy normed space. *Abstr. Appl. Anal.*, Vol **2010**, Article ID 131868, 1-14.
<https://doi.org/10.1155/2010/131868>
- Pacurar, M. and Pacurar, R.V., 2007. Approximate fixed point theorems for weak contractions on metric

- spaces. *Carpathian Journal of Mathematics*, **23**, 149-155.
- Park, J.H., 2004. Intuitionistic fuzzy metric spaces, *Chaos, Solitons & Fractals*, **22**, 1039-1046.
<https://doi.org/10.1016/j.chaos.2004.02.051>
- Radu, V., 2002. Some remarks on the probabilistic contractions on fuzzy Menger spaces. *Automat.Comput.Appl.Math.*, **11**(2002)125131.
- Saadati, R. and Vaezpour, S.M., 2005. Some results on fuzzy Banach spaces. *J. Appl. Math. & Computing*, **17**, No.1-2, 475-484.
<https://doi.org/10.1007/BF02936069>
- Saadati, R. and Park, J. H., 2006. On the intuitionistic fuzzy topological spaces. *Chaos Solitons Fractals*, **27**(2), 331-344.
<https://doi.org/10.1016/j.chaos.2005.03.019>
- Sangurlu Sezen, M and Turkoglu, D. 2017. Some fixed point theorems of (F, ϕ) – fuzzy contractions in fuzzy metric spaces. *Journal of Inequalities and Special Functions*, **4**(2017), 10-20.
- Sedghi, S., Shobkolaei, N., Došenović, T. and Radenović, S., 2018. Suzuki-type of common fixed point theorems in fuzzy metric spaces. *Mathematica Slovaca*, **68**(2), 451-462.
<https://doi.org/10.1515/ms-2017-0115>
- Schwiezer, B. and Sklar, A., 1960. Statistical metric spaces. *Pacific Journal of Mathematics*, **10**, 314-334.
<https://doi.org/10.2140/pjm.1960.10.313>
- Sola Erduran, F., Yildiz, C. and Kutukcu, S. 2014. A common fixed point theorem in weak nonArchimedean intuitionistic fuzzy metric spaces. *International Journal of Open Compt. Math.*, **7**, 1-15.
<https://doi.org/10.12816/0007248>
- Sola Erduran, F., 2020. Sabit fuzzy nokta teoremleri, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **10** (3), 641-650.
<https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.621967>
- Tiwari, V. and Som, T., 2019. Fixed points for (ϕ, ψ) -contractions in Menger probabilistic metric spaces. In *Advances in Mathematical Methods and High Performance Computing. Springer, Cham.*, **3**, 201-208.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-02487-1_12
- Turkoglu, D., Alaca, C., Cho, Y. J. and Yildiz, C. 2006. Common fixed point theorems in intuitionistic fuzzy metric spaces. *Journal of Applied Mathematics and Computing*, **22**, 411-424.
<https://doi.org/10.1007/BF02896489>
- Zadeh, L. A., 1965. Fuzzy sets, *Information and Control*, **8**, 338-353.
[https://doi.org/10.1016/S0019-9958\(65\)90241-X](https://doi.org/10.1016/S0019-9958(65)90241-X)
- Wang, G., Zhu, C. and Wu, Z., 2019. Some new coupled fixed point theorems in partially ordered complete Menger probabilistic G-metric spaces. *Journal of Computational Analysis & Applications*, **26**, 326.
- Wardowski, D., 2013. Fuzzy contractive mappings and fixed Points in fuzzy metric spaces, *Fuzzy Sets Syst.*, **222**, 108-114.
<https://doi.org/10.1016/j.fss.2013.01.012>



Exact Solutions of Boussinesq Equations by Hirota Direct Method

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 13.12.2023

Kabul/Accepted: 01.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Boussinesq Denklemlerinin Hirota Direct Metod ile Tam Çözümleri

Halide GÜMÜŞ*, Abdullah BAYKAL

Department of Mathematics, Dicle University, Diyarbakır, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Boussinesq Denklemleri (BSQ) bu makalenin odak noktasıdır. İlk olarak, nonlinear evölüsyon denklemlere çoklu soliton çözümler oluşturmak için kullanılan Hirota'nın D operatörüne ilişkin temel bir genel bakış sunuyoruz. Daha sonra dördüncü dereceden BSQ ile ilgili bazı detaylar veriliyor ve bir soliton çözüm bulmak için Hirota Direct yöntemini kullanıyoruz. Hirota'nın bilinear yaklaşımı aynı zamanda nonlinear evölüsyon denklem olan altıncı dereceden Boussinesq benzeri denklem sınıfını çözmek için de kullanılır. Sonuçlar, bu yaklaşımın tam integre edilebilirlik gerektirdiğini doğrulamıştır.

Anahtar Kelimeler: Hirota Direct Metod; Boussinesq Denklemleri; Soliton Çözümleri; Mathematica 12.

Abstract

Boussinesq Equations (BSQ) are the focus of this article. First, we provide a basic overview of Hirota's D operator, which is used to build multi-soliton solutions for equations involving nonlinear evolution. After that, some details regarding fourth-order BSQ are provided, and we use Hirota's direct method to find a one-soliton solution. Hirota's bilinear approach is also used to solve a class of sixth-order Boussinesq-like equations with nonlinear evolution. The outcomes verified that this approach requires complete integrability.

Keywords: Hirota Direct Metod; Boussinesq Denklemleri; Soliton Çözümleri; Mathematica 12.

1. Introduction

Complete integrable and partially integrable nonlinear evolution equations have historically piqued the interest of mathematicians and physicists more than other partial differential equations. The seminal contributions to soliton theory are the discovery made by J. Scott Russell in 1844 and the subsequent method developed by Hirota in 1980. Of all the soliton equations, Korteweg de Vries' equation from 1895 has gained the most notoriety and significance. Zabusky and Kruskal found the other numerically for the KdV equation (1965), which Lax subsequently proved analytically (1968). By using inverse scattering transformation (IST), the multisoliton solutions of KdV were discovered (Gardner et al. 1967 and Kay and Moses 1956). Later on, a broad class of equations was addressed by the application and generalization of this method (Zakharov et al. 1972 and Ablowitz et al. 1974). Following all of these advancements, in 1971–1972, Hirota created his bilinear approach for creating soliton solutions. A specialized method called the Hirota direct method is applied to soliton equations, integrable systems, and nonlinear partial differential equations in particular. Since its introduction, it has developed into a potent tool for figuring out the precise soliton solutions

to integrable equations. The approach is very helpful in comprehending how solitons behave. These solitons, which are able to move without changing their form or energy, are found in a variety of physical systems, including water waves, plasma phenomena, and optical fibers.

In this research, fourth-order BSQ and a category of nonlinear sixth-order Boussinesq-like equations, referred to as nonintegrable equations, are treated using Hirota's bilinear method. After Hirota (1973,1980,2004) developed this well-known analytical technique, other writers such as Matsuno (1984) and Nakamura (1979) used it to solve nonlinear evolution equations precisely. The inverse dispersion transform (Ablowitz and Segur, 1981) and Whitham's method (1984), which is used to find regular solutions by such function, is the other known techniques. In fluid dynamics, the behavior of indestructible, turbulent flows in a relatively thin layer of fluid is described by the partial differential equation known as the Boussinesq equation. It bears the name Joseph Valentin Boussinesq (1877), a French mathematician and physicist from the 19th century who made a substantial contribution to the field of fluid mechanics research. He created an equation to describe

the locations of horizontally stagnant homogenous water. Both the nonlinearity and the wave dispersion in shallower waters are taken into account in the equation. It is particularly useful for modeling wave propagation and wave-structure relationships in geophysics, oceanography, and engineering. Cushman-Roisin (1994) provides a general introduction to geophysical fluid dynamics. It covers a range of geophysical fluid dynamics topics as well as applications of Boussinesq equations. Anderson (2011) concentrates on computational fluid dynamics basics. The book covers foundational concepts and stresses contemporary computational techniques along with subjects like the Boussinesq equation.

2. Hirota's D Operator and Bilinear Form

A novel direct technique for building multi-soliton solutions to integrable nonlinear evolution equations was presented by Hirota in 1971. This approach is predicated on the partial differential equation's Hirota bilinear form, which converts it into a system of bilinear equations. The original partial differential calculation can be precisely solved using bilinear equations. If its aim is constructing soliton solutions it can say that Hirota's direct method is the best way and it can say this method is the fastest in producing results. Hirota introduced the method defined as a formula in which a and b are non-negative integers and which is called Hirota derivative by using the D operator. The D operator is a bilinear operator. The "D" operator in the Hirota method is typically used in integrable systems and plays a specific role in such contexts, often acting as a derivative operator with respect to a time or space variable. On the other hand, the "D" operator in fractional calculus represents an operator for derivatives at non-integer orders. The key difference lies in their respective applications and mathematical properties. Hirota's D operator can be defined as:

$$D_x^a D_t^b (f.g) = \left(\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x'}\right)^a \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t'}\right)^b f(x,t)g(x',t')|_{x'=x,t'=t}. \quad (1)$$

In this method, we transform new variables so we can obtain a soliton solution more easily. Multisoliton solutions can be derived by many other methods for example Inverse Scattering Transform (IST) and Darboux Transformation. IST is powerful but more complicated.;

1. For $a = 0$ and $b = 1$,

$$D_t(f.g) = f_t g - f g_t. \quad (2)$$

2. For $a = 1$ and $b = 1$,

$$D_x D_t(f.g) = f_{xt} g - f_x g_t - f_t g_x + f g_{xt}. \quad (3)$$

NOTE:

$$D_x D_t(f.g) = D_t D_x(f.g).$$

and generally

$$D_x^a D_t^b (f.g) = D_t^b D_x^a (f.g).$$

3. For $a = 1$ and $b = 0$,

$$D_x(f.g) = f_x g - f g_x. \quad (4)$$

4. For $a = 2$ and $b = 0$,

$$D_x^2(f.g) = f_{xx} g - 2f_x g_x + f g_{xx}. \quad (5)$$

5. For $a = 3$ and $b = 0$,

$$D_x^3(f.g) = f_{xxx} g - 3f_{xx} g_x + 3f_x g_{xx} - f g_{xxx}. \quad (6)$$

6. For $a = 4$ and $b = 0$,

$$D_x^4(f.g) = f_{xxxx} g - 4f_{xxx} g_x + 6f_{xx} g_{xx} - 4f_x g_{xxx} + f g_{xxxx}. \quad (7)$$

Theorem 1:

$$D_x^a (f.g) = (-1)^a D_x^a (g.f).$$

Theorem 2:

$$D_x^a D_t^b (f.g) = (-1)^{a+b} D_x^a D_t^b (g.f).$$

Theorem 3:

$$D_x^a (f.1) = \partial_x^a f.$$

So $D_x(f.1) = f_x$, $D_x^2(f.1) = f_{xx}$ and $D_x^3(f.1) = f_{xxx}$, $D_x D_t(f.1) = f_{xt}$.

Theorem 4:

$$D_x^a (1.g) = (-1)^a \partial_x^a g.$$

So $D_x(1.g) = -g_x$, $D_x^2(1.g) = g_{xx}$ and $D_x^3(1.g) = -g_{xxx}$, $D_x D_t(1.g) = g_{xt}$.

7. If $g = f$ and for $a = 1,2,3,4$ we get

$$D_x(f.f) = 0, \quad (8)$$

$$D_x^2(f.f) = 2(f_{xx} f - f_x^2), \quad (9)$$

$$D_x^3(f.f) = 0, \quad (10)$$

$$D_x^4(f.f) = 2(f_{xxxx} f - 4f_{xxx} f_x + 3f_{xx}^2), \quad (11)$$

$$D_x D_t(f.f) = 2(f_{xt} f - f_x f_t). \quad (12)$$

Theorem 5: If a is odd $D_x^a(f.f) = 0$.

Theorem 6: If $a + b$ is odd $D_x^a D_t^b(f.f) = 0$.

Theorem 7: For $\varphi_i = k_i x + w_i t + \gamma_i$ and γ_i is real for $(i = 1, 2, 3, \dots)$ and $e^{\varphi_1}, e^{\varphi_2}$ are exponential functions. So

$$D_x D_t(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_2}) = (k_1 - k_2)(w_1 - w_2)e^{\varphi_1 + \varphi_2}, \quad (13)$$

$$D_x^a(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_2}) = (k_1 - k_2)^a. \quad (14)$$

Proof: From result of (3) we can see

$$D_x D_t(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_2}) = (k_1 w_1 - k_1 w_2 - k_2 w_1 + k_2 w_2)e^{\varphi_1 + \varphi_2}, \\ = (k_1 - k_2)(w_1 - w_2)e^{\varphi_1 + \varphi_2},$$

easily.

From the results (4), (5), (6)

$$D_x(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_2}) = (k_1 - k_2)e^{\varphi_1 + \varphi_2}, \quad (15)$$

$$D_x^2(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_2}) = (k_1^2 - 2k_1 k_2 + k_2^2)e^{\varphi_1 + \varphi_2}, \\ = (k_1 - k_2)^2 e^{\varphi_1 + \varphi_2}, \quad (16)$$

$$D_x^3(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_2}) = (k_1^3 - 2k_1 k_2 + k_2^2)e^{\varphi_1 + \varphi_2}, \\ = (k_1 - k_2)^3 e^{\varphi_1 + \varphi_2}, \quad (17)$$

and generally;

$$D_x^a(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_2}) = (k_1 - k_2)^a e^{\varphi_1 + \varphi_2},$$

by using this results we get above equalities;

$$8. D_x D_t(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_1}) = 0.$$

$$9. D_x^a(e^{\varphi_1} \cdot e^{\varphi_1}) = 0.$$

Definition: Partial differential equation $F(u, u_t, u_x, u_{xx}, \dots) = 0$ should be used to Express it, such that, using the dependent variable transformation $u = u(f)$, the corresponding bilinear form is expressed as $B(f.f) = 0$. Next, we consider perturbation expansion as the equation for a solution, in which ε is an arbitrarily small parameter and f is bounded by x and t .

$$f = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon^i f_i. \quad (18)$$

An approximative solution would be provided by this expansion. But when dealing with a bilinear equation $B(f.f) = 0$, the right value of f_1 is selected to truncate the infinite expansion with a finite number of terms, providing an exact solution. It obtain if it write $f.f$ and take $f_0 = 1$.

$$f.f = (1 + \varepsilon f_1 + \varepsilon^2 f_2 + \dots)(1 + \varepsilon f_1 + \varepsilon^2 f_2 + \dots)$$

$$= 1.1 + \varepsilon(f_1.1 + 1.f_1) + \varepsilon^2(f_2.1 + f_1.f_1 + 1.f_2) + \dots$$

Converting to $B(f.f) = 0$ and gathering the ε^1 powers we possess,

$$\varepsilon^0: B(1.1) = 0,$$

$$\varepsilon^1: B(f_1.1 + 1.f_1) = 0,$$

$$\varepsilon^2: B(f_2.1 + f_1.f_1 + 1.f_2) = 0,$$

⋮

$$\varepsilon^n: B\left(\sum_{k=0}^n f_{n-k} \cdot f_k\right) = 0.$$

in which B represents a bilinear operator and $f_0 = 1$ for a certain positive integer n . We can write;

$$f_1 = \sum_{i=1}^N e^{\varphi_i}$$

Thus, we obtain a one-soliton solution by using ε^1 , a two-soliton solution by using ε^2 , and an N-soliton solution by using ε^N .

Soliton solutions are obtained by;

1. Logarithmic Transformation
2. The Rational Conversion.
3. The Arctan Conversion.

in the bilinear Hirota method. Even though the answer isn't always obvious, you can still write an equation in bilinear form using the sum of bilinears. For KdV class equations, logarithmic transformation is typically used.

3. Boussinesq Equation (BSQ)

The most widely used versions for simulating shallow water waves are the fourth-order extension of the classical Boussinesq equation and its variant. An expansion of the classical Boussinesq equation that takes higher-order dispersive effects into account is the fourth-order Boussinesq equation. It is used to more accurately model wave behavior in specific shallow water systems. As it write for the equation;

$$u_{tt} - u_{xx} - 3u_{xx}^2 - u_{xxxx} = 0. \quad (19)$$

We search for the logarithmic transformation of the equation. Boussinesq equation (BSQ) is the name of this equation. Generally, this equation is expressed as a formula;

$$u_{tt} + \gamma u_{xx} + \beta u_{xx}^2 + \alpha u_{xxxx} = 0.$$

When α is positive, it is recognized as the good BSQ; if it is negative, it is classified as the bad BSQ. Here, we use the Hirota Direct method to find the soliton solution of the bad BSQ of (19), in which $u = u(x, t)$ and the boundary condition $u \rightarrow 0$ as $|x| \rightarrow \infty$. The form contains the solution to the equation. Equation has the solution in the form $u = 2(\ln f)_{xx}$ in which $f_x, f_{xx}, f_t, \dots \rightarrow 0$ as $|x| \rightarrow \infty$. Let $\phi = \ln f$ then $u = 2\phi_{xx}$. If it substitute into (19) it obtain

$$2\phi_{xxtt} - 2\phi_{xxxx} - 12(\phi_{xx}^2)_{xx} - 2\phi_{xxxxxx} = 0.$$

After twice integrating this equation, we get;

$$2\phi_{tt} - 2\phi_{xx} - 12\phi_{xx}^2 - 2\phi_{xxxx} = 0. \tag{20}$$

For $\phi = \ln f$;

$$\phi_{tt} = \frac{f_{tt}f - f_t^2}{f^2},$$

$$\phi_{xx} = \frac{f_{xx}f - f_x^2}{f^2},$$

$$\phi_{xxxx} = \frac{f_{xxxx}}{f} - 4\frac{f_x f_{xxx}}{f^2} + 12\frac{f_x^2 f_{xx}}{f^3} - 3\frac{f_x^3}{f^2} - 6\frac{f_x^4}{f^4}.$$

Upon substituting into (20), we arrive at;

$$(f_{tt}f - f_t^2) - (f_{xx}f - f_x^2) - (f_{xxxx} - 4f_x f_{xxx} + 3f_x^2) = 0 \tag{21}$$

By using (8), we can obtain bilinear form;

$$(D_t^2 - D_x^2 - D_x^4)(f \cdot f) = 0. \tag{22}$$

To find a one-soliton solution, let's take $B = D_t^2 - D_x^2 - D_x^4$ and find ε^1 by perturbation expansion. Let's look at the BSQ $B(f \cdot f) = 0$ in bilinear form. We are now attempting to solve (22) in terms of (18). By replacing (18) with (22) and matching the coefficients of powers ε , we can obtain;

$$\varepsilon^1 = f_{1,tt} - f_{1,xx} - f_{1,xxxx} = 0. \tag{23}$$

For $N = 1, f_1 = e^{\varphi_1}$ where $\varphi_1 = k_1 x + w_1 t + \gamma_1$. If we substitute $f_1 = e^{\varphi_1}$ into (23) we get

$$(w_1^2 - k_1^2 - k_1^4)e^{\varphi_1} = 0, w_1 = \sqrt{k_1^2 + k_1^4}$$

$(k_1 \neq 0)$. So we can write

$$f = 1 + e^{k_1 x + \sqrt{k_1^2 + k_1^4} t + \gamma_1}. \text{ Then for}$$

$$f = 1 + e^{\varphi_1}, f_x = k_1 e^{\varphi_1} \text{ and } f_{xx} = k_1^2 e^{\varphi_1}.$$

In perturbation expansion by getting ε^2 we may choose $f_2 = 0$ and we may choose $f_i = 0 \ i \geq 2$. We can set $\varepsilon = 1$ without loss of generality. Thus we have

$$u(x, t) = 2k_1^2 \frac{e^{\varphi_1}}{(1 + e^{\varphi_1})^2} = \frac{1}{2} k_1^2 (\operatorname{sech} \frac{\varphi_1}{2})^2$$

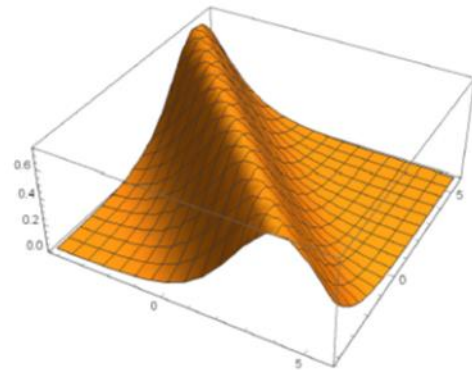


Figure 1: Figure of the BSQ equation's one-soliton solution for $\gamma = 0.11, k = -0.86$ and $w = -0.92$.

This is the one-soliton solution for the BSQ equation. In this way we can get multisoliton solutions.

4.Sixth Order Boussinesq Equation

Nonlinear sixth-order generalized Boussinesq equation is known as not completely integrable. Hirota's Direct Method is a well- known method which can help one to obtain exact solutions of completely integrable equations. If a nonlinear partial differential equation can be expanded to the simple bilinear form $B(D_x, D_t)(f \cdot g) = 0$ where B is a exponential or polynomial function and D is the Hirota's bilinear differential operator then we can obtain N-soliton solution for this nonlinear equation.

In this work we look for the equation which is called sixth-order Boussinesq equation;

$$u_{tt} - u_{xx} - 3u_{xx}^2 - u_{xxxx} - \mu u_{xxxxxx} = 0, \tag{24}$$

where μ is a positive parameter. For $\mu = 0$, we can easily see that it is a bad Boussinesq equation.

Sixth-order Boussinesq equation is expressed in the form of

$$u_{tt} - \alpha u_{xx} - \beta u_{xx}^2 - \gamma u_{xxxx} - K^2 u_{xxxxxx} = 0.$$

by Daripa(2002).

There, we take the bilinear transformation of (24) and simplify it into a bilinear equation and a residual equation. The sixth-order term prevents a solon-type solution for the residual part. The sixth-order term, the dispersion term, enhances the basic structural instability of the Boussinesq equation. However, this term causes integrability to be lost. Here we use (24) in which $u = u(x, t)$ and the boundary condition $u \rightarrow 0$ as $|x| \rightarrow \infty$.

Equation has the solution in the form $u = 2(\ln f)_{xx}$ where $f_x, f_{xx}, f_t, \dots \rightarrow 0$ as $|x| \rightarrow \infty$. Let $\phi = \ln f$ then $u = 2\phi_{xx}$. If we substitute into (24) we obtain

$$2\phi_{xxtt} - 2\phi_{xxxx} - 12(\phi_{xx}^2)_{xx} - 2\phi_{xxxxxx} - 2\mu\phi_{xxxxxxx} = 0.$$

If we integrate this equation two times we obtain

$$\phi_{tt} - \phi_{xx} - 6\phi_{xx}^2 - \phi_{xxxx} - \mu\phi_{xxxxxx} = 0. \tag{25}$$

For $\phi = \ln f$;

$$\begin{aligned} \phi_{tt} &= \frac{f_{tt}f - f_t^2}{f^2}, \\ \phi_{xx} &= \frac{f_{xx}f - f_x^2}{f^2}, \\ \phi_{xxxx} &= \frac{f_{xxxx}}{f} - 4\frac{f_x f_{xxx}}{f^2} + 12\frac{f_x^2 f_{xx}}{f^3} - 3\frac{f_{xx}^2}{f^2} - 6\frac{f_x^4}{f^4}, \\ \phi_{xxxxxx} &= \frac{f_{xxxxxx}}{f} - 6\frac{f_x f_{xxxx}}{f^2} - 15\frac{f_{xx} f_{xxx}}{f^2} \\ &\quad + 30\frac{f_x^2 f_{xxx}}{f^3} + 120\frac{f_x f_{xx} f_{xxx}}{f^3} - 10\frac{f_{xxx}^2}{f^2} \\ &\quad + 30\frac{f_{xx}^3}{f^3} - 120\frac{f_x^3 f_{xxx}}{f^4} + 360\frac{f_x^4 f_{xx}}{f^5} \\ &\quad - 270\frac{f_x^2 f_{xx}^2}{f^4} - 120\frac{f_x^6}{f^6}. \end{aligned}$$

If we substitute into (25) we obtain

$$\begin{aligned} (f_{tt}f - f_t^2) - (f_{xx}f - f_x^2) - (f_{xxxx}f - 4f_x f_{xxx} + 3f_{xx}^2) \\ - (f_{xxxxxx}f - 6f_x f_{xxxx} + 15f_{xx} f_{xxx} - 10f_{xxx}^2) \\ - f^2(f_{xxxx}f - 4f_x f_{xxx} + 3f_{xx}^2) - 4(f_{xx}f - f_x^2)^2 - \\ 2\frac{f^4}{5} = 0. \end{aligned} \tag{26}$$

By using (8) we can obtain bilinear form

$$(D_t^2 - D_x^2 - D_x^4 - D_x^6)(f \cdot f) = 0. \tag{27}$$

Additionally, a residual term

$$f^2 D_x^4(f \cdot f) - 4(D_x^2(f \cdot f))^2 - 2\frac{f^4}{5} = 0.$$

Let take $B = D_t^2 - D_x^2 - D_x^4 - D_x^6$ and find ε^1 by perturbation expansion to find one-soliton solution. Let us consider the bilinear form $B(f \cdot f) = 0$. Now we try to find a solution of (27) in the form of (18). If we substitute (18) into (27) and equate coefficients of powers ε we obtain

$$\varepsilon^1 = f_{1,tt} - f_{1,xx} - f_{1,xxxx} - f_{1,xxxxxx} = 0.$$

For $N = 1, f_1 = e^{\phi_1}$ where $\phi_1 = k_1 x + w_1 t + \gamma_1$. If we substitute $f_1 = e^{\phi_1}$ into (28) we get

$$(w_1^2 - k_1^2 - k_1^4 - k_1^6)e^{\phi_1} = 0,$$

$$w_1 = \sqrt{k_1^2 + k_1^4 + k_1^6} \quad (k_1 \neq 0). \text{ So we can write}$$

$$f = 1 + e^{k_1 x + \sqrt{k_1^2 + k_1^4 + k_1^6} t + \gamma_1}. \text{ Then for}$$

$$f = 1 + e^{\phi_1}, f_x = k_1 e^{\phi_1} \text{ and } f_{xx} = k_1^2 e^{\phi_1}.$$

In perturbation expansion by getting ε^2 we may choose $f_2 = 0$ and we may choose $f_i = 0 \quad i \geq 2$. We can set $\varepsilon = 1$ without loss of generality. Thus we have

$$\begin{aligned} u(x, t) &= \frac{e^\varphi(-2k^6 e^{2\varphi}(-26 \cosh \varphi + \cosh 2\varphi + 33))}{(e^\varphi + 1)^6} \\ &\quad - \frac{e^\varphi k^4 (e^\varphi + 1)^4 - e^\varphi k^2 (e^\varphi + 1)^4}{(e^\varphi + 1)^6} + \frac{e^\varphi w^2 (e^\varphi + 1)^4}{(e^\varphi + 1)^6}. \end{aligned}$$

one soliton solution by Mathematica 12.

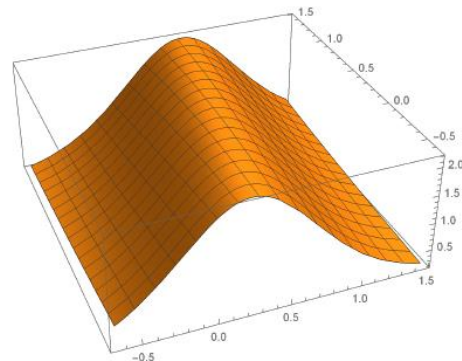


Figure 2: Figure representing the one-soliton solution for $\gamma = -1, k = -0.5$ and $w = 3$ of sixth order BSQ equation.

5.Conclusions

The classical Boussinesq equation and a class of nonlinear, incompletely integrable sixth-order Boussinesq-like equations are both subjected to the bilinear transformation. This study shows that some non integrable partial differential equations can be solved using this approach. If the linear terms of the independent functions are the same and there is a residual term in the bilinear form, the balance terms become possible. The figures are plotted to display the dynamical features of the solutions. Mathematica has been used for presenting figures of solutions. It is possible to observe soliton solutions for appropriate values of γ, k and w . In mathematica, a dynamic drawing program, it is possible to visualize the travelling waves of the solution for different values of γ .

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, Writing – review and editing

Author-2: Investigation, Resources, Supervision, Project administration

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.

6. References

- Ablowitz, M.J., Kaup, D.J., Newell, A.C., Segur, H. 1973. Nonlinear evolution equations and inverse scattering. *Physical Review Letters*, **31(2)**, 125-127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.125>
- Ablowitz, M. J., Kaup, D. J., Newell, A. C., & Segur, H. 1974. The Inverse Scattering Transform-Fourier Analysis for Nonlinear Problems. *Studies in Applied Mathematics*, **53(4)**, 249-315. <https://doi.org/10.1002/sapm1974534249>
- Ablowitz, M.J., Segur, H. 1981. Solitons and the inverse scattering transform. SIAM Studies in Applied Mathematics, 425 pages, SIAM, Philadelphia, PA.
- Anderson, J. D., 2011. Computational Fluid Dynamics: The Basics with Applications, John D. Anderson (alan editör), McGraw-Hill Education, New York. 1-121.
- Boussinesq, J. 1877. Théorie de l'écoulement tourbillonnant des liquides. *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences*, **23**, 1-680.
- Cushman-Roisin, B. 1994. Introduction to Geophysical Fluid Dynamics, Bernard Cushman-Roisin (alan editör), Prentice-Hall, New Jersey.
- Daripa, P., Rajan, K., D., 2002. Analytical and Numerical Studies of a singularly perturbed Boussinesq equation, *Applied Mathematics and Computation*, **126**, 1-30. [https://doi.org/10.1016/S0096-3003\(01\)00166-7](https://doi.org/10.1016/S0096-3003(01)00166-7).
- Gardner, C.S., Greene, J. M., Kruskal, M.D., Miura, R.M. 1967. *Physical Review Letters*, **19(19)**:1095-1097. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.19.1095>.
- Hirota, R. 1971. Exact Solution of the Korteweg-de Vries Equation for Multiple Collisions of Solitons. *Phys. Rev. Lett*, **27**, 1192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1192>.
- Hirota, R. 1972. Exact Solution of the Modified Korteweg-de Vries Equation for Multiple Collisions of Solitons. *Journal of the Physical Society of Japan*, **33(5)**:1456-1458. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.33.1456>
- Hirota, R. 1973. Exact Envelope-Soliton Solutions of a Nonlinear Wave Equation. *Journal of Mathematical Physics*, **14(7)**:805-809. <https://doi.org/10.1063/1.1666399>
- Hirota, R. 1973. Exact N-soliton solutions of the wave equation of long waves in shallow-water and in nonlinear lattices, *Journal Mathematical Physics*, **14**: 810- 4. <https://doi.org/10.1063/1.1666400>
- Hirota, R. 1980. Direct methods in soliton theory. Solitons. Topics in Current Physics, vol. 17. Berlin: Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/978-3-642-81448-8_5.
- Hirota, R. 2004. The Direct Method in Soliton Theory. New York: Cambridge University Press, 12-58.
- Kay, I., Moses, H.E. 1956. Reflectionless Transmission through Dielectrics and Scattering Potentials. *Journal of Applied Physics*. **27**, 1503-1508. <https://doi.org/10.1063/1.1722296>.
- Korteweg, D. J. 1895. On the Change of Form of Long Waves advancing in a Rectangular Canal, and on a New Type of Long Stationary Waves. *Philosophical Magazine*, **39(5)**, 422-443.
- Lax, P. D. 1968. Integrals of Nonlinear Equations of Evolution and Solitary Waves. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, **21(5)**, 467-490. <https://doi.org/10.1002/cpa.3160210503>.
- Matsuno, Y. 1984. Bilinear Transformation Method. Academic Press, New York.
- Nakamura, A. 1979. A Direct Method of Calculating Periodic Wave Solutions to Nonlinear Evolution Equations. I. Exact Two-Periodic Wave Solution. *Journal of the Physical Society of Japan*, **47**, pp. 1701-1705. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.47.1701>.
- Russell, J. S. 1844. Report on Waves. Report of the 14th Meeting of the British Association for the Advancement of Science, York, London, 311. <https://doi.org/10.4236/jamp.2014.24003>.
- Whitham, G.B. 1984. Comments on periodic waves and solitons. *IMA Journal of Applied Mathematics*, **32**, 353-366. <https://doi.org/10.1093/imamat/32.1-3.353>
- Zabusky, N., Kruskal, M.D. 1965. *Physical Review Letters*, **15**, 240.

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.240>.

Zakharov, V. E., Shabat, A. B. 1972. Exact Theory of Two-dimensional Self-focusing and One dimensional Self modulation of Wave in Nonlinear Media. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **34**,62-69.

Application of the Cubic Exponential B-spline Collocation Based on the Lie-Trotter and Strang Splitting Operator Splitting Method for Burgers Equation

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 03.04.2024
Kabul/Accepted: 31.07.2024
Yayımlandı/Published: 1.10.2024

Burgers Denklemi için Lie-Trotter ve Strang Splitting Operatör Parçalama Yöntemine Dayalı Kübik Üstel B-spline Kollokasyon Uygulaması

İhsan ÇELİKKAYA* 

Batman University, Science and Art Faculty, Department of Mathematics, Batman, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

In this study, the cubic exponential B-spline collocation method has been proposed for the numerical solutions of the Burgers equation with the operator splitting. To apply the operator splitting method, the Burgers' equation has decomposed into two sub-equations based on the time term: the linear part (diffusion) and the nonlinear part (convection). Subsequently, for each sub-equation, Crank-Nicolson finite difference schemes in the temporal direction and cubic exponential B-spline functions and their derivatives have been applied at the x_m nodal points in the spatial direction. The algebraic equation systems obtained have been solved numerically using the Lie-Trotter and Strang splitting schemes to get the solutions of the main equation. Some advantages of the splitting methods include preserving the physical characteristics of the solution, yielding more convergent results over long time intervals, enabling simpler algorithms, and facilitating the storage of solution vectors on computer. To assess the accuracy of the computed numerical results the L_2 and L_∞ error norms have been used. Additionally, the obtained results have been compared with some studies in the literature. The stability analysis of the applied method has been investigated using the von Neumann Fourier series method.

Keywords: Burgers Equation; Cubic Exponential B-spline; Collocation Method; Lie-Trotter Splitting; Strang Splitting.

Öz

Bu çalışmada, Burgers denkleminin nümerik çözümleri için kübik üstel B-spline kollokasyon ile birlikte operatör parçalama yöntemi önerildi. Operatör parçalama yöntemini uygulamak için Burgers denklemi zaman terimine göre lineer kısım (difüzyon) ve lineer olmayan kısım (konveksiyon) olarak iki alt denkleme parçalandı. Daha sonra her bir alt denkleme zaman yönünde Crank-Nicolson sonlu fark yaklaşımları, konum yönünde ise kübik üstel B-spline fonksiyonlarının ve türevlerinin x_m düğüm noktalarındaki değerleri uygulandı. Elde edilen cebirsel denklem sistemleri Lie-Trotter ve Strang parçalama şemaları kullanılarak ana denklemin nümerik çözümleri bulundu. Parçalama yöntemlerinin bazı avantajları çözümün fiziksel özelliklerini koruması, uzun zaman aralıklarında daha yakınsak sonuçlar vermesi, daha basit algoritmalara olanak sağlaması, çözüm vektörlerinin bilgisayarda depolanması olarak sayılabilir. Hesaplanan sayısal sonuçların doğruluğunu ölçmek için literatürde sıkça kullanılan L_2, L_∞ hata normları kullanıldı. Ayrıca elde edilen sonuçlar literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırıldı. Uygulanan yöntemin kararlılık analizi Von Neumann Fourier seri yöntemiyle incelendi.

Anahtar Kelimeler: Burgers Denklemi; Kübik Üstel B-spline; Kollokasyon Yöntemi; Lie-Trotter Parçalama; Strang Parçalama.

1. Introduction

The nonlinear Burgers' equation is

$$U_t + UU_x - vU_{xx} = 0, a \leq x \leq b, t \geq 0 \quad (1)$$

with the initial condition

$$U(x, 0) = \vartheta(x)$$

and the boundary conditions

$$U(a, t) = f_1(t), \quad U(b, t) = f_2(t),$$

where $U(x, t)$ is a function sufficiently differentiable in the x direction, t is time, and v is the positive kinematic viscosity coefficient. The Burgers' equation was first introduced by (Bateman 1915) in the context of fluid mechanics research. This equation is acknowledged as the most elementary mathematical model delineating

the equilibrium between convection and diffusion. The equation (1) was later studied by Burgers (Burgers, 1948), and after this study, it was named the Burgers equation. If $v = 1$ is substituted into equation (1), the inviscid Burgers' equation is obtained, which models shock waves and finds numerous applications in physics (Brezis and Felix 1997). The reasons behind equation (1) attracting the attention of many researchers include its incorporation of the simplest form of nonlinearity, represented by the convective term UU_x , its inclusion of the term vU_{xx} modeling physical wave phenomena, and the possibility of comparison with the exact solution obtained by (Cole 1951). Due to the increasing interest in

nonlinear phenomena in recent years, the Burgers equation, which models a variety of phenomena such as gas dynamics, heat conduction, traffic flow, and shock wave events, has attracted considerable attention from researchers (Gao *et al.* 2013). In recent years, with the emergence of more powerful computers, efforts have been made to compute solutions of the Burgers equation using numerous numerical methods and techniques. Some of these studies, (Dag *et al.* 2005) applied cubic B-splines bases using a linearization technique and the collocation finite element method. (Saka and Dag 2007) utilized time and space splitting techniques to obtain approximate solutions of the Burgers' equation via quintic B-spline collocation procedures. (Kutluay and Esen 2004) solved the Burgers' equation using a lumped Galerkin method with quadratic B-spline finite elements. (Dag *et al.*, 2017) employed cubic Trigonometric B-spline (CTB) functions to establish a collocation method for finding solutions of the Burgers' equation. (Ucar *et al.* 2020) solved the Burgers' equation using the operator splitting cubic B-spline collocation method. (Dag *et al.* 2004) solved the Burgers' equation using both time and space splitting with the quadratic B-spline collocation method. (Mittal and Jain 2012) computed the numerical solutions of the Burgers' equation via collocation-modified cubic B-splines using SSP-RK43 and SSP-RK54. (Ersoy *et al.* 2018) determined the numerical solutions of the Burgers equation using the exponential B-spline collocation method. (Celikkaya and Guzel 2023) constructed numerical solutions of the Burgers equation by employing four numerical schemes based on operator splitting.

2. Operator Splitting Method

Operator splitting methods are highly effective techniques used to decompose complex mathematical and engineering problems into simpler ones to obtain their solutions. In splitting methods, the main equation is decomposed into sub equations, and the solutions of each sub equation are obtained independently of the main equation over the time interval $[t_n, t_{n+1}]$. If the equation is decomposed in a way to model different physical problems, the method is called "operator splitting" (Hundsdorfer 2000).

Let split the Burgers equation as follows:

$$U_t = vU_{xx}, \tag{2}$$

$$U_t = -UU_x. \tag{3}$$

The strategy to obtain numerical solutions of the Burgers equation using the operator splitting method involves solving equations (2) and (3) numerically or analytically.

Let $\varphi_{\Delta t}^A$ and $\varphi_{\Delta t}^B$ denote the analytical or numerically acceptable solutions of equations (2) and (3) with a time step of Δt , respectively. Then, the numerical solutions of equation (1) can be obtained as $U(x, \Delta t) \cong \omega_{\Delta t}\theta(x)$ with an appropriate Δt , where

$$\omega_{\Delta t} = \varphi_{\Delta t a_1}^A \circ \varphi_{\Delta t b_1}^B \circ \dots \circ \varphi_{\Delta t a_n}^A \circ \varphi_{\Delta t b_m}^B \circ \varphi_{\Delta t a_{m+1}}^A$$

or

$$\omega_{\Delta t} = \varphi_{\Delta t b_1}^B \circ \varphi_{\Delta t a_1}^A \circ \dots \circ \varphi_{\Delta t b_n}^B \circ \varphi_{\Delta t a_m}^A \circ \varphi_{\Delta t b_{m+1}}^B.$$

Coefficients a_i and b_i can be obtained using the Baker-Campel-Hausdorff formula to achieve solutions of the desired order (Creutz and Gocksch 1989, Suzuki 1990, Yoshida 1990, Sari *et al.* 2019). The simplest splitting method known as Lie-Trotter (Trotter 1959) splitting is defined as follows:

$$L_{\Delta t} = \varphi_{\Delta t}^A \circ \varphi_{\Delta t}^B \text{ or } L_{\Delta t}^* = \varphi_{\Delta t}^B \circ \varphi_{\Delta t}^A.$$

The solution algorithm for Lie-Trotter $L_{\Delta t}^*$ can be written in the following form

$$\frac{dU^*(t)}{dt} = AU^*(t), U^*(t_n) = U^0(t_n), t \in [t_n, t_{n+1}],$$

$$\frac{dU^{**}(t)}{dt} = BU^{**}(t), U^{**}(t_n) = U^*(t_{n+1}), t \in [t_n, t_{n+1}].$$

In this scheme, equation (2) is solved with the original initial condition given by the problem, and the obtained results are used as the initial condition in equation (3). Thus, the numerical solutions of the main problem are found as $U(t_{n+1}) = U^{**}(t_{n+1})$. If the order of operators A and B is changed, a similar algorithm can be written for $L_{\Delta t}$. Strang splitting (Strang 1968), one of the commonly used methods in the literature, is defined as follows:

$$S_{\Delta t} = \varphi_{\frac{\Delta t}{2}}^A \circ \varphi_{\Delta t}^B \circ \varphi_{\frac{\Delta t}{2}}^A \text{ or } S_{\Delta t}^* = \varphi_{\frac{\Delta t}{2}}^B \circ \varphi_{\Delta t}^A \circ \varphi_{\frac{\Delta t}{2}}^B.$$

The numerical algorithm for $A^{\circ}B^{\circ}A$ scheme of $S_{\Delta t}$ is given as follows:

$$\frac{dU^*(t)}{dt} = AU^*(t), U^*(t_n) = U^0(t_n), t \in [t_n, t_{n+\frac{1}{2}}],$$

$$\frac{dU^{**}(t)}{dt} = BU^{**}(t), U^{**}(t_n) = U^*\left(t_{n+\frac{1}{2}}\right), t \in [t_n, t_{n+1}].$$

$$\frac{dU^{***}(t)}{dt} = AU^{***}(t), U^{***}\left(t_{n+\frac{1}{2}}\right) = U^{**}(t_{n+1}), t \in [t_{n+\frac{1}{2}}, t_{n+1}],$$

where, $t_{n+\frac{1}{2}} = t_n + \frac{\Delta t}{2}$ and desired numerical solutions are obtained as $U(t_{n+1}) = U^{***}(t_{n+1})$. Similarly, the $B^{\circ}A^{\circ}B$ scheme can also be formulated in a similar manner as provided above.

In this study, numerical solutions of the Burgers equation were computed using cubic exponential B-

spline collocation finite element method with AB , BA , ABA and BAB numerical patterns.

3. Cubic Exponential B-spline Functions and Application of the Method

A uniform partitioning of the solution domain $[a, b]$ in terms of the nodal points x_m , $a = x_0 < x_1 < \dots < x_N = b$ and $h = x_{m+1} - x_m$. Let $s = \sinh(ph)$ and $c = \cosh(ph)$, the cubic B-spline functions $E_i(x)$ are defined in terms of the nodal points x_m as follows:

$$E_m(x) = \begin{cases} b_2 \left((x_{m-2} - x) - \frac{1}{p} \left(\sinh \left(p \left((x_{m-2} - x) \right) \right) \right) \right), & [x_{m-2}, x_{m-1}] \\ a_1 + b_1(x_m - x) + c_1 \exp(p * (x_m - x)) + d_1 \exp(-p * (x_m - x)), & [x_{m-1}, x_m] \\ a_1 + b_1(x - x_m) + c_1 \exp(p * (x - x_m)) + d_1 \exp(-p * (x - x_m)), & [x_m, x_{m+1}] \\ b_2 \left((x - x_{m+2}) - \frac{1}{p} \left(\sinh \left(p \left((x - x_{m+2}) \right) \right) \right) \right) & [x_{m+1}, x_{m+2}] \\ 0, & \text{Otherwise,} \end{cases} \tag{4}$$

where p is positive free parameter and

$$a_1 = \frac{phc}{phc - s}, b_1 = \frac{p}{2} \left[\frac{c(c - 1) + s^2}{(phc - s)(1 - c)} \right],$$

$$b_2 = \frac{p}{2(phc - s)},$$

$$c_1 = \frac{1}{4} \left[\frac{\exp(-ph)(1 - c) + s(\exp(-ph) - 1)}{(phc - s)(1 - c)} \right],$$

$$d_1 = \frac{1}{4} \left[\frac{\exp(ph)(c - 1) + s(\exp(ph) - 1)}{(phc - s)(1 - c)} \right].$$

It is clear that the set $\{E_{-1}(x), E_0(x), \dots, E_{N+1}(x)\}$ forms a basis over the interval $[a, b]$, (Mccartin 1991). Hence, a function defined over the interval $[a, b]$, denoted as $E_m(x)$, $m = -1(1)N + 1$, can be expressed as a linear combination of the functions. That is, with $\delta_m(t)$ being time-dependent parameters, the expression for $U_N(x, t)$ can be approximated as follows:

$$U_N(x, t) \cong \sum_{m=-1}^{N+1} \delta_m(t) E_m(x). \tag{5}$$

Using expressions (4) and (5), the function and its first and second-order derivatives can be determined as follows:

$$U(x, t) = U(x_m, t) = \alpha_1 \delta_{m-1} + \alpha_2 \delta_m + \alpha_1 \delta_{m+1},$$

$$U'(x, t) = U'(x_m, t) = \beta_1 \delta_{m-1} - \beta_1 \delta_{m+1}, \tag{6}$$

$$U''(x, t) = U''(x_m, t) = \gamma_1 \delta_{m-1} - \gamma_2 \delta_m + \gamma_1 \delta_{m+1},$$

where

$$\alpha_1 = \frac{s-ph}{2(phc-s)}, \beta_1 = \frac{p(1-c)}{2(phc-s)}, \gamma_1 = \frac{p^2s}{2(phc-s)}, \gamma_2 = \frac{p^2s}{phc-s}.$$

If the approximations in expression (6) are utilized in equations (2) and (3), the following system of ordinary differential equations is obtained as follows:

$$\alpha_1 \dot{\delta}_{m-1} + \alpha_2 \dot{\delta}_m + \alpha_1 \dot{\delta}_{m+1} - v(\gamma_1 \delta_{m-1} - \gamma_2 \delta_m + \gamma_1 \delta_{m+1}) = 0, \tag{7}$$

$$\alpha_1 \dot{\delta}_{m-1} + \alpha_2 \dot{\delta}_m + \alpha_1 \dot{\delta}_{m+1} + z_m(\beta_1 \delta_{m-1} - \beta_1 \delta_{m+1}) = 0. \tag{8}$$

Where, the symbol $\dot{\cdot}$ denotes the first-order derivative with respect to t , and

$$z_m = \alpha_1 \delta_{m-1} + \alpha_2 \delta_m + \alpha_1 \delta_{m+1}.$$

If Crank-Nicolson for time discretization and the values of exponential B-spline functions at nodal points x_m for space direction in equations (7) and (8) are employed, the following algebraic equation systems are obtained:

$$r_1 \delta_{m-1}^{n+1} + r_2 \delta_m^{n+1} + r_1 \delta_{m+1}^{n+1} = r_3 \delta_{m-1}^n + r_4 \delta_m^n + r_3 \delta_{m+1}^n, \tag{9}$$

$$r_5 \delta_{m-1}^{n+1} + r_6 \delta_m^{n+1} + r_7 \delta_{m+1}^{n+1} = r_7 \delta_{m-1}^n + r_6 \delta_m^n + r_5 \delta_{m+1}^n. \tag{10}$$

Where

$$r_1 = \alpha_1 - \frac{v\Delta t\gamma_1}{2}, r_2 = \alpha_2 + \frac{v\Delta t\gamma_2}{2}, r_3 = \alpha_1 + \frac{v\Delta t\gamma_1}{2},$$

$$r_4 = \alpha_2 - \frac{v\Delta t\gamma_2}{2}, r_5 = \alpha_1 + \frac{z_m \Delta t \beta_1}{2}, r_6 = \alpha_2,$$

$$r_7 = \alpha_1 - \frac{z_m \Delta t \beta_1}{2}.$$

The algebraic equation systems (9) and (10) consist of $(N+1)$ equations and $(N+3)$ time-dependent parameters $\delta_m(t)$. If boundary conditions $U(a, t) = U(b, t) = 0$ are applied to these systems, the following relations are obtained for parameters δ_{-1} and δ_{N+1} that not in the solution domain:

$$\delta_{-1} = -\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \delta_0 - \delta_1 + \frac{f_1}{\alpha_1},$$

$$\delta_{N+1} = -\delta_{N-1} - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \delta_N + \frac{f_2}{\alpha_1}. \tag{11}$$

By using the equations (11) in the (9) and (10), yielding tri-diagonal band matrices of size $(N + 1) \times (N + 1)$.

3.1 Initial State

To start the solution of systems (9) and (10), the initial condition

$$U_N(x_m, 0) = \vartheta(x_m), m = 0(1)N$$

and boundary conditions

$$U_{xx}(a, 0) = f_1(t), U_{xx}(b, 0) = f_2(t)$$

are used. The initial vector δ_m^0 can be obtained as follows:

$$\begin{bmatrix} -\frac{\alpha_1\gamma_2}{\gamma_1} + \alpha_2 & 0 & 0 \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_1 \\ & & \ddots \\ & \alpha_1 & \alpha_2 \\ & & & -\frac{\alpha_1\gamma_2}{\gamma_1} + \alpha_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_0^0 \\ \delta_1^0 \\ \vdots \\ \delta_{N-1}^0 \\ \delta_N^0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_0 - \frac{\alpha_1 f_1}{\gamma_1} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ U_N - \frac{\alpha_1 f_2}{\gamma_1} \end{bmatrix}$$

3.2 The Von Neumann Stability Analysis

The stability analysis of systems (9) and (10) has been investigated using the Von Neumann Fourier series method (Von Neumann and Richtmyer 1950). In this method, $\delta_m^n = \xi^n e^{i\beta m h}$, where $i = \sqrt{-1}$, ξ is the amplification factor, β is the mod number, and h is the spatial step length. Let ρ_A and ρ_B be the stability parameters associated with systems (9) and (10),

respectively. If the expression $\delta_m^n = \xi^n e^{i\beta m h}$ is substituted into systems (9) and (10), and necessary operations are carried out, the following expressions are obtained, where $\theta = \frac{v\Delta t\gamma_1}{2}$:

$$\rho_A \left(\frac{\xi^{n+1}}{\xi^n} \right) = \frac{2\alpha_1 \cos\beta h + \alpha_2 - 2\theta(1 - \cos\beta h)}{2\alpha_1 \cos\beta h + \alpha_2 + 2\theta(1 - \cos\beta h)} = \frac{M-N}{M+N'}$$

$$\rho_B \left(\frac{\xi^{n+1}}{\xi^n} \right) = \frac{\cos\beta h(r_5+r_7)+r_6 - i\sin\beta h(r_7-r_5)}{\cos\beta h(r_5+r_7)+r_6 + i\sin\beta h(r_7-r_5)} = \frac{P-iQ}{P+iQ}$$

For stability, the conditions $|\rho_A \left(\frac{\xi^{n+1}}{\xi^n} \right)| \leq 1$ and $|\rho_B \left(\frac{\xi^{n+1}}{\xi^n} \right)| \leq 1$ must be satisfied. To satisfy the condition $\rho_A \leq 1$, it is required that $M + N \geq M - N$, since $\theta \geq 0$, the condition $|\rho_A \left(\frac{\xi^{n+1}}{\xi^n} \right)| \leq 1$ is satisfied. Similarly, taking the absolute value of a complex number for ρ_B reveals that $\rho_B \leq 1$. Thus, the following inequalities are obtained for the Lie-Trotter and Strang schemes, respectively

$$\rho_{L\Delta t}(\xi) = \left| \rho_A \left(\frac{\xi^{n+1}}{\xi^n} \right) \right| \left| \rho_B \left(\frac{\xi^{n+1}}{\xi^n} \right) \right| \leq 1,$$

$$\rho_{S\Delta t}(\xi) = \left| \rho_A \left(\frac{\xi^{n+\frac{1}{2}}}{\xi^n} \right) \right| \left| \rho_B \left(\frac{\xi^{n+1}}{\xi^n} \right) \right| \left| \rho_A \left(\frac{\xi^{n+\frac{1}{2}}}{\xi^n} \right) \right| \leq 1.$$

Therefore, the numerical algorithms provided above are unconditionally stable.

Table 1. Comparison of numerical results with some studies of Problem 1 for $h = 0.025, \Delta t = 0.0005, v = 0.01, p = 1$.

x	Time	$L_{\Delta t}$	$L_{\Delta t}^*$	$S_{\Delta t}$	$S_{\Delta t}^*$	(Ersoy et al. 2018)	(Ucar et al. 2020)	(Kutluay and Esen 2004)	Exact
						$\Delta t = 0.0001$	$\Delta t = 0.001$	$\Delta t = 0.00001$	
0.25	0.4	0.34200	0.34191	0.34192	0.34192	0.34192	0.34192	0.34183	0.34191
	0.6	0.26904	0.26896	0.26897	0.26897	0.26897	0.26896	0.26889	0.26896
	0.8	0.22154	0.22148	0.22148	0.22148	0.22148	0.22148	0.22142	0.22148
	1	0.18824	0.18819	0.18819	0.18819	0.18819	0.18819	0.18815	0.18819
	3	0.07513	0.07511	0.07511	0.07511	0.07511	0.07511	0.07511	0.07511
0.5	0.4	0.66084	0.66071	0.66071	0.66071	0.66071	0.66071	0.66066	0.66071
	0.6	0.52955	0.52942	0.52942	0.52942	0.52942	0.52942	0.52938	0.52942
	0.8	0.43925	0.43914	0.43914	0.43914	0.43914	0.43914	0.43910	0.43914
	1	0.37451	0.37442	0.37442	0.37442	0.37442	0.37442	0.37438	0.37442
	3	0.15021	0.15018	0.15018	0.15018	0.15018	0.15018	0.15017	0.15018
0.75	0.4	0.91036	0.91028	0.91029	0.91029	0.91027	0.91027	0.91024	0.91026
	0.6	0.76738	0.76725	0.76725	0.76725	0.76725	0.76725	0.76721	0.76724
	0.8	0.64754	0.64739	0.64740	0.64740	0.64740	0.64740	0.64737	0.64740
	1	0.55618	0.55605	0.55605	0.55605	0.55605	0.55605	0.55603	0.55605
	3	0.22493	0.22490	0.22490	0.22490	0.22483	0.22483	0.22480	0.22481

Table 2. Comparison of numerical results at $t = 0.1$ for Problem 1 with $h = 0.0125, 0.00625, \Delta t = 0.0005, v = 1, p = 1$.

x	h	L $_{\Delta t}$	L* $_{\Delta t}$	S $_{\Delta t}$	S* $_{\Delta t}$	(Ersoy et al. 2018)	(Uçar et al. 2020)	(Kutluay and Esen 2004)	Exact
						$\Delta t = 0.0001$	$\Delta t = 0.001$	$\Delta t = 0.00001$	
0.1	0.0125	0.10955	0.10950	0.10953	0.10953	0.10953	0.10953	0.10953	0.10954
0.2		0.20981	0.20973	0.20977	0.20977	0.20977	0.20977	0.20978	0.20979
0.3		0.29191	0.29182	0.29186	0.29186	0.29186	0.29187	0.29187	0.29190
0.4		0.34791	0.34785	0.34788	0.34788	0.34788	0.34788	0.34790	0.34792
0.5		0.37153	0.37153	0.37153	0.37153	0.37153	0.37153	0.37155	0.37158
0.6		0.35897	0.35902	0.35899	0.35899	0.35899	0.35900	0.35901	0.35905
0.7		0.30981	0.30990	0.30985	0.30985	0.30986	0.30986	0.30988	0.30991
0.8		0.22773	0.22783	0.22778	0.22778	0.22778	0.22778	0.22780	0.22782
0.9		0.12064	0.12070	0.12067	0.12066	0.12067	0.12067	0.12068	0.12069
0.1	0.00625	0.10956	0.10951	0.10954	0.10954	0.10954	0.10954	-	0.10954
0.2		0.20983	0.20975	0.20979	0.20979	0.20979	0.20979	-	0.20979
0.3		0.29194	0.29185	0.29189	0.29189	0.29189	0.29189	-	0.29190
0.4		0.34795	0.34789	0.34791	0.34791	0.34792	0.34791	-	0.34792
0.5		0.37157	0.37156	0.37156	0.37156	0.37156	0.37157	-	0.37158
0.6		0.35901	0.35906	0.35903	0.35903	0.35903	0.35903	-	0.35905
0.7		0.30985	0.30994	0.30989	0.30989	0.30989	0.30989	-	0.30991
0.8		0.22776	0.22786	0.22781	0.22781	0.22781	0.22781	-	0.22782
0.9		0.12065	0.12071	0.12068	0.12068	0.12068	0.12068	-	0.12069

4. Numerical Experiment and Results

4.1 Problem 1

In this problem, the Burgers' equation is considered with the following initial and boundary conditions

$$U(x, 0) = \sin \pi x, 0 \leq x \leq 1,$$

$$U(0, t) = U(1, t) = 0, t \geq 0.$$

The exact solution of this problem was obtained as an infinite series by (Cole 1951) as follows:

$$U(x, t) = 2\pi v \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j a_j \sin j\pi x \exp(-j^2 \pi^2 vt)}{a_0 + \sum_{j=1}^{\infty} a_j \cos j\pi x \exp(-j^2 \pi^2 vt)}$$

where

$$a_0 = \int_0^1 e^{-(2\pi v)^{-1}(1-\cos \pi x)} dx,$$

$$a_j = 2 \int_0^1 e^{-(2\pi v)^{-1}(1-\cos \pi x)} \cos j\pi x dx, j = 1(1) \dots$$

Table 1 In Table 1, some nodal values are given for different t values of Problem 1. As observed from the **table 1**, despite the use of smaller time step Δt in some studies, it is clear that the results obtained by our method are more accurate. Although the same type of B-spline is used in the (Ersoy *et al.* 2018), the results obtained with operator splitting are quite close to the

exact solution even with larger Δt . In **Table 2**, numerical values at different x at $t = 0.1$ are given. As can be seen from the **Table 2**, the results computed with the Strang scheme are generally more accurate compared to those computed with the Lie-Trotter scheme. Moreover, despite using larger Δt , our numerical results are in good agreement with those in other studies.

4.2 Problem 2

In this problem, the Burgers' equation is considered with the given initial condition at $t = 1$ and the following boundary conditions (Asaithambi 2010, Mittal and Jain 2012)

$$U(x, 1) = \frac{x}{1 + \exp(\frac{1}{4v}(x^2 - \frac{1}{4}))},$$

$$U(0, t) = U(1, t) = 0, t \geq 1.$$

The exact solution of this problem is given as follows:

$$U(x, t) = \frac{x/t}{1 + \sqrt{\frac{t}{t_0}} \exp(\frac{1}{4v}(x^2 - \frac{1}{4}))}, t \geq 1,$$

where $t_0 = \exp(1/(8v))$. The numerical solutions of this problem depict the represent of shock waves as time progresses. It can be seen from the **Figure 2** that as viscosity parameter v decreases, the shock waves are getting steeper. The results are computed with the Lie-

Trotter and Strang splitting schemes are given in **Table 3** for Problem 2.

Table 3. Comparison of numerical results at different times for Problem 2 with $h = 0.005, \Delta t = 0.01, v = 0.0005, p = 1$.

x	t	$L_{\Delta t}$	$L_{\Delta t}^*$	$S_{\Delta t}$	$S_{\Delta t}^*$	(Ersoy et al. 2018)	(Dağ et al. 2005)	Exact
0.1	1.7	0.05882	0.05882	0.05882	0.05882	0.05882	0.05883	0.05882
0.2		0.11765	0.11765	0.11765	0.11765	0.11765	0.11765	0.11765
0.3		0.17647	0.17647	0.17647	0.17647	0.17647	0.17648	0.17647
0.4		0.23529	0.23529	0.23529	0.23529	0.23529	0.23531	0.23529
0.5		0.29412	0.29412	0.29412	0.29412	0.29412	0.29414	0.29412
0.6		0.35294	0.35294	0.35294	0.35294	0.35294	0.35296	0.35294
0.7		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.8		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.9		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.1	2.5	0.04000	0.04000	0.04000	0.04000	0.04000	0.04000	0.04000
0.2		0.08000	0.08000	0.08000	0.08000	0.08000	0.08000	0.08000
0.3		0.12000	0.12000	0.12000	0.12000	0.12000	0.12001	0.12000
0.4		0.16000	0.16000	0.16000	0.16000	0.16000	0.16001	0.16000
0.5		0.20000	0.20000	0.20000	0.20000	0.20000	0.20001	0.20000
0.6		0.24000	0.24000	0.24000	0.24000	0.24000	0.24001	0.24000
0.7		0.28000	0.28000	0.28000	0.28000	0.28000	0.28001	0.28000
0.8		0.01121	0.01121	0.01121	0.01121	0.01121	0.00811	0.01121
0.9		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.1	3.25	0.03077	0.03077	0.03077	0.03077	0.03077	0.03077	0.03077
0.2		0.06154	0.06154	0.06154	0.06154	0.06154	0.06154	0.06154
0.3		0.09231	0.09231	0.09231	0.09231	0.09231	0.09231	0.09231
0.4		0.12308	0.12308	0.12308	0.12308	0.12308	0.12308	0.12308
0.5		0.15385	0.15385	0.15385	0.15385	0.15385	0.15385	0.15385
0.6		0.18461	0.18461	0.18461	0.18461	0.18461	0.18462	0.18461
0.7		0.21538	0.21538	0.21538	0.21538	0.21538	0.21539	0.21538
0.8		0.24615	0.24615	0.24615	0.24615	0.24615	0.24616	0.24615
0.9		0.12539	0.12221	0.12221	0.12461	0.12394	0.12358	0.12435

Furthermore, numerical results are compared with some existing studies for the same parameters found in the literature. As clearly seen from the table, the results obtained with our method are quite close to the exact solution.

4.3 Problem 3

As the final problem, the Burgers' equation is considered with the following exact solution

$$U(x, t) = \frac{\alpha + \mu + \mu(\mu - \alpha)e^\eta}{1 + e^\eta}, 0 \leq x \leq 1, t \geq 0, \text{ where } \eta = \frac{\alpha(x - \mu t - \gamma)}{v}$$

With boundary conditions $U(0, t) = 1, U(1, t) = 0.2$ and the initial condition can be obtained from the exact solution for $t = 0$.

In **Table 4**, the results are compared with the (Celikkaya and Guzel 2023), which used operator splitting with the cubic trigonometric B-spline collocation, for the parameters $h = 1/36, \Delta t = 0.01, v = 0.01, p = 1$. As seen from the table, the nodal values computed with our method are in good agreement with those of in the (Celikkaya and Guzel 2023).

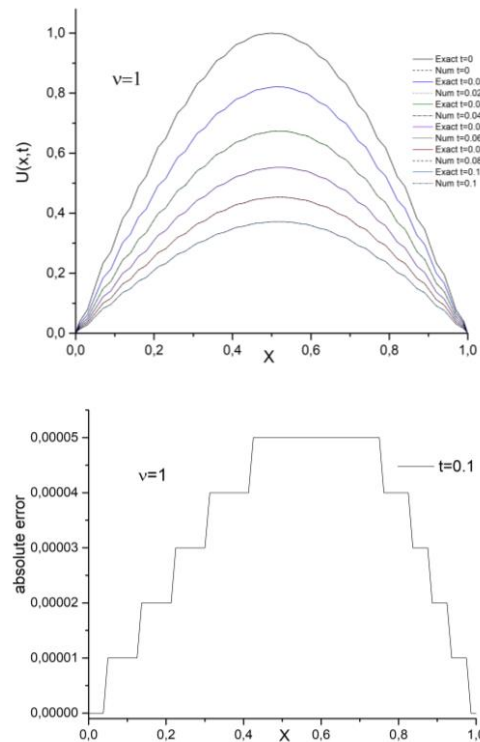


Figure 1. The physical behavior of Problem 1 for $v = 1, h = 0.025, \Delta t = 0.0005$ (Above) and absolute error at $t = 0.1$ (Below).

Table 4. Comparison of numerical results of Problem 3 at $t = 0.5$ for $h = 1/36, \Delta t = 0.01, v = 0.01, p = 1$.

x	$L_{\Delta t}$	$L_{\Delta t}^*$	$S_{\Delta t}$	$S_{\Delta t}^*$	(Celikkaya and Guzel 2023)				Exact
					$L^{\circ}N$	$N^{\circ}L$	$L^{\circ}N^{\circ}L$	$N^{\circ}L^{\circ}N$	
0.000	0.998	0.997	0.998	0.997	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.056	1.000	1.000	1.002	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.111	1.000	1.000	1.002	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.167	1.000	1.000	1.002	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.222	1.000	1.000	1.002	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.278	0.999	0.999	1.001	0.999	0.999	0.999	1.001	0.999	0.998
0.333	0.981	0.984	0.985	0.982	0.981	0.984	0.985	0.982	0.980
0.389	0.837	0.848	0.845	0.843	0.835	0.848	0.845	0.843	0.847
0.444	0.461	0.451	0.457	0.457	0.458	0.451	0.457	0.457	0.452
0.500	0.240	0.235	0.237	0.237	0.239	0.235	0.237	0.237	0.238
0.556	0.204	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.203	0.204
0.611	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
0.667	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
0.722	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
0.778	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
0.833	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
0.889	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
0.944	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
0.100	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200

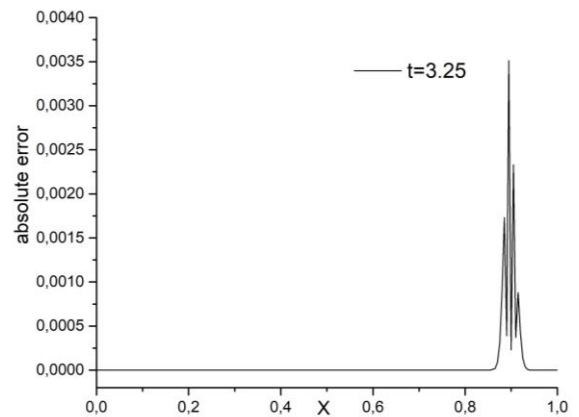
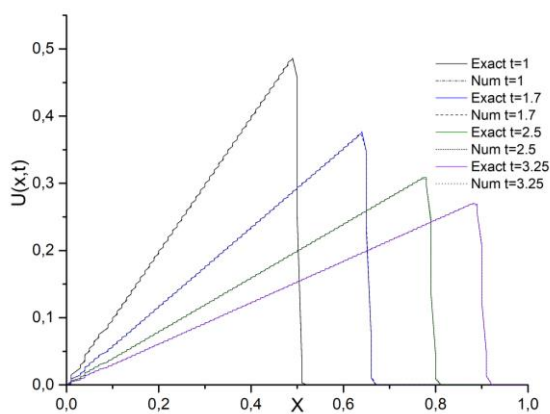


Figure 2. The physical behavior of Problem 2 for $v = 0.0005, h = 0.005, \Delta t = 0.01$ (Above) and absolute error at $t = 3.25$ (Below).

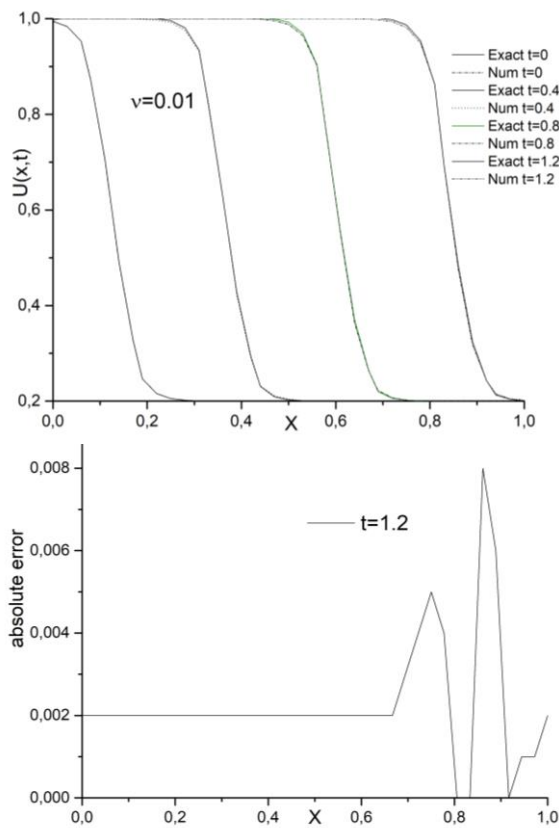


Figure 3. The physical behavior of Problem 3 for $v = 0.01$, $h = 1/36$, $\Delta t = 0.01$ (Above) and absolute error at $t = 1.2$ (Below).

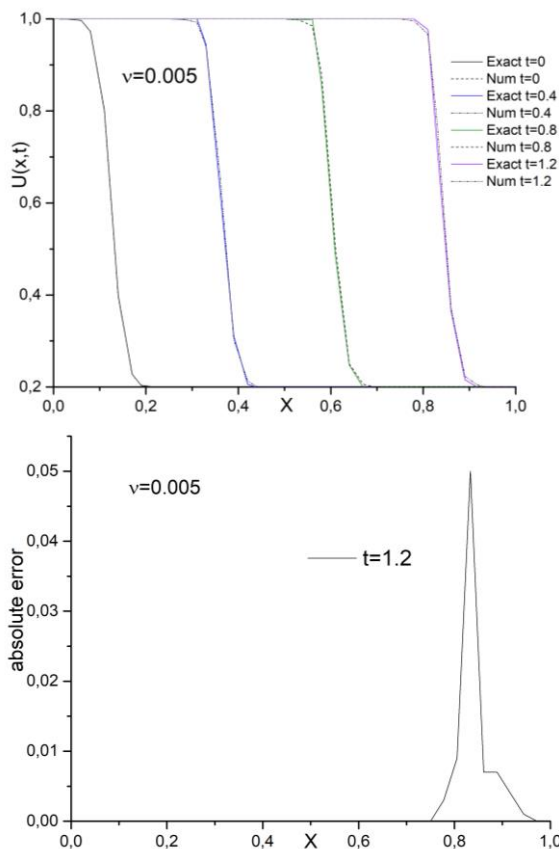


Figure 4. The physical behavior of Problem 3 for $v = 0.005$, $h = 1/36$, $\Delta t = 0.01$ (Above) and absolute error $t = 0.1$ (Below).

Figure 1 shows that the results are computed with the $S_{\Delta t}$ for $v = 1$. As seen from the **Figure 1**, the exact solution closely resembles the numerical solution to the extent that they are practically indistinguishable. Furthermore, it is observed that the error is high in the middle of the solution domain at $t = 0.1$. **Figure 2** illustrates the shock waves generated by Problem 2 for $v = 0.0005$. As seen from the Figure, as time progresses, the height of the shock wave decreases and moving towards the right. Additionally, it is observed that the error concentrates on the right side of the solution domain at $t = 3.25$. **Figures 3** and **4** show the shock waves obtained for the Problem 3 with viscosity values of $v = 0.01$ and $v = 0.005$, respectively. As clearly seen from the Figures, as the viscosity parameter v decreases, the shock waves steeper, and it is observed that the errors reach their highest values at the right boundary at $t=3.25$.

5. Conclusions

In this study, the numerical solutions of the Burgers' equation are obtained using the exponential B-spline collocation method with operator splitting. The computed results are supported with graphs and tables. Additionally, the obtained numerical results are compared with more computationally intensive methods such as Galerkin method. It has been observed that quite accurate results are obtained for larger Δt values using operator splitting. Furthermore, a comparison has been made with the (Celikkaya and Guzel 2023), which solved the equation using the cubic trigonometric B-spline collocation method with operator splitting.

It is observed that the results obtained with exponential B-spline are in good agreement with those found in (Celikkaya and Guzel 2023). Splitting a given partial differential equation has been demonstrated as an effective method with simpler algorithms, proving to be effective in the numerical solutions of partial differential equations. It is clearly seen from the provided graphs that the operator splitting method preserves the physical structure of the solution. The cubic exponential B-spline collocation operator splitting method will be an effective and suitable method for the numerical solutions of partial differential equations with more complex structures.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

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

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 analysed during this study are included in this Published paper.

6. References

- Bateman, H., 1915. Some recent researches on the motion of the fluids. *Monthly Weather Review*, **26**, 163-170.
- Burgers, J. M., 1948. A mathematical model illustrating the theory of turbulence. *Advances in applied mechanics*, **1**, 171-199.
- Brezis, H. and Browder, F., 1998. Partial differential equations in the 20th century. *Advances in Mathematics*, **135**, 76-144.
- Cole, J. D., 1951. On a quasi-linear parabolic equation occurring in aerodynamics. *Quarterly of applied mathematics*, **9**, 225-236.
- Gao, y., Le, L.H. and Shi, B.C., 2013. Numerical solution of Burgers equation by lattice Boltzmann method. *Applied mathematics and computation*, **219**, 7685-7692. <http://dx.doi.org/10.1016/j.amc.2013.01.056>
- Dag, İ., Irk, D. and Saka, B., 2005. A numerical solution of the Burgers equation using cubic B-splines. *Applied mathematics and computation*, **163**, 199-211. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2004.01.028>
- Saka, B. and Dağ, İ., 2007. Quartic B-spline collocation method to the numerical solution of the Burgers equation. *Chaos, Solitons and Fractals*, **32**, 1125-1137. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2005.11.037>
- Kutluay, S. and Esen, A., 2004. A lumped Galerkin method for solving the Burgers equation. *International journal of computer mathematics*, **81**, 1433-1444. <https://doi.org/10.1080/00207160412331286833>
- Dag, İ., Hepson, O.E. and Kacmaz, O., 2017. The trigonometric cubic B-spline algorithm for Burgers equation. *International journal of nonlinear science*, **24**, 120-128.
- Ucar, y., Yagmurlu, N.M. and Celikkaya, İ., 2020. Numerical solution of Burgers type equation using finite element collocation method with Strang splitting. *Mathematical Sciences and Applications E-Notes*, **8**, 29-45. <https://doi.org/10.36753/mathenot.598635>
- Dag, İ., Irk, D. and Sahin, A., 2004. B-spline collocation method for numerical solutions of the Burgers equation. *Mathematical Problems in Engineering*, **2005**, 521-538. <https://doi.org/10.1155/MPE.2005.521>
- Mittal, R.C. and Jain, R.K., 2012. Numerical solutions of nonlinear Burgers' equation with modified cubic B-splines collocation method. *Applied Mathematics and Computation*, **218**, 7839-7855. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2012.01.059>
- Ersoy, O., Dag, I. and Adar, N., 2018. Exponential twice continuously differentiable B-spline algorithm for Burgers equation. *Ukrainian Mathematical Journal*, **70**, 788-800. <https://doi.org/10.1007/s11253-018-1541-9>
- Celikkaya, I. and Guzel, A., 2023. Four numerical schemes for solutions of Burgers equation via operator splitting trigonometric cubic B-spline collocation method. *Journal of Applied Analysis and Computation*, **13**, 313-328. <https://doi.org/10.11948/20220095>
- Hundsdorfer, W., 2000. Numerical Solution of Advection-Diffusion-Reaction Equations. *Lecture notes for PH.D. Course*, Thomas Stieltjes Institute, Amsterdam.
- Creutz, M. and Gocksch, A., 1989. Higher-order hybrids Monte Carlo algorithms. *Physics Letters A*, **63**, 9-12.
- Yoshida, H., 1990. Construction of higher order symplectic integrators. *Physics Letters A*, **150**, 262-268.
- Sari, M., Tunc, H. and Seydaoglu, M., 2019. Higher order splitting approaches in analysis of the Burgers equation. *Kuwait journal of science*, **46**, 1-14.
- Trotter, H.F., 1959. On the product of semi-groups of operators. *Proceedings of the American Mathematical Society*, **10**, 545-551.
- Strang, G., 1968. On The Construction and Comparison Of Difference Schemes. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, **5**, 506-517.
- McCartin, B.J., 1991. Theory of exponential splines. *Journal of approximation theory*, **66**, 1-23.
- Von Neumann, J. and Richtmyer, R.D., 1950. A Method for the Numerical Calculation of Hydrodynamic Shocks. *Journal of Applied Physics*, **21**, 232-237.
- Asaithambi, A., 2010. Numerical solution of the Burgers' equation by automatic differentiation. *Applied Mathematics and Computation*, **216**, 2700-2708. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2010.03.115>



Predicting Binge Eating Disorder Using Machine Learning Methods

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 12.03.2024

Kabul/Accepted: 28.06.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Yeme Bozukluklarının Makine Öğrenmesi Yöntemleri Kullanılarak Tahmin Edilmesi

Serel ÖZMEN-AKYOL^{1*}, Ayşegül BAYRAMOĞLU²

¹Kütahya Health Sciences University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Computer Engineering, Kütahya, Türkiye

²Kütahya Health Sciences University, Faculty of Health Sciences, Department of Nutrition and Dietetics, Kütahya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Eating disorders are enduring conditions characterized by elevated rates of mortality and morbidity, presenting a serious threat to life. Among these disorders, binge eating disorder is the most prevalent. Therefore, it is an important health problem that often results in obesity worldwide. This study was conducted to evaluate the eating attitudes and behaviors of university students and predict binge eating disorder using machine learning methods. The study was carried out on 306 individuals (117 males and 189 females). Individuals' personal characteristics were questioned using the questionnaire form. The Bulimic Investigatory Test Edinburgh (BITE) test was used to determine whether individuals taking part in the study had binge eating disorder. In this study, in which binge eating disorder was classified, different artificial neural network models were created by changing the basic parameters, and the optimum model was assessed accordingly. Among the models created with different layers and activation functions, the optimum results were obtained using the number of fully connected layers as 2, first and second layers' sizes as 10, and ReLU, a nonlinear activation function, in the Bilayered Neural Network structure. This study is the first trial in which binge eating disorder is predicted using machine learning methods, and we believe that machine learning is an important tool to help researchers and clinicians diagnose, prevent, and treat eating disorders at an early stage.

Keywords: Machine learning algorithms; Binge eating disorder; Bulimic investigatory test Edinburgh (BITE); Eating disorder

Öz

Yeme bozuklukları, yüksek ölüm ve hastalık oranlarıyla karakterize edilen ve yaşam için ciddi bir tehdit oluşturan kalıcı durumlardır. Bunlar arasında en yaygın olanı tıkanırçasına yeme bozukluğudur. Bu nedenle dünya çapında sıklıkla obeziteyle sonuçlanan önemli bir sağlık sorunudur. Bu çalışma, üniversite öğrencilerinin yeme tutum ve davranışlarının değerlendirilmesi ve tıkanırçasına yeme bozukluğunun makine öğrenmesi yöntemleri kullanılarak tahmin edilmesi amacıyla yapılmıştır. Araştırma 306 kişi (117 erkek, 189 kadın) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bireylerin kişisel özellikleri anket formu ile sorgulanmıştır. Çalışmaya katılan bireylerde tıkanırçasına yeme bozukluğu olup olmadığını tespit etmek amacıyla, Bulimic Investigatory Test Edinburgh (BITE) testi kullanılmıştır. Tıkanırçasına yeme bozukluğunun tahmin edildiği bu çalışmada, temel parametreler değiştirilerek farklı yapay sinir ağı modelleri oluşturulmuş ve buna göre optimum model değerlendirilmiştir. Farklı katmanlar ve aktivasyon fonksiyonları ile oluşturulan modeller arasında Çift Katmanlı Sinir Ağında katman sayısı 2, birinci ve ikinci katman boyutları 10 ve doğrusal olmayan aktivasyon fonksiyonu olan ReLU kullanılarak optimum sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma, anket çalışmalarından tıkanırçasına yeme bozukluğunun makine öğrenmesi yöntemleri kullanılarak tahmin edildiği ilk çalışma olup, makine öğreniminin, araştırmacıların ve klinisyenlerin yeme bozukluklarının erken teşhisi, önlenmesi ve tedavisine yardımcı olacak önemli bir araç olduğuna inanıyoruz.

Anahtar Kelimeler: Makine öğrenmesi algoritmaları; Tıkanırçasına yeme bozukluğu; Bulimic investigatory test Edinburgh (BITE); Yeme bozukluğu

1. Introduction

Eating disorders are severe, potentially life-threatening conditions characterized by high rates of mortality and morbidity (Güney and Kuruoğlu 2007, Sönmez 2017). These disorders typically emerge during late adolescence or early adulthood and are linked to the social, physical, and psychological development of young adults (Badrasawi and Zidan 2019). Binge eating disorder (BED), being the most prevalent eating disorder, represents a significant global health issue linked to obesity on a

widespread scale (Albertsen *et al.* 2019, Hay *et al.* 2020, Hutson *et al.* 2018, Wonderlich *et al.* 2009).

BED is defined by recurrent and uncontrollable episodes of excessive eating, often without compensatory actions (Gordon *et al.* 2019, Turan *et al.* 2015). Research suggests a connection between BED and social influences, depression, nutritional status, self-esteem, stress and anxiety (Badrasawi and Zidan 2019). Those with BED often experience shame regarding their behaviors and may hesitate to disclose their symptoms to both therapists and

individuals in their social circle (Berg *et al.* 2012). Overeating is a behavior that is usually hidden and does not normally emerge if the clinician does not directly investigate eating habits (Wonderlich *et al.* 2009). The diagnostic criteria for BED include eating rapidly at least once a week for about three months, consuming food until discomfort, eating despite lack of hunger, solitary eating due to shame, followed by feelings of disgust, depression, or intense guilt, and absence of compensatory actions (Kober and Boswell 2018). According to the DSM-5, the severity of BED is determined as follows: binge eating once to three times per week on average (non-severe), binge eating four to seven times per week on average (moderate), binge eating eight to thirteen times per week on average (severe), binge eating fourteen times or more per week on average (excessive) (American Psychiatric Association 2013). Individuals diagnosed with BED face an increased likelihood of developing dyslipidemia, hypertension, type 2 diabetes, and metabolic syndrome in comparison to those without eating disorders.

Moreover, they may have more sleeping problems than people without eating disorders (Badrasawi and Zidan 2019). Obesity and related physical complications often accompany because there are no compensatory behaviors such as vomiting, excessive exercise, fasting, and the use of laxatives in individuals with BED (Gordon *et al.* 2019). Less than 50% of people with BED receive treatment (Kessler *et al.* 2013).

University students can change their eating habits to cope with the stress caused by leaving their family and the place of residence for their education and to adapt to university life, along with the effect of adolescence, which may even cause eating disorders (Türkmen and Sivrikaya 2020). From this perspective, in the study, the eating attitudes and behaviors of university students were evaluated by applying different machine learning (ML) methods, and it was estimated whether BED was experienced.

In another study using machine learning methods, risk was diagnosed and predicted in eating disorders, depression, and alcohol use disorder (Desrivières *et al.* 2024). The Random Forest-based method was used to prepare data and linear regression and logistic regression models for risk prediction.

A recent study investigated how the diagnostics of eating disorders can benefit from novel technologies such as machine learning as well as natural language processing (NLP) (Merhbene *et al.* 2024). Presented a review of the application of machine learning techniques in detecting

eating disorders from text and evaluated the models used, focusing on their performance, limitations, and the potential risks associated with current methodologies.

In the literature, especially recently, many studies have been conducted to evaluate the prediction, prevention, and treatment of eating disorders using ML methods (Benítez-Andrades *et al.* 2022, Cerasa *et al.* 2015, Forrest, *et al.* 2021, Linardon *et al.* 2022, Orrù *et al.* 2021; Raab *et al.* 2020; Ren *et al.* 2022; Sadeh-Sharvit *et al.* 2020; Wang 2021).

Early identification of individuals with eating disorders is crucial as untreated symptoms often escalate in frequency, severity, and permanence. Timely diagnosis and prompt initiation of treatment are linked to favorable outcomes in the management of eating disorders (Lewinsohn *et al.* 2000). Therefore, the study aimed to evaluate the prediction model that could be used in the early diagnosis of BED using ML methods.

2. Materials and Methods

The sample of this study consists of 117 males and 189 females between the ages of 17-28 who voluntarily took part in the study. Analyses were carried out using the survey method based on the information obtained from 306 volunteers.

The questionnaire consists of 2 sections, which include general information and the BITE scale. The participants are asked to answer 12 questions in the general information section and 40 questions in the Bulimic Investigatory Test section. The answers to the questionnaire questions were used as independent variables in the analysis.

The independent variables and data types in the General Information section are included in Table 1. Body mass index is a derived variable obtained using the height and weight information stated by the participant.

Table 1. Features.

Features	Data Type
Gender	Categorical
Age	Numeric
Weight	Numeric
Size	Numeric
Max weight	Numeric
Min weight	Numeric
Ideal weight	Numeric
Mother's educational status	Categorical
Father's educational status	Categorical
Mother's profession	Categorical
Father's profession	Categorical
Number of siblings	Numeric

The BED of the participants was evaluated using the Bulimic Investigatory Test, Edinburgh (BITE), developed by Henderson and Freeman (Henderson and M.Freeman 1987). The BITE is a scale consisting of 33 questions that measure the symptoms of bulimia nervosa or binge eating. It has two subscales, called the “symptom scale” and “severity scale.” The highest score obtained from the test was found to be 30. All 37 main criteria and 4 sub-criteria in the Bulimic Investigatory Test are categorical data.

The BITE scores were determined by the expert according to the answers given to the questions in the questionnaire. According to the calculated BITE score, the state of BED used as a dependent variable in the study was classified as in Table 2. 113 out of 306 people in the study sample did not have BED, 168 people had abnormal eating behavior, but no BED, and 25 people had BED.

Table 2. BITE score ranges.

BITE Score Range	Situation	Frequency
0 -10	No binge eating disorder	113
11-19	Have abnormal eating behavior. No binge eating disorder	168
>20	Have a binge eating disorder	25

In the study, analyses were conducted for 306 standardized samples according to 53 features. 306 samples in the data set were randomly divided into training and test data sets. In the analysis, 215 samples were used for the system training, and 91 samples were used for system testing. The 5-fold cross-validation method was used in training.

2.1 Machine learning techniques

Machine learning methods imitate human-specific learning styles and are developed to make correct predictions by extracting patterns from previous observations through algorithms (Schapire 2003). The model created with the algorithms used is established to show the highest performance for the data set analyzed. There are many available ML methods developed for clustering, classification, prediction, or regression (Atalay and Çelik 2017).

Classification algorithms learn which data will be assigned to certain classes from the class information in the data within the training data set and then predict the correct class information of the test data accordingly (Khehra and Pharwaha 2016). In the literature, many classification algorithms support different types of data, such as K-nearest neighborhood (KNN), linear regression, logistic

regression (LR), support vector machines (SVM), random trees, decision trees and Naive Bayes (Aggarwal and Zhai 2012, Ashour *et al.* 2018, Bulk *et al.* 2022, Harrell 2015). Different ML methods were applied while determining the classification method suitable for the data set analyzed in the study. To this end, the data set was analyzed using MATLAB (MATLAB is a registered trademark of The MathWorks, Inc.) programming language. The results were evaluated based on the performance metrics derived from implementing the methods (Metlek and Kayaalp 2020).

Support Vector Machines (SVM) is a learning technique originating from statistical learning theory, employed for pattern recognition and solving two or multiclass classification challenges. Initially, SVM maps the data to a higher-dimensional space for linear separation, aiming to maximize the margin between classes. The primary goal of SVM is to derive the optimal hyperplane that effectively separates classes and maximizes the distance between support vectors of distinct classes (Ayhan and Erdoğan 2014). While obtaining these planes, different models are formed using different core functions.

The study created different models according to the hyperplanes determined using SVM Linear, Quadratic, Cubic, and Gaussian kernel functions. In all SVM models, the box restriction level was selected as 1. Among the SVM models established, the best result was obtained with the Quadratic kernel function. For the quadratic SVM, the final model was created by selecting the Kernel scale and the Automatic and Multiclass method was selected as One-vs-One.

The K-Nearest Neighbor (KNN) algorithm is a non-parametric method and stands out as one of the most popular and widely utilized algorithms in the realm of ML techniques. A learning cluster is created for training purposes using tagged data with known class information. It is a supervised ML method in which classification is made using the proximity between the new sample and the nearest *k* samples (Bin Alam *et al.* 2021). Many different metrics are used to determine a class and calculate the distance between the samples (Affonso *et al.* 2017). The number of the nearest samples to be evaluated in the classification according to the selected metric is determined by changing the number of *k*.

The optimum KNN model was chosen from the Fine, Medium, Coarse, Cosine, and Cubic KNN models created according to different distance metrics and nearest neighbor numbers. While Euclidean is the distance metric used to classify in Fine, Medium, and Coarse KNN models,

this metric is Cosine in Cosine KNN and Minkowski in Cubic KNN. The models were formed according to the number of the nearest neighbors (1-10-100), and their performances were compared. In the selected optimum Cosine KNN model, the number of neighbors was considered 10, the Distance metric was considered Cosine, and the Distance weight was considered Equal. Artificial neural networks (ANNs) are mathematical models that imitate the biological brain with their ability to create, derive, and explore new human-specific information (Barkana *et al.* 2017). Generally, in ANNs, which consist of a series of neurons, interconnection, and learning rules, each processing element has five basic elements: input, weight, additive function, activation function, and output. These basic parameters are determined and changed according to the data and model, and artificial neural network models are formed to make a classification in many different areas, such as health, construction, and logistics.

In this study, in which BED was classified, different artificial neural network models were created by changing the basic parameters, and the optimum model was assessed accordingly. Among the models created with different layers and activation functions, the optimum results were obtained using the number of fully connected layers as 2, first and second layers' sizes as 10, and ReLU, a nonlinear activation function, in the Bilayered Neural Network structure (Vila-Blanco *et al.* 2020).

Another method employed is discriminant analysis, which is a linear technique assuming a direct relationship between a dependent variable and one or more independent variables (Alunni *et al.* 2015). Since the dependent variable used in the analyses was divided into three groups, a full linear discriminant analysis of the covariance structure was carried out using the preferred method.

Boosted trees, one of the ensemble classifiers, are used in classification and regression problems (Ashour *et al.* 2018). In the analyses, along with the AdaBoost method, the Maximum number of splits was selected as 20, learner type decision tree and rate as 0.1, and the number of learners as 30.

The Bagged (Bootstrap Aggregation) Trees method, another ensemble classifier, creates a series of models trained on random data and combines these models for prediction (Ashour *et al.* 2018). The Bagged Trees model applied to the data set was established by selecting the number of learners as 30 and the maximum number of splits as 214 for the decision tree learning type with the Bag method. The Subspace Discriminant method is also

accepted as a community learning method. Its main principle is to improve the predictive performance of a single model created by training and combining multiple models. Thus, a higher accuracy rate is obtained compared to a single classifier model (Karaca *et al.* 2019). In the model established in the Subspace Discriminant method, which is preferred due to rapid classification and less memory use, analyses were performed by selecting the Ensemble method as Subspace, the Learner type as Discriminant, the Number of learners as 30, and the Subspace dimension as 27.

In the literature, different metrics are used to evaluate the process of classification using ML methods (Sokolova *et al.* 2006). The criterion of classification success is determined by the Confusion Matrix, which is comprised of samples that are correctly and incorrectly classified for each class. The number of samples classified as true positive is expressed with TP, false positive with FP, false negative with FN, and true negative with TN. The widely accepted evaluation criteria for comparing the classification performances of different algorithms using these values are accuracy, sensitivity, and recall.

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (1)$$

$$Sensitivity = \frac{TP}{TP + FN} \quad (2)$$

$$Recall = \frac{TP}{TP + FN} \quad (3)$$

ROC-AUC curves are the performance metric for classification problems used to compare the success of different models trained on the same data set. The AUC value refers to the area under the ROC curve and assumes a value between 0 and 1 (Sokolova *et al.* 2006). Classification accuracy is measured with the AUC curve. When evaluating the model, it is supposed that the closer the AUC value to 1 is, the more successful the model is.

3. Results and Discussions

In the study, classification was made using different ML methods on the same data set. Accuracy and AUC values were used to compare the classification models obtained with different algorithms. The results obtained from the test and training data for the 7 classification methods created are presented in Table 3. When the accuracy rates of the models created using different classification methods and the AUC values obtained from ROC curves are evaluated, the classifiers by which the best predictions were made with the data set are Support Vector Machines (84.6%) and Subspace Discriminant (82.4%) methods. The confusion matrix and ROC curves of both methods created for the test data are presented below (Figure 1-2-3-4).

Table 3. Accuracy values of classification methods.

Machine Learning Techniques		Accuracy Rates		AUC	
		Results of Train	Results of Test	Results of Train	Results of Test
Support Vector Machines		86.0%	84.6%	0.97	0.97
K-Nearest Neighbors		72.6%	79.1%	0.90	0.91
Neural Network		76.3%	79.1%	0.85	0.85
Discriminant Analysis		84.2%	82.4%	0.94	0.94
Ensemble Classifiers	Boosted Trees	77.2%	82.4%	0.90	0.90
	Bagged Trees	76.3%	84.6%	0.89	0.93
	Subspace Discriminant	83.3%	82.4%	0.96	0.98

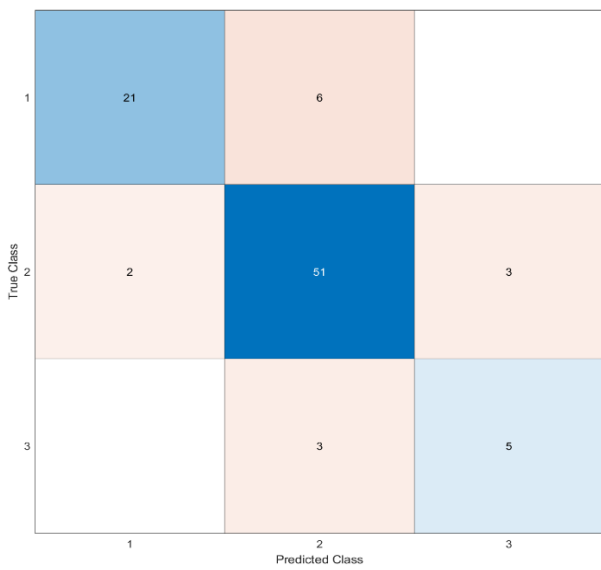


Figure 1. Confusion matrix for SVM.

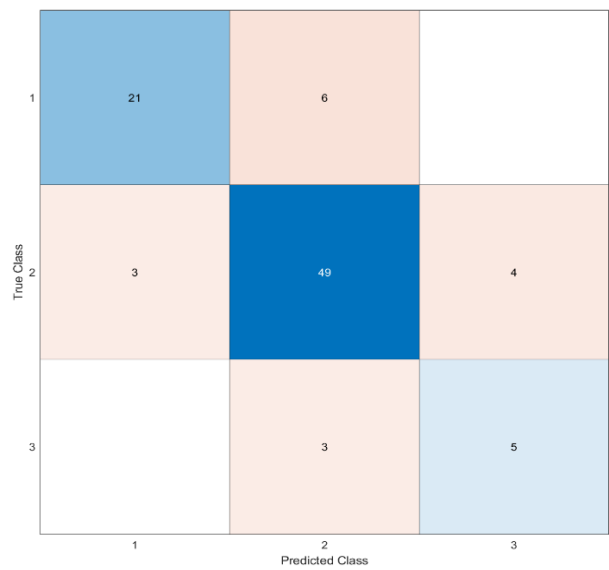


Figure 3. Confusion matrix for subspace discriminant

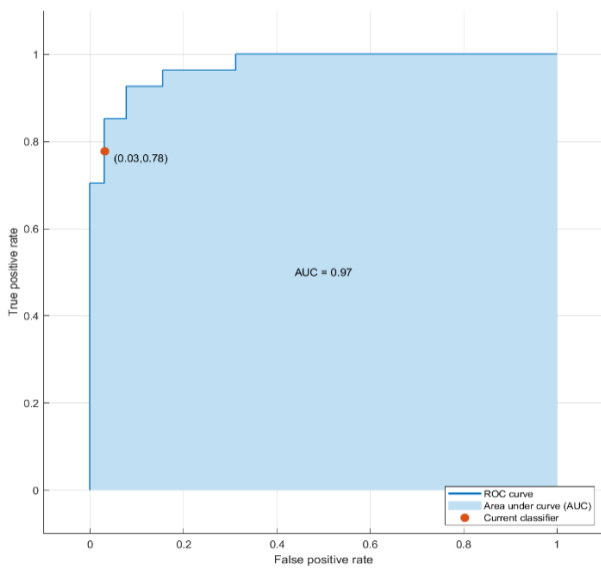


Figure 2. ROC curve for SVM

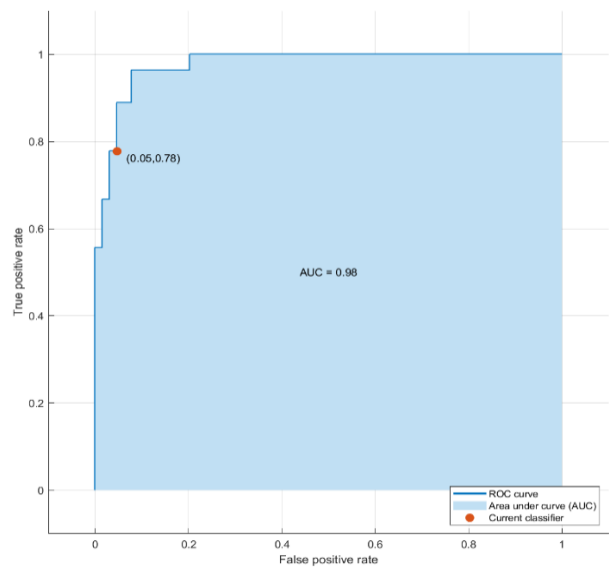


Figure 4. ROC curve for subspace discriminant

Feature selection was made using ML methods (Naïve Bayes, LR, SVM, Random Forest) according to the survey results and clinical evaluations in revealing the effective characteristics of eating disorders (Orrù *et al.* 2021).

A similar study used decision tree classification analysis, a machine learning technique, to identify the primary risk factors influencing the manifestation of eating disorders in 830 young women from China. The findings indicated that factors such as psychological distress, body image inflexibility, and body dissatisfaction significantly increased the risk of developing eating disorders (Ren *et al.* 2022).

The use of social media has increased, and it is used to obtain information about mental health from people's electronic footprints and inform/guide them about the need for treatment or the available treatment (Benítez-Andrades *et al.* 2022). In the study by Yan *et al.* (2019), a total of 6000 social media posts were tagged and analyzed by two clinical psychologists (Yan *et al.* 2019). In the study, social media posts were evaluated using five different ML methods in the natural language processing process, users who needed intervention were determined, and the posts were used in the early diagnosis of eating disorders. In a similar study, Twitter topics on eating disorders, which have an important position in public health research, were determined by ML methods (Zhou *et al.* 2020). One hundred twenty-three thousand nine hundred seventy-seven tweets were reviewed, and the best-performing classifier was identified to determine the tweets related to eating disorders with various supervised ML methods. Moreover, a study aimed to predict the eating disorders of users by using internet activities (Sadeh-Sharvit *et al.* 2020). The internet activities of 936 participants were analyzed with LR, decision trees, and SVM, among the ML methods, and the diagnosis of eating disorders or conditions requiring urgent intervention were predicted.

Among the studies using image processing methods to diagnose eating disorders, Cerasa *et al.* (2015) analyzed brain structural magnetic resonance images using the SVM method to identify the biomarkers to diagnose eating disorders (Cerasa *et al.* 2015). ML methods were employed in the study, and the effects of BED, one of the most common eating disorders, on the human brain, were analyzed using electroencephalography (EEG) data (Raab *et al.* 2020). The established model classifies individuals affected by BED and healthy individuals with an accuracy of 81.25% through theta activities in the range of 4.5 – 6 Hz. Another study on BED analyzed the data of 1,341 participants with the decision tree

classification method to identify the effective eating patterns in the recurrence of BED (Linardon *et al.* 2020). About 70% of the participants were correctly classified, and it was expressed that intuitive eating was the most important parameter in recurrent BED.

ML methods are used not only for detecting BED but also for predicting treatment outcomes (Forrest *et al.* 2021). The 6-month treatment status and basic clinical and demographic information of 191 patients, who had been diagnosed with BED, were assessed. Predictions were made with flexible network regression and random forests, which are logistic/linear regression and ML models known as conventional methods.

In our study, among the 7 different ML methods applied, SVM (84.6%) and Subspace Discriminant (82.4%) methods were observed to classify binge eating disorders more accurately.

4. Conclusions

ML methods are used in many fields, and their use and importance in the field of health increase every day (Veranyurt *et al.* 2020). There are many areas of application in terms of early diagnosis, treatment and planning of operational processes in health services and management using ML methods. Expanding the area of use of ML algorithms, particularly in the classification and early diagnosis of diseases, enables optimization in terms of quality and cost in the delivery of health services.

Applying machine learning techniques in eating disorders research is a relatively new and burgeoning area of investigation. While the potential benefits of leveraging advanced computational methods for the diagnosis, treatment, and understanding of these complex mental health conditions are substantial, the literature in this domain remains limited.

Recent studies have begun to explore the use of machine learning algorithms in analyzing various data sources, such as EEG recordings, to identify patterns or markers associated with specific eating disorders, including binge eating disorders (Linardon *et al.* 2022, Raab *et al.* 2020). These exploratory efforts aim to enhance diagnostic accuracy, predict responsiveness to interventions, and optimize treatment outcomes for individuals affected by eating disorders.

However, the field is still in its early stages, and further research is necessary to establish the reliability, validity, and clinical utility of machine learning approaches in the context of eating disorders. Larger-scale studies,

standardized methodologies, and interdisciplinary collaborations between clinicians, researchers, and data scientists will be crucial in advancing this emerging area of inquiry (Linardon *et al.* 2020).

Unhealthy nutrition causes many diseases. These diseases are also important because of their economic burden on individuals and society. Individuals' eating attitudes and behaviors are seen to differ in coping with stress and overcoming the responsibilities of modern life. Since delays in the diagnosis and treatment process of BED, which is the most common eating disorder in adults, cause symptoms to become more frequent, severe, and permanent over time, it is extremely important to diagnose individuals with BED early and take therapeutic measures. Regarding these measures, it is recommended to increase the number of studies on the connection between BED and nutrition and cooperate with parents, dieticians, psychologists, and psychiatrists (Turan *et al.* 2015).

This is the first study in which BED is predicted by ML methods using the answers given to the questionnaire. In the study, the answers of the volunteer participants to the questions in the questionnaire and the BITE score variables calculated according to these answers were analyzed using different ML methods, and the state of BED was classified. Among the 7 different ML methods applied, SVM (84.6%) and Subspace Discriminant (82.4%) methods were observed to classify BED more accurately. According to the results, ML can be considered an important tool to help researchers and clinicians work on the early diagnosis, prevention, and treatment of eating disorders.

In future studies, it is aimed to create a model by determining the features with the highest contribution to classification performance among the features used in the analysis. Accordingly, participants can be ensured that they give an idea about BED by answering fewer questions. It is aimed to accelerate the prediction process with fewer questions, especially in organizations serving in the field of public health. It is also aimed at developing a decision support system to be used in binge eating disorder diagnosis and treatment processes with different machine learning algorithms.

As the field progresses, it is anticipated that the integration of machine learning into eating disorders research will lead to more personalized, data-driven approaches to prevention, diagnosis, and treatment, ultimately improving the quality of life for those affected by these serious mental health conditions.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards. For this study, "Ethics Committee Approval", numbered 18698 and dated 30.11.2018, was received from Artvin Çoruh University Scientific Research and Ethics Committee. A written consent form was obtained from the participants stating that they voluntarily participated in the study.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Investigation, Methodology, Analysis, Writing
Author-2: Writing, Investigation, Questionnaire

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 paper.

5. References

- Affonso, C., et al., 2017. Deep Learning for biological image classification. *Expert Systems with Applications*, **85**, 114–22.
<https://doi.org/10.1016/j.eswa.2017.05.039>
- Aggarwal, C.C. and ChengXiang Z., 2012. Mining Text Data. New York, Springer.
https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3223-4_9
- Albertsen, M.N., Eli, N., and Målfrid, R., 2019. Patients' Experiences from Basic Body Awareness Therapy in the Treatment of Binge Eating Disorder -Movement toward Health: A Phenomenological Study. *Journal of Eating Disorders*, **7**, 1, 1–12.
<https://doi.org/10.1186/s40337-019-0264-0>
- Alunni, V. et al., 2015. Comparing Discriminant Analysis and Neural Network for The Determination of Sex Using Femur Head Measurements. *Forensic Science International*, **253**, 81–87.
<https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.05.023>
- American Psychiatric Association, 2013. Diagnostic and Statistical Manual of Mental Disorders DSM-5, Fifth Edit, Arlington, VA.
- Ashour, A.S., et al., 2018. Ensemble of Subspace Discriminant Classifiers for Schistosomal Liver Fibrosis Staging in Mice Microscopic Images. *Health Information Science and Systems*, **6**, 1, 1–10.
<https://doi.org/10.1007/s13755-018-0059-8>
- Atalay, M., and Çelik E., 2017. Büyük Veri Analizinde Yapay Zekâ ve Makine Öğrenmesi Uygulamaları. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, **9**, **22**, 155–72.
<https://doi.org/10.20875/makusobed.309727>
- Ayhan, S., and Erdoğan, Ş., 2014. Destek Vektör Makineleriyle Sınıflandırma Problemlerinin Çözümü İçin Çekirdek Fonksiyonu Seçimi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, **9**, **1**, 175–201.

- <https://doi.org/10.17153/eoguibfd.33265>
- Badrasawi, M.M., and Zidan, S.J., 2019. Binge Eating Symptoms Prevalence and Relationship with Psychosocial Factors among Female Undergraduate Students at Palestine Polytechnic University: A Cross-Sectional Study. *Journal of Eating Disorders*, 7, 1, 1–8.
<https://doi.org/10.1186/s40337-019-0263-1>
- Barkana, B.D., Saricicek, I. and Yildirim, B., 2017. Performance Analysis of Descriptive Statistical Features in Retinal Vessel Segmentation via Fuzzy Logic , ANN , SVM , and Classifier Fusion. *Knowledge-Based Systems*, 118, 165–76.
<https://doi.org/10.1016/j.knosys.2016.11.022>
- Benítez-Andrades, J.A., et al., 2022. Traditional Machine Learning Models and Bidirectional Encoder Representations From Transformer (BERT)-Based Automatic Classification of Tweets About Eating Disorders: Algorithm Development and Validation Study. *JMIR Medical Informatics*, 10, 2, 1–13.
<https://doi.org/10.2196/34492>
- Berg, K.C., Peterson, C.B. and Frazier, P., 2012. Assessment and Diagnosis of Eating Disorders: A Guide for Professional Counselors. *Journal of Counseling and Development*, 90, 3, 262–269.
<https://doi.org/10.1002/j.1556-6676.2012.00033.x>
- Bin Alam, M. S., Patwary, M. J. A., & Hassan, M. 2021. Birth Mode Prediction Using Bagging Ensemble Classifier: A Case Study of Bangladesh. *2021 International Conference on Information and Communication Technology for Sustainable Development, ICICT4SD 2021 - Proceedings*, 95–99.
<https://doi.org/10.1109/ICICT4SD50815.2021.9396909>
- Bulk, L.M., et al., 2022. Automatic Classification of Literature in Systematic Reviews on Food Safety Using Machine Learning. *Current Research in Food Science*, 5, 84–95.
<https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.12.010>
- Cerasa, A. et al., 2015. Biomarkers of Eating Disorders Using Support Vector Machine Analysis of Structural Neuroimaging Data: Preliminary Results. *Behavioural Neurology*, 2015.
<https://doi.org/10.1155/2015/924814>
- Desrivières, S. et al. 2024. (in review) Machine learning models for diagnosis and risk prediction in eating disorders, depression, and alcohol use disorder. *Research Square*, 1–23.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3777784/v1>
- Forrest, L.N., Ivezaj, V. and Grilo, C.M., 2021. Machine Learning v. Traditional Regression Models Predicting Treatment Outcomes for Binge-Eating Disorder from a Randomized Controlled Trial. *Psychological Medicine*, 1–12.
<https://doi.org/10.1017/S0033291721004748>
- Gordon, G., Brockmeyer, T., Schmidt, U. and Campbell, C., 2019. Combining Cognitive Bias Modification Training (CBM) and Transcranial Direct Current Stimulation (TDCS) to Treat Binge Eating Disorder: Study Protocol of a Randomised Controlled Feasibility Trial. *BMJ Open*, 9, 10.
<https://doi.org/10.1136/bmjopen-2019-030023>
- Güney, E. and Çepik Kuruoğlu, A., 2007. Yeme Bozukluklarında Beyin Görüntüleme Yöntemleri. *Klinik Psikiyatri*, 10, 93–101.
- Harrell, F.E., 2015. Binary Logistic Regression. In *Regression Modeling Strategies*, Cham, Switzerland: Springer Series in Statistics, Springer, 219–274.
<https://doi.org/10.1198/tech.2003.s158>
- Hay, Phillipa et al., 2020. General Practitioner and Mental Healthcare Use in a Community Sample of People with Diagnostic Threshold Symptoms of Bulimia Nervosa, Binge-Eating Disorder, and Other Eating Disorders. *International Journal of Eating Disorders*, 53, 1, 61–68.
<https://doi.org/10.1002/eat.23174>
- Henderson, C., and Freeman, M., 1987. A Self-Rating Scale for Bulimia the BITE. *British Journal of Psychiatry*, 150, 1, 18–24.
<https://doi.org/10.1192/bjp.150.1.18>
- Hutson, P.H., Balodis, I.M. and Potenza, M.N., 2018. Binge-Eating Disorder: Clinical and Therapeutic Advances. *Pharmacology and Therapeutics*, 182, August 2017, 15–27.
<https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2017.08.002>
- Karaca, B.K., Akşahin, M.F. and Öcal, R., 2019. EEG Tutarlılık Analizi İle Multipl Skleroz Hastalığının Belirlenmesi. *Tıp Teknolojileri Kongresi*, 235–38.
- Kessler, R.C. et al., 2013. The Prevalence and Correlates of Binge Eating Disorder in the WHO World Mental Health Surveys. *Biol Psychiatry*, 73, 9, 904–1014.
<https://doi.org/10.1016/j.biopsych.2012.11.020>
- Khehra, B.S., and Pharwaha, A.P.S., 2016. Classification of Clustered Microcalcifications Using MLFFBP-ANN and SVM. *Egyptian Informatics Journal*, 17, 1, 11–20.
<https://doi.org/10.1016/j.eij.2015.08.001>
- Kober, H. and Boswell, R.G., 2018. Potential Psychological & Neural Mechanisms in Binge Eating Disorder: Implications for Treatment. *Clinical Psychology Review*, 60, December 2017, 32–44.
<https://doi.org/10.1016/j.cpr.2017.12.004>
- Lewinsohn, P. M., Striegel-Moore, R. H. and Seeley, J. R., 2000. Epidemiology and Natural Course of Eating Disorders in Young Women from Adolescence to Young Adulthood. *Journal of the American Academy*

- of Child & Adolescent Psychiatry, **39**, 10, 1284–1292.
<https://doi.org/10.1097/00004583-200010000-00016>
- Linardon, J. et al., 2020. Interactions between Different Eating Patterns on Recurrent Binge-Eating Behavior: A Machine Learning Approach. *International Journal of Eating Disorders*, **53**, 4, 533–540.
- Linardon, J., Fuller-tyszkiewicz, M. and Greenwood, C.J., 2022. An Exploratory Application of Machine Learning Methods to Optimize Prediction of Responsiveness to Digital Interventions for Eating Disorder Symptoms. *International Journal of Eating Disorders*, **May**, 1–6.
<https://doi.org/10.1002/eat.23733>
- Merhbene, G., Puttick, A., & Kurpicz-Briki, M. 2024. Investigating machine learning and natural language processing techniques applied for detecting eating disorders: a systematic literature review. *Frontiers in Psychiatry*, **15**(March), 1–15.
<https://doi.org/10.3389/fpsy.2024.1319522>
- Metlek, S., and Kayaalp, K., 2020. Derin Öğrenme ve Destek Vektör Makineleri ile Görüntüden Cinsiyet Tahmini. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **8**, 2208–28.
<https://doi.org/10.29130/dubited.707316>
- Orrù, G. and et al., 2021. A Machine Learning Analysis of Psychopathological Features of Eating Disorders: A Retrospective Study. *Mediterranean Journal of Clinical Psychology*, **9**, 1, 1–19.
- Raab, D., Baumgartl, H. and Buettner, R., (2020). *Machine Learning Based Diagnosis of Binge Eating Disorder Using EEG Recordings*. Proceedings of the 24th Pacific Asia Conference on Information Systems: Information Systems (IS) for the Future, PACIS 2020, 1–14.
- Ren, Y. et al., 2022. Using Machine Learning to Explore Core Risk Factors Associated with the Risk of Eating Disorders among Non-Clinical Young Women in China: A Decision-Tree Classification Analysis. *Journal of Eating Disorders*, **10**, 1, 1–11.
<https://doi.org/10.1186/s40337-022-00545-6>
- Sadeh-Sharvit, S., Fitzsimmons-Craft, E.E., Taylor, C.B. and Yom-Tov, E., 2020. Predicting Eating Disorders from Internet Activity. *International Journal of Eating Disorders*, **53**, 9, 1526–1533.
<https://doi.org/10.1002/eat.23338>
- Schapiro, R.E. 2003. The Boosting Approach to Machine Learning: An Overview. In *Nonlinear Estimation and Classification*. Lecture Notes in Statistics, ed. B. Denison, D.D., Hansen, M.H., Holmes, C.C., Mallick, B., Yu. NY: Springer.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-21579-2_9
- Sokolova, M., Japkowicz, N. and Szpakowicz, S., 2006. Beyond Accuracy, F-Score and ROC: A Family of Discriminant Measures for Performance Evaluation. In *AI 2006: Advances in Artificial Intelligence*, ed. Bh. Sattar, A., Kang. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1015–21.
- Sönmez, A.Ö., 2017. Çocuk ve Ergenlerde Yeme Bozuklukları. *Psikiyatride Güncel Yaklaşımlar*, **9**, 3, 301–316.
<https://doi.org/10.18863/pgy.288643>
- Turan, Ş., Aksoy-Poyraz, C. and Özdemir, A., 2015. Tıkınırcasına Yeme Bozukluğu. *Psikiyatride Güncel Yaklaşımlar*, **7**, 4, 419–435.
<https://doi.org/10.5455/cap.20150213091928>
- Türkmen, H., and Karaca-Sivrikaya, S., 2020. *The Dietary Habits and Life Satisfaction According to the Food Groups Consumed by Young People*. *Progress in Nutrition*, **22**, 4, 1–10.
<https://doi.org/10.23751/pn.v22i4.8199>
- Veranyurt, Ü., Deveci, A.F., Esen, M.F. and Veranyurt, O., 2020. Makine Öğrenmesi Teknikleriyle Hastalık Sınıflandırması: Random Forest, K-Nearest Neighbour Ve Adaboost Algoritmaları Uygulaması. *Uuslararası Sağlık Yönetimi ve Stratejileri Araştırma Dergisi*, **6**, 2, 275–286.
- Vila-Blanco, N. et al., 2020. Deep Neural Networks for Chronological Age Estimation from OPG Images. *IEEE Transactions on Medical Imaging*, **39**, 7, 2374–2384.
<https://doi.org/10.1109/TMI.2020.2968765>
- Wang, S.B., 2021. Machine Learning to Advance the Prediction, Prevention and Treatment of Eating Disorders. *European Eating Disorders Review*, **29**, 5, 683–691.
<https://doi.org/10.1002/erv.2850>
- Wonderlich, S.A. et al., 2009. The Validity and Clinical Utility of Binge Eating Disorder. *International Journal of Eating Disorders*, **42**, 8, 687–705.
<https://doi.org/10.1002/eat.20719>
- Yan, H. et al., 2019. Automatic Detection of Eating Disorder-Related Social Media Posts That Could Benefit from a Mental Health Intervention. *International Journal of Eating Disorders*, **52**, 10, 1150–1156.
<https://doi.org/10.1002/eat.23148>
- Zhou, S. et al., 2020. Exploring Eating Disorder Topics on Twitter: Machine Learning Approach. *JMIR Medical Informatics*, **8**, 10, 1–15.
<https://doi.org/10.2196/18273>



HGNN: A Hybrid Graph Neural Network Based on Transfer Learning for Linguistic Steganalysis

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 31.01.2024

Kabul/Accepted: 29.06.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

HGNN: Dilsel Steganaliz için Transfer Öğrenimine Dayalı Hibrit Grafik Sinir Ağı

Merve VAROL ARISOY*

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Bilgisayar ve Bilişim Fakültesi, Bilişim Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Bucak-Burdur, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Steganography, especially in the form of text generation based on secret messages, has become a current research topic. It is more difficult to identify the hidden message when it embedded directly into the text without using a cover text, and it also has a higher embedding capacity. Owing to the high rate of imperceptibility and resistance to steganalysis of this type steganography, it is essential that steganalysis methods, generate better performance. Although the complexity of deep learning models increases the accuracy rate, it also increases the inference time. In this study, a linguistic steganalysis was performed with a lower inference time and a higher accuracy rate. In the developed model, first, differences between non-stega and steganographic texts were modeled by a finetuned Bert using the custom dataset. The disparity information obtained by fine-tuned model was distilled into 3 separate networks, BertGCN, BertGAT and BertGIN, for faster and more accurate inference. Then, these 3 distilled networks were combined through Transfer Learning to form a new model. Experiments demonstrates that the proposed model surpass other methods in terms of the accuracy (a success of 0.9879 at 3.22 bpw on text encoded through SAAC Encoding) and the effectiveness of inference (1.09 second).

Keywords : Knowledge distillation; Linguistic steganalysis; Transfer learning; GAT (Graph Attention Network); GCN (Graph Convolutional Networks); GIN (Graph Isomorphism Network).

Öz

Özellikle gizli mesajlara dayalı metin üretimi şeklindeki steganografi güncel bir araştırma konusu haline gelmiştir. Gizli mesajın kapak metni kullanılmadan doğrudan metnin içine gömülmesi durumunda tespit edilmesi daha zor olduğu gibi gömme kapasitesi de daha yüksektir. Bu tip steganografinin algılanamazlık oranının yüksek olması ve steganalize karşı direnci nedeniyle, steganaliz yöntemlerinin yüksek performans üretmesi önemlidir. Derin öğrenme modellerinin karmaşıklığı doğruluk oranını arttırırsa da çıkarım süresini de arttırmaktadır. Bu çalışmada, daha düşük çıkarım süresi ve daha yüksek doğruluk oranıyla dilsel steganaliz gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen modelde öncelikle stega olmayan ve steganografik metinler arasındaki farklar, özel veri seti kullanılarak hassas ayarlı Bert (Bidirectional Encoder Representations from Transformers) tarafından modellendi. İnce ayarlı modelle elde edilen eşitsizlik bilgisi, daha hızlı ve daha doğru çıkarım için BertGCN (Bert Graph Convolutional Network), BertGAT (Bert Graph Attention Network) ve BertGIN (Bert Graph Isomorphism Network) olmak üzere 3 ayrı ağı ayrıştırıldı. Daha sonra bu 3 damıtılmış ağ, Transfer Öğrenme yoluyla birleştirildi ve yeni bir model oluşturuldu. Deneyler, önerilen modelin doğruluk (SAAC Kodlama yoluyla kodlanan metinde 3,22 bpw'de 0,9879 başarı) ve çıkarımın etkinliği (1,09 saniye) açısından diğer yöntemleri geride bıraktığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Bilgi damıtma; Dilsel steganaliz; Öğrenme aktarımı; GAT (Graf Dikkat Ağı); GCN (Graf Evrişimli Ağlar); GIN (Graf İzomorfizm Ağı).

1. Introduction

The realization that a hidden message can be embedded in a text document and that this new version of the document carrying a message can be transferred seamlessly over normal channels has recently led to the field of steganography becoming a research topic that has drawn intense attention. Textual information can be transferred over platforms with high frequency of use in daily life, such as social media tools, blog pages, emails, etc., quickly and effortlessly. While steganography is a useful method when it comes to protecting and securely

transferring information that is not intended to be accessed by malicious people, it is known that this method becomes completely harmful when it is used by terrorists, hackers, and those who carry out illegal activities to transfer suspicious messages. At this point, we encounter "steganalysis", which is the opposite of steganography. Steganalysis classifies whether a text document contains a secret message or not.

In steganography, it is known that the generation-based steganography method, which can embed messages at a high rate and is more resistant to steganalysis in terms of

imperceptibility, gives more effective results (Yang et. al 2019 (a), Kang et. al 2020, Fang et. al 2017). Hence, the steganalysis models should have a high detection rate on texts containing hidden messages created through generation-based steganography in order to be regarded successful. Most of the work in the field of steganalysis to date is ML (Machine Learning) based (Xiang et. al 2018, Chen et. al 2011, Meng et. al 2010). Steganalysis studies using ML methods examine the changes in some statistical features such as word frequency (Yang and Cao 2010, Xiang et. al 2014), word occurrence probability (Meng et. al 2009), content relevance (Chen et. al 2011). However, such steganalysis methods tend to detect only stego texts created using steganography algorithms designed to generate statistical variations. Therefore, there is no universality of these ML-based methods against all steganography methods, especially due to their inability to detect steganographic texts that are produced based on hidden messages.

DL (Deep learning) techniques have been adapted to steganalysis by researchers working in the opposing field of steganography due to the recent focus on the high embedding capacity and imperceptibility rates of DL-based steganography algorithms that generate text based on hidden messages. In this context, many methods such as, local word level relevance (Yang et. al 2019 (b), Yang et. al 2020), global-level knowledge sharing between words (Wu et. al 2021), usage of one-dimensional hidden property (Yang et. al 2019 (b), Yang et. al 2019 (c), Zou et. al 2020), multidimensional hidden property representation (Yang et. al 2020, Niu et. al 2019), leveraging isolated in-text semantic features (Zou et. al 2020), semantic and syntactic features (Yang, J et. al 2021) have been applied in DL-based steganalysis studies.

One of the studies where DL algorithms are applied in the field of steganalysis is in (Wen et. al 2019). They suggested a convolutional neural network-based text steganalysis model that can automatically learn feature representations from texts and capture complicated dependencies. In (Yang et. al 2019 (c)), they discovered that the conditional probability distributions of words are modified after hidden information is inserted into a text. In order to extract the differences in feature distribution, they created a model using recurrent neural networks. Based on the recovered feature data, they then categorised a text as cover or stego text. A hybrid steganalysis model utilizing CNN (Convolutional Neural Network) and BiLSTM (Bidirectional Long Short Term Memory) is reported in (Niu et. al 2019). To improve the detection accuracy of their model, they prioritized learning both local features and long-term semantic

information of the text. In addition, there have been studies aiming to find out the relationship between words and the texts in which these words take place and to make a classification based on this. In the first of these studies, after adding a secret information to a text, it was tried to detect that the correlation between words of that text was broken, with a model based on CSW (Convolutional Sliding Windows) (Yang et. al 2020). In the other study, it is mentioned that there is a relationship between the words of the text and the text that is sensitive to overt and hidden steganography, and to extract this relationship a method called as Explicit and Latent Text Word Relation Mining is mentioned (Li et. al 2022).

The work in (Yang, H et. al 2020), a feature pyramid that combines basic text properties and a densely linked LSTM network are combined to suggest a neural linguistic steganalysis scheme. The developed models has become more and more comprehensive in order to extract the high-level properties of the text by delving deeper, which has resulted in computing processes becoming more challenging and inference times increasing. In order to provide a solution to these disadvantages, in the study of (Peng et. al 2021) a multi-stage strategy based on transfer learning to circumvent time-consuming computations and produce more effective inference is described. In their model, they distilled the steganographic text information obtained by a finetuned Bert model into LSTM and CNN networks separately. The semantic knowledge obtained from each of these networks was transferred to the new network formed by the combination of the 2 networks by transfer learning method. This reduces the time spent on inference and calculation.

In linguistic steganalysis studies, the words are usually given to the model in the form of a sequence and training is provided through this sequence (Yang et. al 2020, Niu et. al 2019, Li et. al 2022). Although LSTM models are suitable for long-term learning, the connection between words in the text should not only be considered between words that are next to each other but also the connection between words at different points in the text should also be considered. At this point, graph-based networks have started to attract attention. There are some studies in the literature that address this issue. In contrast to sequence-based linguistic steganalysis methods, a graph updater model made up of GGNN (Gated Graph Neural Network) layers was mentioned in the steganalysis study in (Fu et. al 2022) to extract the properties of word nodes. They employed graph channel attention learning to determine the critical dimensions of the nodes in the graph and used the graph attention module as a graph updater to

concentrate on the text's keywords. In (Yang, J. et. al 2021), they describe a steganalysis framework that integrates semantic and syntactic features simultaneously. They implemented a language model with transformer architecture as a semantic feature extractor. They used the GAT network to identify syntactic features. Since graph-based networks may more effectively capture the relationship between words in a text than sequence-based networks, the graph approach was also chosen for this study.

When the studies in the literature are evaluated, it is known that steganalysis methods, especially DL-based ones, are universal and give more successful results than traditional methods in detecting texts created with generation-based steganography based on hidden messages. However, this increased success leads to an increase in the complexity and computational cost of the DL model. Therefore, the steganalysis process becomes difficult to implement in practice.

At this point, it has been noticed that in the steganalysis studies in the literature, graph-based networks have not been used by combining them through transfer learning in detecting the texts produced through secret messages and providing an acceptable performance in terms of inference time. Therefore, in this study, a new model based on graph-based and multi-stage transfer learning method, which is a combination of GCN, GAT and GIN networks, is developed. Prior to creating the model, a finetuned BERT model was used to model the distinctions between regular texts and stega texts. Then, the feature information of the finetuned Bert model is distilled into the BertGCN, BertGAT and BertGIN networks separately for fast inference. In the last step, the semantic features obtained from the previous step are combined into a new network structure consisting of a combination of GCN, GAT and GIN networks. Inspired by the work presented in (Peng et. al 2021), the work presented here is based on a graph-based structure that not only reduces computational effort, but also captures the semantic relationship between adjacent words, as well as the correlation between each word of the text. In this way, instead of only extracting the relationship between side by side word sequences, as implemented in (Peng et. al 2021), the level of relationship between all words is captured, which allows for a more detailed analysis of the text. The work here shares commonalities with the work in (Peng et. al 2021) at using only transfer learning to reduce computational effort and enable more efficient inference. However, the network structure created here is completely different from the work in (Peng et. al 2021). The general framework of the model is given in Figure 1

and the details are provided in section 3. The benefits of the study to the literature are listed below.

- Finetuning the BERT model for text classification on a dataset with a heter-ogeneous graph structure consisting of stega and normal texts
- Separately distillation into the GCN, GAT, and GIN networks from the finetuned Bert model carrying stega text feature data. Thus, stega-normal text detection by each of these three networks based on the weights obtained by BERT
- Reducing computational time and increasing inference efficiency by transferring the text classification information obtained by BertGCN, BertGAT and BertGIN networks to the new model that combines these three networks through transfer learning

The rest of the paper is organized as follows: Section 2 presents a review of the literature on text steganalysis. Section 3 discusses the details of the experimental setups and proposed model. Results and discussions are presented in Section 4. Section 5 presents the general conclusion of the study.

2. Materials and Methods

There are three distinct stages in the text stage analysis model. The dataset produced for this work, which contains both normal and stega texts, was used to train a pre-trained BERT model in the first step of the model to capture feature differences between normal and stega texts. The second stage is the information distillation stage, in which the weight information of the finetuned BERT model is distilled separately to the GCN, GAT and GIN networks, in other words, inference is attempted based on the weights obtained by the BERT model. In the last stage, a new network model was created by combining the weights obtained from the GCN, GAT and GIN networks in the previous stage under a single roof. The aim of combining these three networks is to maximize the performance of stega text detection.

2.1. Dataset collection

The dataset of stega/non-stega texts used in this study is based on the encoding methods used in (Shen et. al 2020). Linguistic steganography methods applied in the creation of stega texts are AC (Arithmetic Coding), Huffman Coding, SAAC (Self Adjusting Arithmetic Coding) and Bin-LM (Block Based Coding). In addition to the plain texts in (Shen et. al 2020), which contains no hidden information (where plain texts are categorized into 4 categories), various plain texts were also taken from the web environment. With the inclusion of these texts, a corpus

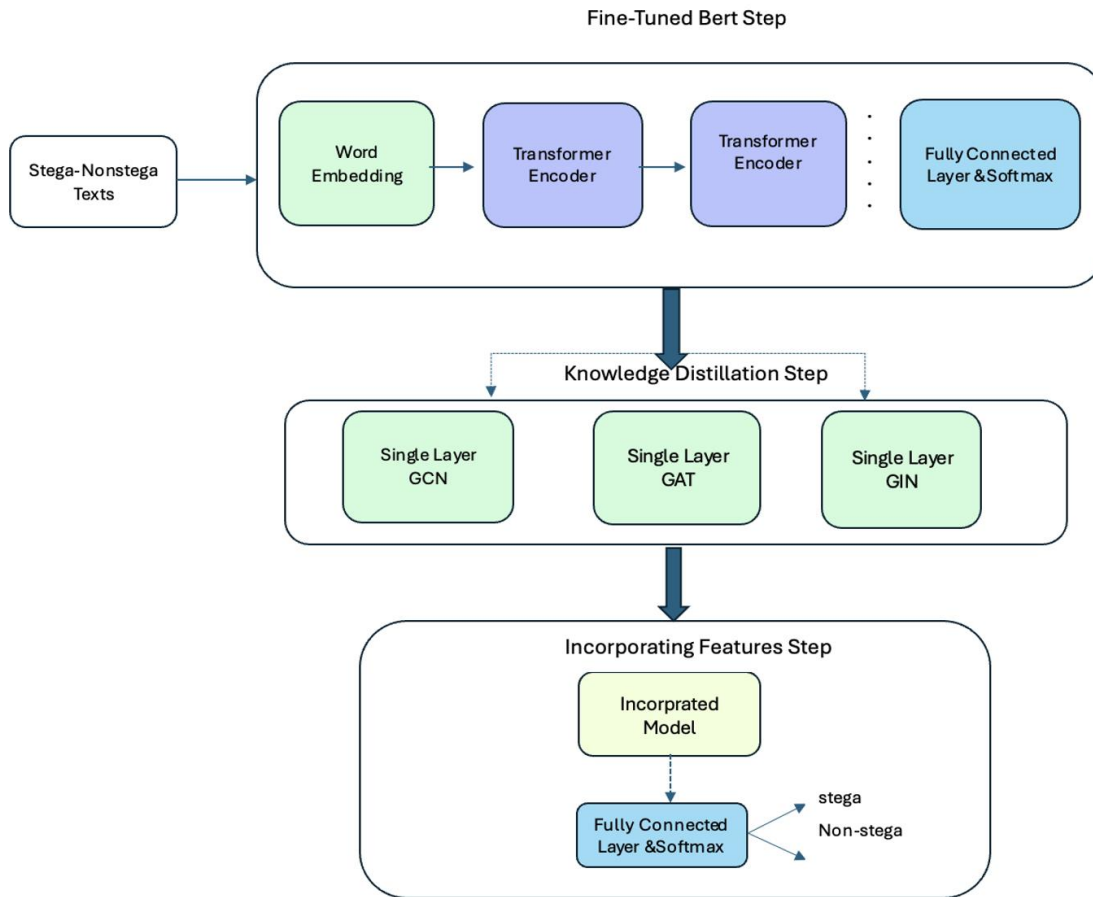


Figure 1. The general framework of the proposed text steganalysis method based on transfer learning.

containing non-stega texts in 5 different categories was created. Then these corpus were transformed into stega texts with the usage of AC, Huffman, Saac, Bin-LM methods. As a result, a corpus structure including both stega and nonstega texts was reached.

For each of the non-stega texts in 5 different subject categories in this study, 4 different encoding methods were used during stega text generation. In other words, 4 separate stega texts were obtained for any category of plain text. This process was applied to non-stega texts in all categories. The stega texts obtained by each of the 4 encoding methods are included in the dataset used here. In other words, in each of the 5 subject categories, there is 1 nonstega document and 4 stega documents. During the creation of the entire corpus, an equal number of non-stega documents (50 sentences from each) were taken from each subject category, creating a corpus of 250 nonstega sentences in total for 5 subject categories. During the addition of stega texts to the whole corpus, 15 sentences were taken from the stega documents in the encoding method for each subject category and 240 stega sentences were obtained in total. Thus, there are 250 nonstega and 240 stega sentences in the whole corpus. In addition, the accuracy rates of the proposed incorporated steganalysis model and the GCN, GAT, GIN networks are

tested separately on the texts produced by each of the four encoding methods. During these experiments, 50 stega test sentences and 50 nonstega test sentences (400 in total from 4 subject categories for each of saac, ac, huffman and bins coding) were taken from documents in each subject category. The results obtained from these trials are presented in Table 3.

In order to transform the generated dataset into a graph as in benchmark datasets such as 20NG, R8, R522 which are widely used in text classification, the work in (Yao et al 2019) is taken as a reference. In the knowledge distillation phase, the output vector of the BERTbert-base-uncased model [CLS] token used as a tutor model is taken as the document embedding vector of the GCN, GAT and GIN networks. Then a feed-forward layer was added to allow each of the student models to make classification predictions. The GAT network uses a multi-head attention mechanism with 8 heads.

2.2. Experimental setting

The hyperparameters used in the three phases of the study are as follows: $1e-5$ was determined as the learning rate in all phases. In the Knowledge distillation and Incorporating features stages, GCN, GAT and GIN networks consist of 1 layer. The number of neurons in the hidden

layers of the GCN and GIN networks is 200, while the GAT network has a neuron size of 200 units multiplied by the number of heads used. Furthermore, MLP (multi-layer perceptron) was used during the formation of the GIN network and an iterative neighbor node aggregation (i.e. message passing) method was adopted. Adam (Kingma and Ba 2014) was used as the optimization algorithm. Dropout value is 0.5 and batch size is 128. In the GIN network, sum pooling is used as graph pooling and node pooling method. Acc (Accuracy) and R (Recall) metrics were used for detection performance in the experiments. The inference time measure, which is the time in seconds that it takes to determine whether a text is a stega or not, was used to determine the efficiency of the steganalysis model.

2.3. Finetune BERT for modelling feature differences

A large corpus and a complicated network structure are needed in order to train a model from scratch on the dataset that will be utilized for the study and to achieve excellent performance. However, it is not always possible to obtain a corpus of large-scale and labelled texts. In this case, the model to be created is expected to have a more detailed structure in order to capture feature differences even in a small number of data sets. The medium size of the data set used in this study necessitated the use of a robust model structure. For this purpose, a pre-trained BERT model (Bert Based Uncased) was finetuned using the dataset prepared for the study, which was generated by the text generation method based on hidden messages. Instead of a BERT model pre-trained on a sizable corpus, a BERT model finetuned on the dataset utilized here was employed as a tutor model to reduce the training time in the second phase of the study. The operations performed at this stage of the study constitute the "Fine-Tuned Bert" part of Figure 1. Finetune steps performed using the relevant dataset of the Bert model are given in Algorithm 1.

Algorithm 1: (Finetune BERT for Modelling Feature Differences)

Input: dataset (D)

Output: Finetuned Bert Model

1. Do build text graph from D
2. create train, validation and test nodes
3. Pretrained Bert encodings
4. for nodes in D do
5. do train steps
6. end for

2.4. Knowledge distillation

At the second stage of the model, in order to overcome the problem of increased inference time due to the

complex BERT architecture, the weights learned by BERT were transmitted independently to each of the GCN (Kipf and Welling 2016), GAT (Velickovic et. al 2017), and GIN (Xu et. al 2018) networks, and information distillation was conducted. Here, the BERT model serves as the instructor, while the GCN, GAT, and GIN networks represent the students. At this step of the investigation, we adapted the BertGCN technique described in (Lin et. al 2021) to the GAT and GIN networks. At the distillation stage, the BertGCN, BertGAT, and BertGIN models each have one hidden layer, softmax is used as the activation function, and cross-entropy is utilized as the loss function. Moreover, in order to improve the capacity of the BertGAT model and to stabilize the learning process, a multi-head attention structure is used in the GAT architecture.

In each of the BertGCN, BertGAT and BertGIN models, the representation of the document nodes is initialized by the pre-trained BERT model. In other words, these representations (the X value in equation 2) constituted an input for each of the GCN, GAT and GIN networks. The contribution of the BERT representations used at this stage is revealed in the fact that the BERT model is able to transfer its weight values to other networks, since it has already been trained with very large amounts of raw data. During the training period, document representations are iteratively updated over the GCN, GAT and GIN networks. Then the outputs of the document nodes are sent to the softmax classifier for prediction. The 3 models created in the distillation phase use a heterogeneous graph structure as they contain both word nodes and document nodes. The work in (Yao et. al 2019) is taken as a reference for the construction of this structure. The operations performed at this stage of the study constitute the "Knowledge Distillation" part of Figure 1. Knowledge Distillation steps are included in Algorithm 2.

Algorithm 2: Knowledge Distillation

Input: Finetuned Bert Model, dataset (D)

Output: BertGCN, BertGAT, BertGIN distilled models

At this stage, the Bert weights are transferred to each of the GCN, GAT and GIN networks separately.

1. Do build text graph from D
2. create train, validation and test nodes
3. Bert encodings
4. for nodes in D do
5. if selected model is GCN then
6. make prediction on embeddings via BERT
7. Send the node features (edge weights, node features) to GCN model
8. Combine the classification results obtained by the BERT and GCN
9. else if selected model is GAT then
10. repeat steps 6 to 8 for GAT

- 11.else
- 12.repeat steps 6 to 8 for GIN
- 13.end if
14. end for

TF-IDF (Term frequency-Inverse Document Frequency) is applied for word-document edges in the graph structure and PPMI (Positive Point-Wise Mutual Information) is applied for word-word edges. The definition of edge weights between nodes i and j is given in (1) (Lin et. al 2021).

$$A_{i,j} = \begin{cases} PPMI(i,j), & i,j \text{ are words and } i \neq j \\ TF-IDF(i,j), & i \text{ is document, } j \text{ is word} \\ 1, & i = j \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

The BertGCN, BertGAT and BertGIN models all use the finetuned Bert model to find document embeddings and treat these embeddings as inputs to the document nodes. It is expressed in terms of embeddings of document nodes $X_{doc} \in \mathbb{R}^{n_{doc} \times d}$. d is the embedding dimension. The initial feature matrix of the nodes is as given in (2) (Lin et. al 2021).

$$X = \begin{pmatrix} X_{doc} \\ 0 \end{pmatrix}_{(n_{doc}+n_{word}) \times d} \quad (2)$$

i . output feature matrix of the GCN, GAT and GIN layers is calculated as in (3). Here, ρ is the activation function, \tilde{A} is the normalized neighborhood matrix and $W^i \in \mathbb{R}^{d_{i-1} \times d_i}$ represents the weight matrix of the layer. $L^0 = X$ defines the input feature matrix of the model. The outputs of each of the BertGCN, BertGAT and BertGIN models, calculated according to equation (3) (Lin et. al 2021), were then sent to the softmax classifier in (4) (Lin et. al 2021).

$$L^{(i)} = \rho \left(\tilde{A} L^{(i-1)} \right) \quad (3)$$

$$Z_{GCN,GAT,GIN} = softmax(g(X,A)) \quad (4)$$

The g in Equation (4) represents the model used. Cross entropy loss is used as the loss function.

In this study, BertGCN, BertGAT and BertGIN models are optimized with a classifier that operates on Bert embeddings. This resulted in faster extraction and higher performance. Accordingly, document embeddings (denoted by X in Equation (5)) are sent to a dense layer with softmax activation. Then, these weight values were sent to each of the GCN, GAT and GIN models separately based on the Bert weights obtained in Equation 5, and the GCN, GAT and GIN networks were trained within their own network architectures.

The Bert model used here plays the role of teacher network, while the GCN, GAT and GIN models play the role of student network. In the last stage of the information distillation process, the prediction values obtained by the Bert network and the prediction values obtained by each of the GCN, GAT and GIN networks were combined (for BertGCN, Bert prediction values were added with GCN prediction values; for BertGAT, Bert prediction values were added with GAT prediction values; and for BertGIN, Bert prediction values were added with GIN prediction values) to obtain the total predicted value (Equations 6,7,8) (Lin et. al 2021).

$$Z_{BERT} = softmax(WX) \quad (5)$$

$$Z_{totalforBertGCN} = Z_{Bert} + Z_{GCN} \quad (6)$$

$$Z_{totalforBertGAT} = Z_{Bert} + Z_{GAT} \quad (7)$$

$$Z_{totalforBertGIN} = Z_{Bert} + Z_{GIN} \quad (8)$$

2.5. Incorporating features

This step of the study was carried out after experiments showed that combining the features obtained by different networks and performing a stega text detection study based on these new values greatly improved the detection rate. Transfer Learning method was used in the last stage of the study. In this way, by utilizing the weight information of the BERT model trained using a large corpus, a faster learning is provided on the dataset created for this study. In the last stage of the study, the weights obtained by combining the distilled BertGCN, BertGAT and BertGIN models from the previous stage, Knowledge Distillation, were transferred to the newly created model and this new model was trained on the old acquired weights. Therefore, the parameters of these 3 student networks, which do not have a fully connected layer, were transferred to the newly created model, causing the previous weights to be the input information of the new model. This phase of the study is based on the work in (Peng et. al 2021). The operations performed at this stage of the study constitute the " Incorporating Features " part of Figure 1. Incorporating Features steps are included in Algorithm 3.

Algorithm 3: Incorporating Features

Input: BertGCN, BertGAT, BertGIN distilled models

Output: Proposed incorporated model

- 1.Combine GCN-GAT-GIN then do incorporated model
- 2.Sum the weights of BertGCN, BertGAT and BertGIN then transfer to incorporated model

In the incorporated model created by combining the features of 3 networks, the power of the GCN network to

process non-sequential graph embeddings that cannot be processed by traditional network structures such as RNN (Recurrent Neural Networks) and CNN is utilized. Therefore, the different order of the input nodes does not affect the outcome of the GCN network. As the study in (Jing et. al 2021, Liu et. al 2022) emphasized that the GAT network is superior to the GCN network due to its ability to use the attention mechanism to weight the sum of the properties of adjacent nodes, so in this study, GAT network is also included and the effect of the GAT model on the classification is evaluated. According to the study in (Veličković et. al 2017), the graph attention mechanism is different from the self-attention mechanism. In the self-attention mechanism, weights are assigned to all nodes of a document, whereas in the graph attention mechanism, nodes with different numbers of neighboring nodes can be assigned individual weight values and these nodes can be processed simultaneously in parallel with high computational efficiency (Wang and Li 2022, Zhang et. al 2023). While GNN (Graph Neural Network) variants are quite successful in learning node embeddings, they may be inadequate in the case of learning entire graph embeddings and thus classifying an entire graph. In this case, a new network approach is needed to learn the entire graph by combining node embeddings. At this point, the GIN network provides a solution to this need thanks to its global pooling layer. In this study, the GIN network was preferred because it gives more successful results in graph classification than the GCN network (Rassil et. al 2020, Xu et. al 2018).

3. Results and Discussions

3.1. Comparison with state-of-the-arts

In this study, nine distinct DL-based steganalysis approaches are compared to the method employed in this study in terms of both extraction times and accuracy

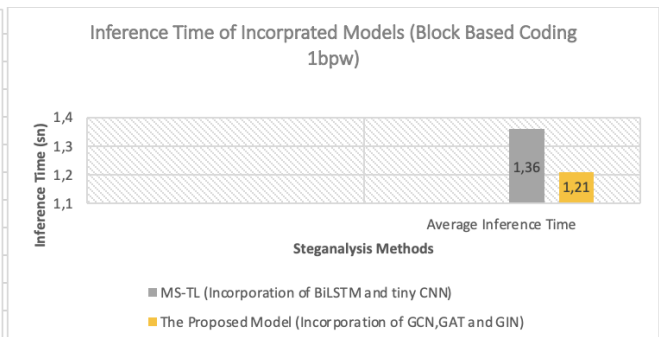
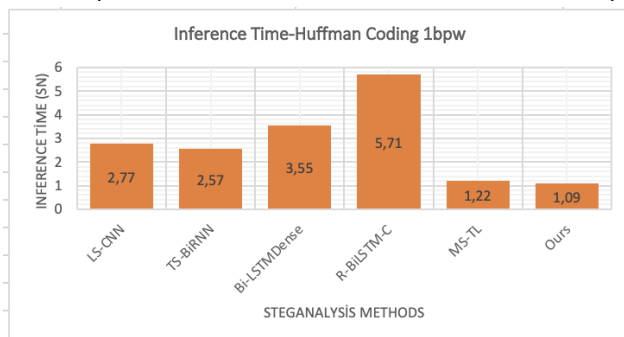


Figure 2a-2b. The inference efficiency of different steganalysis methods on Huffman and Bin-LM coding.

3.2. Effects of integrated training

Examining Table 3 reveals that finetuning the Bert network with the related dataset, increases the detection success. In contrast to the models in (Wen et. al 2019,

rates. The findings of this comparison are provided in Table 2. Hence, it is seen that the graph-based Incorporated model developed in this study achieves better results than state-of-the-art methods for both Huffman and Bin-LM encoding methods, regardless of the embedding rate. In contrast to the work in (Peng et. al 2021), which is referenced at a new integrated networking point, it is observed that the accuracy does not decrease or even increases in cases where Huffman encoding is used, although the embedding rate increases. In (Peng et. al 2021), when Huffman coding was used, an increase in the embedding rate had the effect of decreasing the detection accuracy. The superiority of the detection performance of the proposed model is because the pre-trained Bert model, which has huge information capacity, is subjected to finetune and distillation processes on a dataset containing stega-nonstega texts, to capture the local and global features of the texts in more detail. In addition, combining the strengths of each of the GAT, GIN and GCN networks under a single network roof is the underlying reason for this superiority. The aim of the study is to develop a model with high accuracy and faster inference. For this purpose, when the test result values given in Figure 2a-2b and Table 1 are analyzed, it is seen that the proposed work can provide faster inference compared to previous studies in both Huffman and Bin-LM coding methods. It is thought that distilling the Bert model, which has a more complex network structure and therefore a longer inference time, into the GAT, GIN and GCN networks, which are much smaller and less complex networks, shortens this time. In terms of inference time, it is close to, but shorter than, the work in reference (Peng et. al 2021) were obtained. The reason for this is that graph-based networks are better able to capture non-ordered word sequences and the relationship between these words.

Yang et. al 2019 (c), Niu et. al 2019), the inference time of the finetuned model presented here is significantly longer. In order to shorten the inference time, a transfer learning technique is used to transfer the knowledge gathered by the distilled small-scale graph-based models

(BertGCN, BertGAT, and BertGIN) to the new model, which is a combination of the three tiny models. Thus, the extraction time is drastically reduced. At 1bpw, the VLC encoding method has a modest drop in precision (Our FineTuned: 0,9907; Our Incorporated: 0.9706), an increase in accuracy was observed at 3.22 bpw of the same coding method (Our FineTuned: 0.9732; Our Incorporated: 0.9812). At 1bpw, in the Bin-LM coding, the proposed incorporated model shows an increase in accuracy (Our FineTuned: 0.8995 ; Our Incorporated: 0.9353) but at 3 bpw a small decrease was observed (Our FineTuned: 0.9689 ; Our Incorporated: 0.9535).

Figure 3 illustrates the accuracy rates produced by the incorporated model for each encoding technique and bpw value. Hence, the corpus including stega texts encoded using the Saac approach yields the best accuracy rate. According to the study in (Shen et. al 2020), the Saac approach is more effective than Bin-LM encoding, huffman, and arithmetic encoding in terms of imperceptibility of stega texts. It is remarkable that the incorporated model realized here was able to obtain a high accuracy rate even with the Saac approach, which has a high imperceptibility rate.

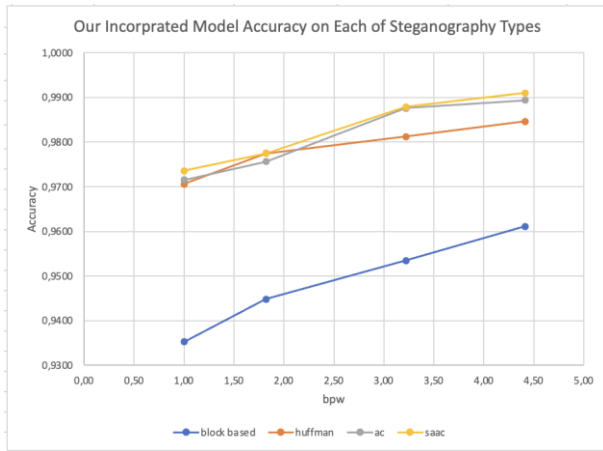


Figure 3. Our model accuracy on each of encoding methods.

Table 4 displays the detection rates of the model presented in (Peng et. al 2021) and the model developed in this paper using various embedding strategies. Analyzing the results in this table reveals that the model used here is superior in terms of detection capability for all bpw ratios for both Bin-LM and Huffman coding. The reason why the proposed model has a higher detection rate than the model created by combining BILSTM and CNN

networks is because graph-based networks are better able to capture not only the relationship between ordered words, but also the level of interest (global features) of all words in relation to one another. This study also reveals that tiny GCN networks are inferior than tiny GAT and tiny GIN networks in terms of detection success for each encoding technique. This is because the GAT network use the attention mechanism to weight the features of adjacent nodes, whereas the GIN network is superior at classifying at the graph level as opposed to the node level. The investigations in (Xu et. al 2018, Zhang et. al 2021) support the results acquired in this study by the GIN network. Another conclusion that can be drawn from Table 3 is that the incorporated model has a higher accuracy rate than the distilled GCN, GAT and GIN models. The main reason for this is considered to be that the global characteristics learned in the distill stage are learned in more detail in the incorporated stage.

4. Conclusions

In the steganalysis process, the model's applicability to real life, or its lowest inference time, is just as crucial as its detection capability. This study was conducted to address a gap in the literature upon being noticed that the combination of GCN, GAT, and GIN networks through transfer learning has not been employed in the field of steganalysis before.

A new model with an effective inference time and high accuracy has been developed. In the study, which adopts the transfer learning method, the pre-trained BERT model was finetuned to model feature differences. Then, the feature information acquired by the finetuned model was transferred to the tiny GCN, GAT and GIN networks separately. In the last phase, a transfer learning approach was used to combine the knowledge that BertGCN, BertGAT, and BertGIN had acquired. When the findings are evaluated, it is found that the work applied here provides results that are superior to those achieved by state-of-the-art methods in terms of both inference time and model accuracy. In later versions of the study, it is intended to assess the classification and inference time per-formance of quantum ML on graph-based steganalysis data.

Table 1. Comparison of detection accuracy, model size and inference results.

Steganography	Dataset	Steganalysis Method	Acc- 1 bpw	Acc- 3,22 bpw	Average Model Size	Average Inference Time
VLC-Huffman (Yang et. al 2019 (a))	IMDB	MS-TL (Incorporation of BiLSTM and tiny CNN) (Peng et. al 2021)	0.9711	0.9285	18.70M (x2.67)	1.22s (x8.13)
	Custom Dataset	The Proposed Model (Incorporation of GCN,GAT and GIN)	0.9706	0.9812	19.23M (x1.12)	1.09 s(x2.45)
Bin-LM (Fang et. al 2017)	IMDB	MS-TL (Incorporation of BiLSTM and tiny CNN) (Peng et. al 2021)	0.8660	0.9435	19.21M(x2.08)	1.36s(x7.56)
	Custom Dataset	The Proposed Model (Incorporation of GCN,GAT and GIN)	0.9353	0.9535	20.15M(x1.65)	1.21 s(x3.67)

Table 2. Detection accuracy of different steganalysis methods on the Bin-LM and the VLC-based encoding methods.

Method	Dataset	Steganography Type							
		VLC-Huffman (Yang et. al 2019 (a))				Bin-LM (Fang et. al 2017)			
		IMDB				IMDB			
	bpw	1.00	1.82	3.22	4.41	1	2	3	4
LS-CNN (Wen et. al 2019)	Acc	0.9720	0.9525	0.9270	0.8585	0.8395	0.8965	0.9395	0.9630
	R	0.9740	0.9430	0.9250	0.8600	0.8280	0.9010	0.9510	0.9620
TS-BiRNN (Yang et. al 2019 (c))	Acc	0.9595	0.9575	0.9100	0.8565	0.8470	0.8855	0.9335	0.9660
	R	0.9540	0.9620	0.8940	0.8540	0.8580	0.8800	0.9280	0.9750
R-BiLSTM-C (Niu et. al 2019)	Acc	0.9765	0.9600	0.9175	0.8545	0.8445	0.9060	0.9395	0.9645
	R	0.9750	0.9540	0.9060	0.8390	0.8680	0.8990	0.9490	0.9740
BiLSTM-Dense (Yang, H et. al 2020)	Acc	0.9633	0.9458	0.9233	0.8580	0.8435	0.8980	0.9415	0.9675
	R	0.9100	0.9410	0.9243	0.8890	0.8260	0.9100	0.9350	0.9770
MS-TL (Peng et. al 2021)	Acc	0.9711	0.9655	0.9285	0.8715	0.8660	0.9115	0.9435	0.9720
	R	0.9711	0.9664	0.9440	0.8670	0.8770	0.9120	0.9490	0.9680
GCN (Wu et. al 2021)	bpw	1.000	2.183	3.285	-	1	2	3	-
	Acc	0.784	0.913	0.960	-	0.859	0.939	0.967	-
	R	0.769	0.911	0.964	-	0.851	0.929	0.967	-
LS-BGAT (Xiang et. al 2022) Task-2 (Only with VLC)	bpw	(Any bpw data was not given by them)				-	-	-	-
	Acc	0.951				-	-	-	-
	R	0.976				-	-	-	-
Sesy (Bert-GAT) (Yang, J et. al 2021)	bpw	1.000	1.838	2.498	3.721	1.000	1.777	2.467	3.855
	Acc	0.839	0.916	0.937	0.977	0.931	0.953	0.971	0.988
	R	0.976	0.975	0.972	0.985	0.944	0.973	0.978	0.989
HGA (Steganalysis) (Fu et. al 2022)	Steganography Type								
	VLC-Huffman (Yang et. al 2019 (a))				(Yang et. al 2021)				
	bpw	1	2	3	-	1	2	3	-
	Acc (Recall is not provided by them)	0.935	0.923	0.91	-	0.898	0.883	0.849	-
OURS	Steganography Type								
	VLC-Huffman (Yang et. al 2019 (a))				Bin-LM (Fang et. al 2017)				
	(Custom Dataset. All corpus included)								
	bpw	1.00	1.82	3.22	4.41	1	2	3	4
	Acc	0.9706	0.9775	0.9812	0.9846	0.9353	0.9448	0.9535	0.9611
R	0.9534	0.9679	0.9769	0.9853	0.8959	0.9024	0.9133	0.9275	

Table 3. Detection accuracy and inference time of steganalysis methods and modelling feature differences (finetuned)

Method		Acc-1bpw	Acc-3,22bpw	Inference Time (sn)
VLC-Huffman (Yang et. al 2019 (a))	LS-CNN (Wen et. al 2019)	0.9720	0.9270	2.77
	TS-BiRNN (Yang et. al 2019 (c))	0.9595	0.9100	2.57
	R-BiLSTM-C (Niu et. al 2019)	0.9765	0.9175	5.71
	MS-TL Finetuned BERT (Peng et. al 2021)	0.9835	0.9570	53.63
	Proposed Finetuned BERT (Custom Dataset)	0.9907	0.9732	38.17
	MS-TL (Incorporation of BiLSTM and tiny CNN) (Peng et. al 2021)	0.9711	0.9285	1.22
	The Proposed Model (Incorporation of GCN,GAT and GIN)	0.9706	0.9812	1.09

Method		Acc-1bpw	Acc-3bpw	Inference Time (sn)
Bin-LM (Fang et. al 2017)	LS-CNN (Wen et. al 2019)	0.8395	0.9395	2.92
	TS-BiRNN (Yang et. al 2019 (c))	0.8470	0.9335	2.84
	R-BiLSTM-C (Niu et. al 2019)	0.8445	0.9395	6.02
	MS-TL Finetuned BERT (Peng et. al 2021)	0.8830	0.9510	55.78
	Proposed Finetuned BERT (Custom Dataset)	0.8995	0.9689	40.13
	MS-TL (Incorporation of BiLSTM and tiny CNN) (Peng et. al 2021)	0.8660	0.9435	1.36
	The Proposed Model (Incorporation of GCN,GAT and GIN)	0.9353	0.9535	1.21

Table 4. Comparison of Distilled and Incorporated Models Detection Accuracy

Steganography	Model	Acc Values on IMDB and Our Dataset	
		1bpw	3bpw
Bin-LM (Fang et. al 2017)	Tiny CNN (Peng et. al 2021)	0.8505	0.9410
	Tiny BiLSTM (Peng et. al 2021)	0.8580	0.9405
	Tiny CNN-BiLSTM (Peng et. al 2021)	0.8532	0.9413
	Incorporated CNN+BiLSTM (Peng et. al 2021)	0.8660	0.9435
		1bpw	3bpw
	Tiny BertGCN	0.8792	0.9534
	Tiny BertGAT	0.8816	0.9598
	Tiny BertGIN	0.8897	0.9612
	Proposed Incorporated Model	0.9353	0.9535
		1bpw	3bpw
VLC-Huffman (Yang et. al 2019 (a))	Tiny CNN (Peng et. al 2021)	0.9700	0.9150
	Tiny BiLSTM (Peng et. al 2021)	0.9705	0.9195
	Tiny CNN-BiLSTM (Peng et. al 2021)	0.9711	0.9188
	Incorporated CNN+BiLSTM (Peng et. al 2021)	0.9700	0.9285
		1bpw	3.22bpw
	Tiny BertGCN	0.9224	0.9556
	Tiny BertGAT	0.9396	0.9673
	Tiny BertGIN	0.9445	0.9738
	Proposed Incorporated Model	0.9706	0.9812
		1bpw	3.22bpw
AC (Ziegler et. al 2019)	Tiny BertGCN	0.9109	0.9628
	Tiny BertGAT	0.9376	0.9653
	Tiny BertGIN	0.9532	0.9694
	Proposed Incorporated Model	0.9715	0.9876
		1bpw	3.22bpw
SAAC (Shen et. al 2020)	Tiny BertGCN	0.9257	0.9689
	Tiny BertGAT	0.9449	0.9721
	Tiny BertGIN	0.9574	0.9768
	Proposed Incorporated Model	0.9736	0.9879
		1bpw	3.22bpw

Declaration of Ethical Standards

The author declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author: Conceptualization, investigation, methodology and software, experimental study, visualization and writing – original draft, supervision and writing – review and editing

Declaration of Competing Interest

The author 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

I would like to thank the "Sky Translation Office" for the language editing of the article.

5. References

- Chen, Z., Huang, L., Miao, H., Yang, W., Meng, P. 2011. Steganalysis against substitution-based linguistic steganography based on context clusters. *Computers & Electrical Engineering*, 37(6), 1071-1081. <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2011.09.014>
- Fang, T., Jaggi, M., Argyraki, K. 2017. Generating steganographic text with LSTMs. *arXiv preprint arXiv:1705.10742*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1705.10742>
- Fu, Z., Yu, Q., Wang, F., Ding, C. 2022. HGA: Hierarchical feature extraction with graph and attention mechanism for linguistic steganalysis. *IEEE Signal Processing Letters*, 29, 1734-1738. <https://doi.org/10.1109/LSP.2022.3192534>
- Jing, W., Song, X., Di, D., Song, H. 2021. GeoGAT: Graph model based on attention mechanism for geographic text classification. *Transactions on Asian and Low-Resource Language Information Processing*, 20(5), 1-18. <https://doi.org/10.1145/3450626>
- Kang, H., Wu, H., Zhang, X. 2020. Generative text steganography based on LSTM network and attention mechanism with keywords. *Electronic Imaging*, 2020(4), 291-1. <https://doi.org/10.2352/ISSN.2470-1173.2020.4.MWSF-291>
- Kingma, D.P., Ba, J. 2014. Adam: A method for stochastic optimization. *arXiv preprint arXiv:1412.6980*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1412.6980>
- Kipf, T.N., Welling, M. 2016. Semi-supervised classification with graph convolutional networks. *arXiv preprint arXiv:1609.02907*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1609.02907>
- Li, S., & Wang, J., Liu, P. 2022. Detection of generative linguistic steganography based on explicit and latent text word relation mining using deep learning. *IEEE Transactions on Dependable and Secure Computing*, 20(2),1476-148. <https://doi.org/10.1109/TDSC.2021.3062703>
- Lin, Y., Meng, Y., Sun, X., Han, Q., Kuang, K., Li, J., Wu, F. 2021. BertGCN: Transductive text classification by combining GCN and BERT. *arXiv preprint arXiv:2105.05727*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2105.05727>
- Liu, P., Tian, B., Liu, X., Gu, S., Yan, L., Bullock, L., Zhang, W. 2022. Construction of power fault knowledge graph based on deep learning. *Applied Sciences*, 12(14), 6993. <https://doi.org/10.3390/app12146993>
- Meng, P., Hang, L., Chen, Z., Hu, Y., Yang, W. (2010). STBS: A statistical algorithm for steganalysis of translation-based steganography. *Information Hiding: 12th International Conference. IH 2010. Calgary, AB, Canada*, 208-220.
- Meng, P., Hang, L., Yang, W., Chen, Z., Zheng, H. (2009). Linguistic steganography detection algorithm using statistical language model. *Proceedings of the 2009 International Conference on Information Technology and Computer Science. Kiev, Ukraine*, 25-26.
- Niu, Y., Wen, J., Zhong, P., Xue, Y. 2019. A hybrid R-BILSTM-C neural network based text steganalysis. *IEEE Signal Processing Letters*, 26(12), 1907-1911. <https://doi.org/10.1109/LSP.2019.2955374>
- Peng, W., Zhang, J., Xue, Y., Yang, Z. 2021. Real-time text steganalysis based on multi-stage transfer learning. *IEEE Signal Processing Letters*, 28, 1510-1514. <https://doi.org/10.1109/LSP.2021.3105493>
- Rassil, A., Chougrad, H., Zouaki, H. (2020). The importance of local labels distribution and dominance for node classification in graph neural networks. *Proceedings of the 2020 19th IEEE International Conference on Machine Learning and Applications (ICMLA). Miami, FL, USA*, pp. 1505-1511.
- Shen, J., Heng, J., & Han, J. 2020. Near-imperceptible neural linguistic steganography via self-adjusting arithmetic coding. *arXiv preprint arXiv:2010.00677*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2010.00677>
- Velickovic, P., Cucurull, G., Casanova, A., Romero, A., Lio, P., Bengio, Y. 2017. Graph attention networks. *stat*, 1050(20), 10-48550. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1710.10903>
- Wang, H., Li, F. 2022. A text classification method based on LSTM and graph attention network. *Connection Science*, 34(1), 2466-2480. <https://doi.org/10.1080/09540091.2022.2044605>
- Wen, J., Zhou, X., Zhong, P., Xue, Y. 2019. Convolutional neural network based text steganalysis. *IEEE Signal Processing Letters*, 26(3), 460-464. <https://doi.org/10.1109/LSP.2019.2895260>

- Wu, H., Yi, B., Ding, F., Feng, G., Zhang, X. 2021. Linguistic steganalysis with graph neural networks. *IEEE Signal Processing Letters*, **28**, 558-562.
<https://doi.org/10.1109/LSP.2021.3058369>
- Xiang, L., Liu, Y., You, H., Ou, C. 2022. Aggregating local and global text features for linguistic steganalysis. *IEEE Signal Processing Letters*, **29**, 1502-1506.
<https://doi.org/10.1109/LSP.2022.3190781>
- Xiang, L., Sun, X., Luo, G., Xia, B. 2014. Linguistic steganalysis using the features derived from synonym frequency. *Multimedia Tools and Applications*, **71**, 1893-1911.
<https://doi.org/10.1007/s11042-012-1303-4>
- Xiang, L., Yu, J., Yang, C., Zeng, D., Shen, X. 2018. A word-embedding-based steganalysis method for linguistic steganography via synonym substitution. *IEEE Access*, **6**, 64131-64141.
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2876935>
- Xu, K., Hu, W., Leskovec, J., Jegelka, S. 2018. How powerful are graph neural networks?. *arXiv preprint arXiv:1810.00826*.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1810.00826>
- Yang, H., Bao, Y., Yang, Z., Liu, S., Huang, Y., Jiao, S. (2020). Linguistic steganalysis via densely connected LSTM with feature pyramid. Proceedings of the 2020 ACM Workshop on Information Hiding and Multimedia Security. 5-10.
- Yang, H., Cao, X. 2010. Linguistic steganalysis based on meta features and immune mechanism. *Chinese Journal of Electronics*, **19**, 661-666.
<https://doi.org/10.1049/cje.2010.661666>
- Yang, J., Yang, Z., Zhang, S., Tu, H., Huang, Y. 2021. SeSy: linguistic steganalysis framework integrating semantic and syntactic features. *IEEE Signal Processing Letters*, **29**, 31-35.
<https://doi.org/10.1109/LSP.2021.3131807>
- Yang, Z., Guo, X., Chen, Z., Huang, Y., Zhang, Y. 2019 (a). RNN-Stega: linguistic steganography based on recurrent neural networks. *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, **14**(5), 1280-1295.
<https://doi.org/10.1109/TIFS.2018.2871746> (a)
- Yang, Z., Huang, Y., Zhang, Y.J. 2019(b). A fast and efficient text steganalysis method. *IEEE Signal Processing Letters*, **26**(4), 627-631.
<https://doi.org/10.1109/LSP.2019.2903902> (b)
- Yang, Z., Wang, K., Li, J., Huang, Y., Zhang, Y.J. 2019(c). TS-RNN: text steganalysis based on recurrent neural networks. *IEEE Signal Processing Letters*, **26**(12), 1743-1747.
<https://doi.org/10.1109/LSP.2019.2950464> (c)
- Yang, Z., Huang, Y., Zhang, Y.J. 2020. TS-CSW: text steganalysis and hidden capacity estimation based on convolutional sliding windows. *Multimedia Tools and Applications*, **79**, 18293-18316.
<https://doi.org/10.1007/s11042-019-08345-7>
- Yang, Z.L., Zhang, S.Y., Hu, Y.T., Hu, Z.W., Huang, Y.F. 2021. VAEStega: linguistic steganography based on variational auto-encoder. *IEEE Transactions on Information Forensics and Security*, **16**, 880-895.
<https://doi.org/10.1109/TIFS.2020.3037121>
- Yao, L., Mao, C., Luo, Y. (2019). Graph convolutional networks for text classification. Proceedings of the AAAI Conference on Artificial Intelligence. 7370-7377.
- Zhang, L., Ding, J., Xu, Y., Liu, Y., Zhou, S. 2021. Weakly-supervised text classification based on keyword graph. *arXiv preprint arXiv:2110.02591*.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.2110.02591>
- Zhang, Y., Xu, Y., Zhang, Y. 2023. A graph neural network node classification application model with enhanced node association. *Applied Sciences*, **13**(12), 7150.
<https://doi.org/10.3390/app13127150>
- Ziegler, Z., Deng, Y., Rush, A. (2019). Neural Linguistic Steganography. Proceedings of the 2019 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing and the 9th International Joint Conference on Natural Language Processing (EMNLP-IJCNLP). Hong Kong, China, 1210-1215.
- Zou, J., Yang, Z., Zhang, S., Rehman, S.U., & Huang, Y. (2020). High-Performance Linguistic Steganalysis, Capacity Estimation and Steganographic Positioning. In Digital Forensics and Watermarking: 19th International Workshop, IWDW 2020. Melbourne, VIC, Australia, 80-93.

ÇADA Algoritmasının ZDT ve DTLZ Test Problemlerinde Uygulanması

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 29.12.2023

Kabul/Accepted: 01.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Application of ÇADA in ZDT and DTLZ Test Problems

Zeynep HABER* , Harun UĞUZ 

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimler Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Dağınık arama algoritması, tek amaçlı optimizasyon problemlerinin çözümünde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Ancak, çok amaçlı problemlerle başa çıkmak oldukça zorlu bir süreçtir. Bu makale, çok amaçlı optimizasyon problemleriyle başa çıkabilmek için "Dağınık Arama Algoritması" (DA) olarak adlandırılan yöntemin genişletilmesine yönelik bir öneri sunmaktadır. Önerilen yaklaşım, DA algoritmasına çok amaçlı optimizasyon algoritması olan Baskın Olmayan Sıralama Genetik Algoritması II (NSGA-II) yöntemindeki Yoğunluk Mesafesi (CD) ve Hızlı Bastırılmamış Sıralama kavramlarını ekleyerek hibrit çok amaçlı optimizasyon algoritması önermektedir. Bu önerilen algoritma, ZDT ve DTLZ test problemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Yapılan deneysel sonuçlar, önerilen Çok Amaçlı Dağınık Arama (ÇADA) algoritmasının 19 farklı çok amaçlı optimizasyon yöntemi ile karşılaştırıldığında, ZDT problemi için 2.40 IGD ortalama ile birinci sırada, DTLZ probleminde ise 0.0035 IGD ortalama değeri ile altıncı sırada yer aldığını göstermektedir. Bu sonuçlar, önerilen algoritmanın karşılaştırılabilir düzeyde başarılı bir performansa sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Çok Amaçlı Optimizasyon Algoritması; Dağınık Arama Algoritması; NSGA-II Algoritması; ZDT-DTLZ Problemleri

Abstract

The Scatter Search algorithm is a frequently used method in solving single-objective optimization problems. However, dealing with multi-objective problems is a highly challenging process. This article proposes an extension of the method referred to as "Scatter Search Algorithm" (SSA) to tackle multi-objective optimization problems. The suggested approach aims to augment the SSA algorithm by incorporating concepts from the Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II) method, specifically Density Distance (CD), and Fast Non-Dominated Sorting. This proposed algorithm has been evaluated using ZDT and DTLZ test problems. Experimental results show that the proposed Multi-Objective Scatter Search (ÇADA) algorithm ranks first with an average IGD of 2.40 for the ZDT problem and sixth with an average IGD value of 0.0035 for the DTLZ problem when compared to 19 different multi-objective optimization methods. These results demonstrate that the proposed algorithm exhibits a comparable level of successful performance.

Keywords: Multi-Objective Optimization Algorithm; Scattered Search Algorithm; NSGA-II Algorithm; ZDT-DTLZ Problems

1. Giriş

Optimizasyon, belirli bir problem için en uygun çözümün bulunması sürecidir (Emel ve Taşkın, 2002). Bu problemler farklı türlerde olabilir: sürekli, ayrık, tek amaçlı veya çok amaçlı (Hassan, 2021). Problemin yapısına göre metotlar ve modeller kullanılarak en uygun çözüm bulunur. Gerçek dünyada karşılaşılan optimizasyon problemleri, amaç fonksiyonlarının sayısına bağlı olarak tek veya çok amaçlı olarak sınıflandırılabilir (Kamjoo ve ark., 2016). Tek amaçlı optimizasyon problemleri genellikle tek bir hedefi optimize etmeyi amaçlar, bu yüzden genellikle eniyileme veya karar ağacı tabanlı algoritmalar kullanılırken, çok amaçlı optimizasyon problemleri için evrimsel algoritmalar, çok amaçlı parçacık sürü optimizasyonu veya çözüm bulma algoritmaları gibi özel algoritmalar geliştirilmiştir. Bu algoritmalar, mühendislik (Azizi ve ark., 2023; Chen ve ark., 2023), ekonomi (Bilici ve Özdemir, 2023; Cheraghi ve Jahangir, 2023), tıp (Dörterler ve ark., 2022; Patil ve ark., 2023; Sekkal ve ark., 2024), lojistik

(Özdemir ve Dörterler, 2022; Heidari ve ark., 2023; Peng ve ark., 2023) ve diğer birçok alanda çeşitli problemlerin çözümünde kullanılır. Çok amaçlı problemlerin tek amaçlı optimizasyon yöntemleriyle çözülmesi genellikle zor olabilir, bu nedenle bu tür problemler için özel olarak geliştirilmiş çok amaçlı optimizasyon algoritmaları bulunmaktadır. Çok amaçlı optimizasyon, birden fazla hedefin aynı anda optimize edilmesini ifade eder. Bu tür optimizasyonun genel formülü aşağıdaki eşitliklerde yer almaktadır:

$$\min/\max f_m(x), \quad m = 1, 2, \dots, M \quad (1)$$

$$\text{Kısıtlar: } g_j(x) > 0, j = 1, 2, \dots, J \quad (2)$$

$$h_k(x) = 0, k = 1, 2, \dots, K \quad (3)$$

$$x_i^{(L)} \leq x_i \leq x_i^{(U)}, i = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

Burada $m = 1, 2, \dots, M$ problemdeki amaç kümesidir. $f_m(x)$ amaç fonksiyonunu belirtir. $g_j(x) > 0, j =$

$1, 2, \dots, J$ eşitsizlik kısıtlarını ifade ederken, $h_k(x) = 0, k = 1, 2, \dots, K$ eşitlik kısıtlarını ifade etmektedir.

Son yıllarda, çok amaçlı optimizasyon problemlerini (ÇAOP) çözmek için çeşitli evrimsel algoritmalar geliştirilmiştir (Ma ve ark., 2021). İlk çok amaçlı optimizasyon algoritması Vektör Değerlendirilen Genetik Algoritmasıdır (VEGA)(Schaffer, 1985). Daha sonra, Niched Pareto Genetic Algorithm (NPGA) (rey Horn ve ark., 1994), Multi Objective Genetic Algorithm (MOGA) (Murata ve Ishibuchi, 1995), Nondominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II) (Deb ve ark., 2000), Pareto Archived Evolution Strategy (PAES)(Knowles ve Corne, 2000), Strength Pareto Evolutionary Algorithm II (SPEA-II) (Zitzler ve ark., 2001), Pareto Envelope-Based Selection Algorithm II (PESA-II) (Corne ve ark., 2001), Multiple-Single-Objective Pareto Sampling (MSOPS)(Hughes, 2003) ve Orthogonal Multi-Objective Evolutionary Algorithm II (OMOEA-II)(Zeng ve ark., 2005) gibi birçok evrimsel algoritma önerilmiştir. Ancak, bu algoritmaların bazı sınırlamaları vardır. Örneğin, NSGA-II algoritması, özellikle yüksek boyutlu problemler ve çok sayıda amaç fonksiyonu içeren problemler için hesaplama verimliliği açısından sınırlamalara sahiptir(Tian ve ark., 2016). Ayrıca, mevcut algoritmaların çoğu, yerel optima takılma sorunuyla karşı karşıya kalabilir ve bu da çözüm kalitesini olumsuz etkileyebilir(Li ve Li, 2021).

Bu çalışmada, NSGA-II algoritmasının Yoğunluk Mesafesi ve Hızlı Baskınlık Sıralama yaklaşımlarından yararlanarak

tek amaçlı Dağılık Arama algoritmasını çok amaçlı bir algoritmaya dönüştürmek amaçlanmıştır. Bu yaklaşımın, mevcut literatürdeki yöntemlere kıyasla daha iyi performans göstermesi ve yerel optima takılma sorununu azaltması hedeflenmektedir. Önerilen algoritma, ZDT ve DTLZ test problemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, 19 farklı çok amaçlı optimizasyon yöntemleri ile karşılaştırılmıştır. Makale şu şekilde düzenlenmiştir. Bölüm 2.1, ZDT ve DTLZ problemleri tanıtılmıştır. Bölüm 2.2'de NSGA-II, Dağılık arama algoritması ve önerilen yöntem açıklanmıştır. Bölüm 3'te algoritmaların ZDT ve DTLZ problemleri üzerindeki performansları karşılaştırılmıştır. Bölüm 4'te sonuçlar sunulmuştur.

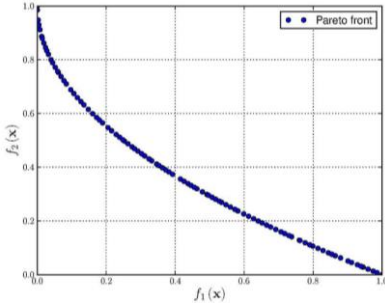
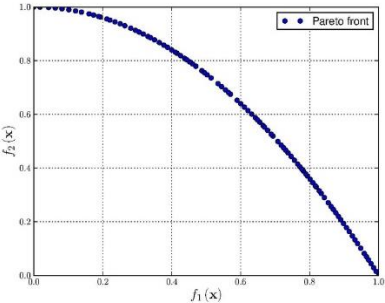
2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

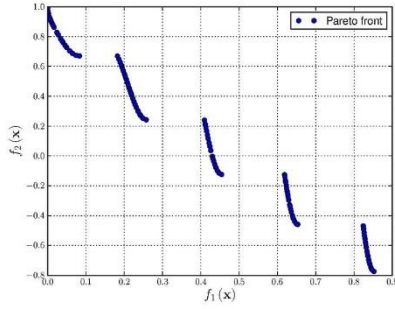
2.1.1. ZDT Test Problemleri

Zitzler, Deb ve Thiele (ZDT) (Zitzler ve ark., 2000) , farklı çok amaçlı evrimsel yöntemlerin performansını karşılaştırmak için ZDT1-ZDT6 fonksiyonlarını önermişlerdir. Bu fonksiyonlar iki hedefle ilgili sorunları ele almaktadır. ZDT problemleri, $[0, 1]$ aralığında değişkenlere sahiptir. Fonksiyonlar, dışbükey (ZDT1 ve ZDT4), içbükey (ZDT2 ve ZDT6) ve bağlantı kesme (ZDT3) olan Pareto cephelerini sunar. ZDT problemlerinin pareto cepheleri, formülleri ve arama uzay bilgileri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. ZDT test problemleri

Problem	Pareto Cephe	Formül	Arama Uzayı
ZDT1		$f_1(x) = x_1$ $f_2(x) = g(x)h(f_1(x), g(x))$ $g(x) = 1 + \frac{9}{29} \sum_{i=2}^{30} x_i$ $h(f_1(x), g(x)) = 1 - \sqrt{\frac{f_1(x)}{g(x)}}$	$0 \leq x_i \leq 1$ $1 \leq i \leq 30$
ZDT2		$f_1(x) = x_1$ $f_2(x) = g(x)h(f_1(x), g(x))$ $g(x) = 1 + \frac{9}{29} \sum_{i=2}^{30} x_i$ $h(f_1(x), g(x)) = 1 - \left(\frac{f_1(x)}{g(x)}\right)^2$	$0 \leq x_i \leq 1$ $1 \leq i \leq 30$

ZDT3



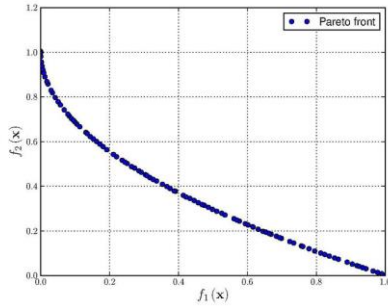
$$f_1(x) = x_1$$

$$f_2(x) = g(x)h(f_1(x), g(x))$$

$$g(x) = 1 + \frac{9}{29} \sum_{i=2}^{30} x_i \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

$$h(f_1(x), g(x)) = 1 - \sqrt{\frac{f_1(x)}{g(x)}} - \left(\frac{f_1(x)}{g(x)}\right) \sin(10\pi f_1(x)) \quad 1 \leq i \leq 30$$

ZDT4



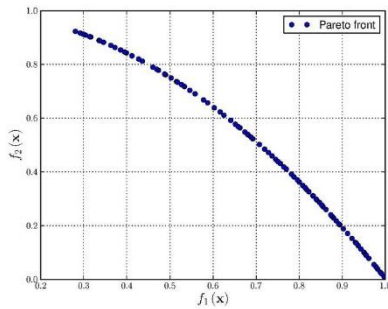
$$f_1(x) = x_1$$

$$f_2(x) = g(x)h(f_1(x), g(x)) \quad 0 \leq x_1 \leq 1$$

$$g(x) = 91 + \sum_{i=2}^{10} (x_i^2 - 10 \cos(4\pi x_i)) \quad -5 \leq x_i \leq 5$$

$$h(f_1(x), g(x)) = 1 - \sqrt{\frac{f_1(x)}{g(x)}} \quad 2 \leq i \leq 10$$

ZDT6



$$f_1(x) = 1 - \exp(-4x_1) \sin^6(6\pi x_1)$$

$$f_2(x) = g(x)h(f_1(x), g(x)) \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

$$g(x) = 1 + 9 \left[\frac{\sum_{i=2}^{10} x_i}{9} \right]^{0.25} \quad 1 \leq i \leq 10$$

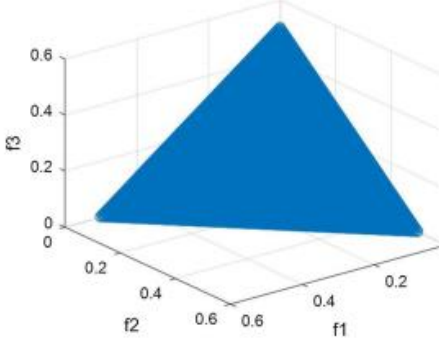
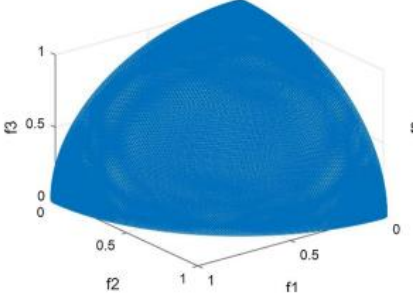
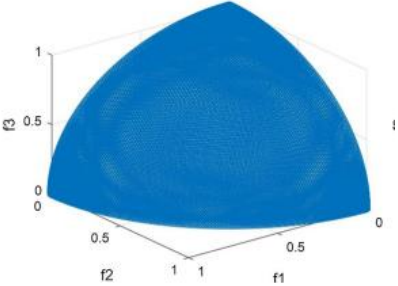
$$h(f_1(x), g(x)) = 1 - \left(\frac{f_1(x)}{g(x)} \right)^2$$

2.1.2. DTLZ Test Problemleri

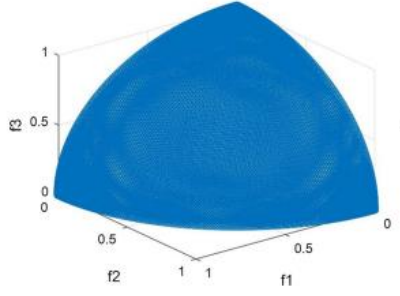
DTLZ, 2005 yılında Deb, Thiele, Laumanns ve Zitzler tarafından önerilen test problemleridir (Deb ve ark., 2005). DTLZ (DTLZ1-DTLZ7) takımında yedi test fonksiyonu bulunmaktadır. DTLZ problem setleri, birkaç özelliğten oluşur ve birkaç ÇAOA yeteneğini değerlendirir. DTLZ1, DTLZ3 ve DTLZ6 tipik olarak çok modludur ve ÇAOA'ların

birden çok yerel Pareto-optimal cephe aracılığıyla yakınsamasını değerlendirir. ÇAOA'lar, yerel Pareto cephelerinin varlığı nedeniyle Pareto optimal cephesine yakınsama sorunları yaşarlar. ÇAOA'ların çeşitli biçimlerdeki sorunları çözme yeteneğini inceleyen DTLZ2 ve DTLZ4-DTLZ7 dahil olmak üzere başka test sorunları da vardır. DTLZ problemlerinin Pareto cepheleri, formülleri ve arama uzay bilgileri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Dtlz test problemleri (Deb ve ark., 2005; Zou ve ark., 2011; Huang ve Chen, 2020)

Problem	Pareto Cephe	Formül	Arama Uzayı
DTLZ1		$f_1(x) = \frac{1}{2} x_1 x_2 \dots x_{M-1} (1 + g(x_M))$ $f_2(x) = \frac{1}{2} x_1 x_2 \dots (1 - x_{M-1}) (1 + g(x_M))$ \vdots $f_M(x) = \frac{1}{2} (1 - x_1) (1 + g(x_M))$	$0 \leq x_i \leq 1$ $1 \leq i \leq n$
DTLZ2		$f_1(x) = (1 + g(x_M)) \cos(x_1 \pi / 2) \cos(x_2 \pi / 2) \dots \cos(x_{M-1} \pi / 2)$ $f_2(x) = (1 + g(x_M)) \cos(x_1 \pi / 2) \cos(x_2 \pi / 2) \dots \sin(x_{M-1} \pi / 2)$ \vdots $f_M(x) = (1 + g(x_M)) \sin(x_1 \pi / 2)$ $g(x_M) = \sum_{x_1 \in x_M} (x_1 - 0.5)^2$	$0 \leq x_i \leq 1$ $1 \leq i \leq n$
DTLZ3		$f_1(x) = (1 + g(x_M)) \cos(x_1 \pi / 2) \cos(x_2 \pi / 2) \dots \cos(x_{M-1} \pi / 2)$ $f_2(x) = (1 + g(x_M)) \cos(x_1 \pi / 2) \cos(x_2 \pi / 2) \dots \sin(x_{M-1} \pi / 2)$ \vdots $f_M(x) = (1 + g(x_M)) \sin(x_1 \pi / 2)$ $g(x_M) = 100 \left[x_M + \sum_{x_1 \in x_M} (x_1 - 0.5)^2 - \cos(20\pi(x_1 - 0.5)) \right]$	$0 \leq x_i \leq 1$ $1 \leq i \leq n$

DTLZ4



$$f_1(x) = (1 + g(x_M)) \cos(x_1^a \pi \sqrt{2}) \cos(x_2^a \pi \sqrt{2}) \dots \cos(x_{M-1}^a \pi \sqrt{2})$$

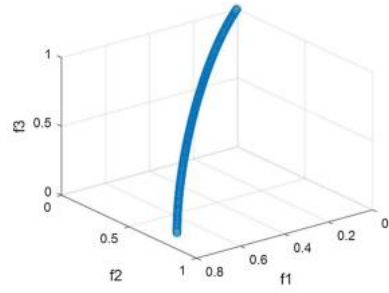
$$f_2(x) = (1 + g(x_M)) \cos(x_1^a \pi \sqrt{2}) \cos(x_2^a \pi \sqrt{2}) \dots \sin(x_{M-1}^a \pi \sqrt{2}) \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

$$\vdots \quad 1 \leq i \leq n$$

$$f_M(x) = (1 + g(x_M)) \sin(x_1^a \pi \sqrt{2})$$

$$g(x_M) = \sum_{x_i \in x_M} (x_i - 0.5)^2$$

DTLZ5



$$f_1(x) = (1 + g(x_M)) \cos(\theta_1 \pi \sqrt{2}) \cos(\theta_2 \pi \sqrt{2}) \dots \cos(\theta_{M-1} \pi \sqrt{2})$$

$$f_2(x) = (1 + g(x_M)) \cos(\theta_1 \pi \sqrt{2}) \cos(\theta_2 \pi \sqrt{2}) \dots \sin(\theta_{M-1} \pi \sqrt{2}) \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

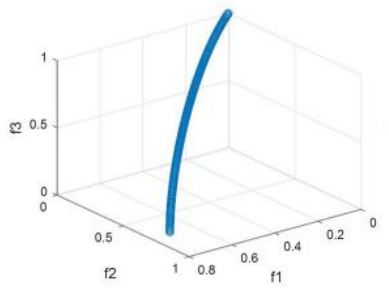
$$\vdots \quad 1 \leq i \leq n$$

$$f_M(x) = (1 + g(x_M)) \sin(\theta_1 \pi \sqrt{2}) \quad 2 \leq l \leq (M - 1)$$

$$g(x_M) = \sum_{x_i \in x_M} (x_i - 0.5)^2$$

$$\theta_i = \frac{x}{4(1 + g(r))} (1 + 2g(r)x_i)$$

DTLZ6



$$f_1(x) = (1 + g(x_M)) \cos(\theta_1 \pi \sqrt{2}) \cos(\theta_2 \pi \sqrt{2}) \dots \cos(\theta_{M-1} \pi \sqrt{2})$$

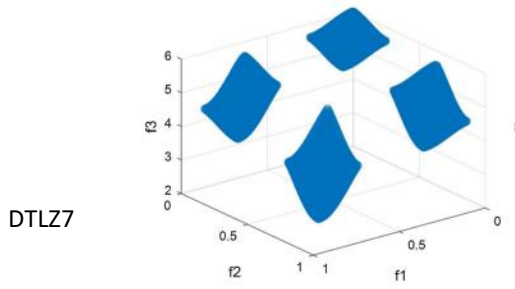
$$f_2(x) = (1 + g(x_M)) \cos(\theta_1 \pi \sqrt{2}) \cos(\theta_2 \pi \sqrt{2}) \dots \sin(\theta_{M-1} \pi \sqrt{2}) \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

$$\vdots \quad 1 \leq i \leq n$$

$$f_M(x) = (1 + g(x_M)) \sin(\theta_1 \pi \sqrt{2}) \quad 2 \leq l \leq (M - 1)$$

$$\theta_i = \frac{x}{4(1 + g(r))} (1 + 2g(r)x_i)$$

$$g(x_M) = \sum_{x_i \in x_M} x_i^{0.1}$$



DTLZ7

$$f_1(x) = x_1$$

$$f_3(x) = x_2$$

⋮

$$0 \leq x_i \leq 1$$

$$1 \leq i \leq n$$

$$f_M(x) = (1 + g(x_M))h(f_1, f_2, \dots, f_{M-1}, g),$$

$$g(x_M) = 1 + \frac{9}{|x_M|} \sum_{x_i \in x_M} x_i$$

2.2 Metot

2.2.1. Baskın Olmayan Sıralama Genetik Algoritması II (NSGA-II)

Genetik algoritma temelli çeşitli çok amaçlı optimizasyon algoritmaları geliştirilmiştir. Bu algoritmalar arasında literatürde en çok tercih edilenlerden biri NSGA-II olarak adlandırılan bastırılmamış sıralama genetik algoritmasıdır. NSGA-II algoritması 2002 yılında Srinivas ve Deb tarafından geliştirilmiştir (Deb ve ark., 2002).

NSGA-II algoritması temelde iki bölümden oluşur.

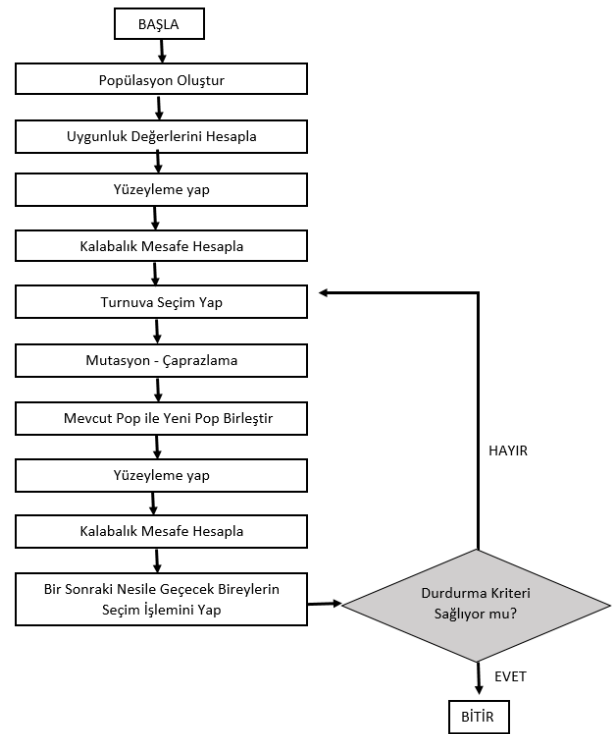
1. *GA Operatörleri*: seçim, çaprazlama, mutasyon
2. *Pareto Fonksiyonları*: Baskın olmayan sıralama fonksiyonu, Kalabalık mesafe fonksiyonu

Rastgele N boyutlu kısıtlara uygun şekilde başlangıç popülasyonu oluşturulur. Ardından çözümlerin tüm amaçları hesaplanır. Elde edilen uygunluk değerleri kullanılarak baskınlık değerleri hesaplanır. Baskınlık değerlerine göre yüzeyler oluşturulup sıralanır ve CD değerleri hesaplanır. Daha sonra çaprazlama ve mutasyon işlemleri için kalabalık mesafe tahmin prosedürü yardımıyla turnuva seçimi kullanılarak parent havuzu oluşturulur. Daha sonra çeşitlilik operatörleri uygulanır. NSGA-II algoritmasının akış diyagramı Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.

2.2.2. Dağınık Arama Algoritması

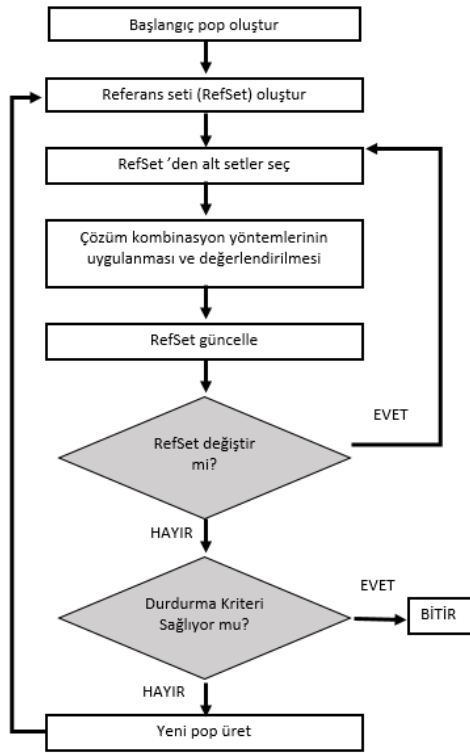
Dağılım arama yöntemi ilk olarak Glover tarafından 1977'de geliştirilmiştir (Glover, 1977). Bu yöntem, yeni çözümler elde etmek için referans seti (RefSet) adı verilen bir dizi çözümün birbirleriyle kombinlenmesini içerir. RefSet, popülasyondaki en iyi bireyleri içerir ve bu bireyler uygunluk ve çeşitlilik bazında seçilir. Örneğin, bir çözümün uygunluk değeri, referans kümesine girmeye aday diğer çözümlerden daha düşük olabilir. Ancak, bu birey çeşitliliği artırıyor, referans kümesine dahil edilir.

Oluşturulan RefSet'ten, birleştirme işlemleri gerçekleştirmek için alt kümeler oluşturulur. Bu alt kümelerdeki bireyler birleştirilerek yeni bireyler elde edilir.



Şekil 1. NSGA-II akış diyagramı

Yeni bireyler ve mevcut RefSet çözümleri bir havuzda toplanır. Daha sonra, bu havuzdan farklı yöntemler kullanılarak bireyler seçilir ve RefSet güncellenir. Eğer RefSet güncellemesi sonrasında herhangi bir değişiklik olmazsa, yeni bir popülasyon oluşturulur ve süreç durdurma kriteri sağlanıncaya kadar devam eder. Dağınık arama yönteminin akış şeması Şekil 2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. Dağınık Arama Algoritmasının Akış Diyagramı

2.2.3. Önerilen Çok Amaçlı Dağınık Arama Algoritması

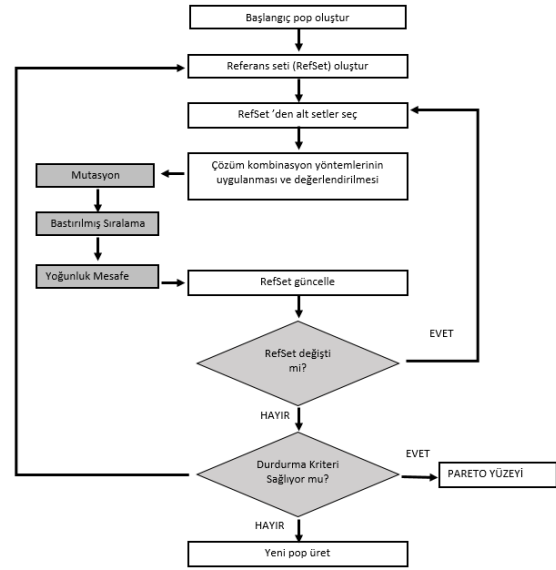
NSGA-II algoritması, hedefler hakkında ön bilgi gerektirmeksizin baskın çözümler kümesini elde edebilmesiyle literatürde en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. NSGA-II, hızlı baskın sıralama yaklaşımı ve kalabalık mesafe hesaplamasıyla her bir çözüm için tekrarlamalara gerek kalmadan hesaplama karmaşıklığını en aza indirir. Ancak, NSGA-II'nin özellikle yüksek boyutlu problemler ve çok sayıda amaç fonksiyonu içeren problemler için bazı sınırlamaları bulunmaktadır. Bu sınırlamalar, yerel optimale takılma ve hesaplama verimliliği açısından performans düşüklüğüne yol açabilir.

Bu çalışmada, NSGA-II'nin bu avantajlarından yararlanarak, tek amaçlı Dağınık Arama algoritmasını çok amaçlı hale getirilmiştir. Önerilen algoritmada, NSGA-II'nin Kalabalık Mesafe (CD) ve Baskınlık Sıralaması (Non-Dominated Sort) yöntemlerini kullanılarak RefSet güncellemeleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, Elitizm yöntemi ile en iyi bireyler hafızada tutulmuştur. Bu sayede, algoritma hem yerel optimale takılma sorununu azaltmakta hem de hesaplama verimliliğini artırmaktadır. Çok amaçlı Dağınık Arama algoritmasının akış diyagramı Şekil 3'te gösterilmiştir.

2.2.3.1. Çaprazlama

Bu çalışmada yeniden üretme işlemi için operatörler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Genetik algoritmadaki çaprazlama operatörlerinden uniform ve iki nokta çaprazlama yöntemleri Şekil 4'te, ayırma ve ters

çevirme çaprazlama yöntemleri ise Şekil 5'te gösterilmiştir. Uniform çaprazlama tekniği, rastgele seçilen bir noktada genlerin yer değiştirilmesi işlemidir. İki nokta çaprazlama tekniği ise rastgele belirlenen iki nokta arasındaki genlerin yer değiştirilmesidir.



Şekil 3. Çok Amaçlı Dağınık Arama algoritmasının akış diyagramı

Ebeveyn 1	1	0	1	0	1	0	1	0	0	0
Çocuk	0	0	1	0	1	0	1	1	0	0
Ebeveyn 2	0	1	0	0	1	0	1	1	0	0

(a)

Ebeveyn 1	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1
Çocuk	0	0	1	1	1	0	1	0	1	1
Ebeveyn 2	1	0	1	1	1	0	0	0	0	1

(b)

Şekil 4. (a) Uniform ve (b) iki nokta çaprazlama (Haklı ve Ortacay, 2019)

Ebeveyn 1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0
Çocuk	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0
Ebeveyn 2	0	1	1	0	1	0	1	1	0	1

(a)

Ebeveyn 1	1	0	1	0	0	1	1	1	0	0
Çocuk	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0
Ebeveyn 2	1	0	0	1	1	0	1	0	1	0

(b)

Şekil 5. (a) Ayırma ve (b) Ters çevirme çaprazlama (Haklı ve Ortacay, 2019)

Ayırma çaprazlama yöntemi, belirtilen iki bireyden aynı boyutta iki farklı noktayı seçip bu noktaların yer değiştirilmesi işlemidir. Ters çevirme çaprazlama ise

seçilen iki nokta arasındaki genlerin ters çevrilerek diğer bireye eklenmesidir.

2.2.3.2. Mutasyon

Çok Amaçlı Problemleri (MOP'ler) çözen Çok Amaçlı Evrimsel Algoritmalar (MOEA'lar) için Deb ve Goyal (1996), Polinom Mutasyonu (PLM) adı verilen bir varyasyon mekanizması önermiştir (Deb ve Goyal, 1996). Bu operatör, daha sonra Deb ve Tiwari (2008) tarafından geliştirilmiştir (Deb ve Tiwari, 2008).

Rastgele değer $r < 0,5$ ise, sol tarafa (XLow ve Xi arasındaki bölge) örneklenir; aksi takdirde $r > 0,5$ ise sağ tarafa (Xi ile XUpper arasındaki bölge) örneklenir. PLM karar değişkeninin arama uzayında büyük sıçramalara izin verdiği için, optimizasyon sürecinin yerel optimumdan kaçma şansı daha yüksektir ve sınırdayken bir çözümü değiştirebilir. Polinom mutasyon ile ilgili kaba kod, Şekil 6'da verilmiştir.

```

1:  $i \leftarrow 0$ 
2: repeat
3:    $r \leftarrow U[0, 1]$ 
4:   if ( $r \leq P_m$ ) then
5:      $\delta_1 \leftarrow \frac{x_i - LB_i}{UB_i - LB_i}$ 
6:      $\delta_2 \leftarrow \frac{UB_i - x_i}{UB_i - LB_i}$ 
7:      $r \leftarrow U[0, 1]$ 
8:     if ( $r \leq 0.5$ ) then
9:        $\delta_k \leftarrow [2r + (1 - 2r) \times (1 - \delta_1)^{\eta_{m+1}}]^{\frac{1}{\eta_{m+1}} - 1}$ 
10:    else
11:       $1 - [2(1 - r) + 2(r - 0.5) \times (1 - \delta_2)^{\eta_{m+1}}]^{\frac{1}{\eta_{m+1}}}$ 
12:    end if
13:     $x_i \leftarrow x_i + \delta_k \cdot (UB_i - LB_i)$ 
14:  end if
15: until  $i++ == m$ 

```

Şekil 6. Polinom mutasyon (Abed-Alguni ve Paul, 2020)

3. Bulgular

Önerilen yöntemin başarısını değerlendirmek ve diğer yöntemlerle karşılaştırmak amacıyla elde edilen sonuçlar bu bölümde sunulmaktadır. Yöntemler Intel® Core™ i7, 2.40 GHz CPU, 16GB RAM, 64-bit işletim sistemine sahip bilgisayarda ve Matlab 2021 uygulama geliştirme aracında çalıştırılmıştır.

Yöntemin performans değerlendirilmesi için çok amaçlı optimizasyon benchmark problemleri olan ZDT ve DTLZ test fonksiyon setleri kullanılmıştır. ZDT problemi, belirli özelliklere sahip altı farklı problemden oluşmaktadır. Her fonksiyon, dışbükeylik, içbükeylik, çok modluluk veya süreksizlik gibi belirli bir zorluk derecesine sahiptir. Bu tür özellikler, algoritmaların farklı koşullar altında test edilmesine olanak tanır. DTLZ kıyaslama seti ise esnek ve uygulanması kolay yedi problemden oluşmaktadır. Tüm bu kıyaslama işlevleri, çok amaçlı yaklaşımların

performansını doğrulamak için ilgili literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. Önerilen yaklaşımın kapsamlı bir şekilde test edilmesi için ZDT ve DTLZ problem setleri seçilmiştir. Problemlerin tanımları Çizelge 3'de verilmiştir. Önerilen yöntemin parametreleri Çizelge 4'de gösterilmektedir.

Çizelge 3. Deneysel Test Problemlerinin Tanımlamaları

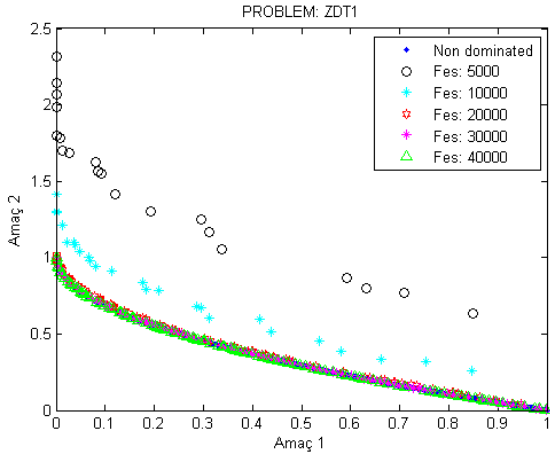
Problem	Amaç Sayısı	Boyut (D)	Popülasyon	Maksimum
			Boyutu (N)	Fes Sayısı (MFC)
ZDT1- ZDT3	2	30	100	4×10^5
ZDT4, ZDT6	2	10	100	4×10^5
DTLZ1	3	7	500	10^5
DTLZ2- DTLZ6	3	12	500	10^5
DTLZ7	3	22	500	10^5

Çizelge 4. Parametreler

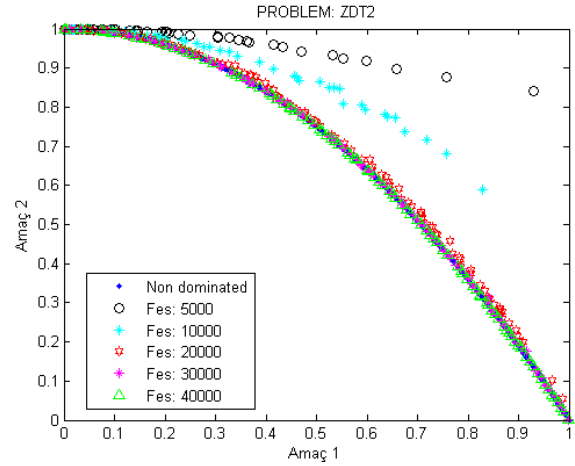
Parametre	Değeri
Çalışma Sayısı (Run)	30
Mutasyon Oranı	0.2
RefSet Boyutu	20
Dağıtım endeksi	20

Parametrelerin değerleri, belirli aralıklarda yapılan denemeler sonucunda belirlenmiştir. Mutasyon oranı 0.07, 0.2, 0.5 ve 0.7 değerleri ile 10 kez çalıştırılmıştır. En uygun değer 0.2 olduğuna karar verilmiştir. RFC değeri ise 10 ve 20 olarak 10 kez çalıştırılmıştır.

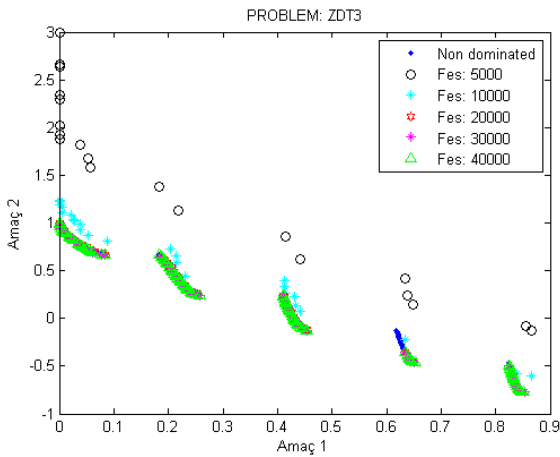
ÇADA algoritmasının performansını değerlendirmek için IGD (Inverted Generational Distance) metriği kullanılmıştır. IGD, algoritmaların ürettiği çözümlerin gerçek Pareto optimal sınır ile ne kadar yakın olduğunu ölçer. Pareto optimal sınır, hiçbir amaç fonksiyonunu diğerini kötüleştirmeden optimize edilemeyen çözümlerin kümesidir. Bu metriğin hesaplanması için, algoritma tarafından üretilen çözümlerin gerçek Pareto optimal sınırına olan mesafeleri ölçülür ve bu mesafelerin ortalaması alınarak bir skor elde edilir. Daha düşük bir IGD değeri, algoritmanın daha iyi performans gösterdiğini gösterir. ÇADA algoritmasının ZDT1, ZDT2, ZDT3 ve ZDT6 problemleri üzerinde yakınsama grafikleri Şekil 7'de gösterilmiştir.



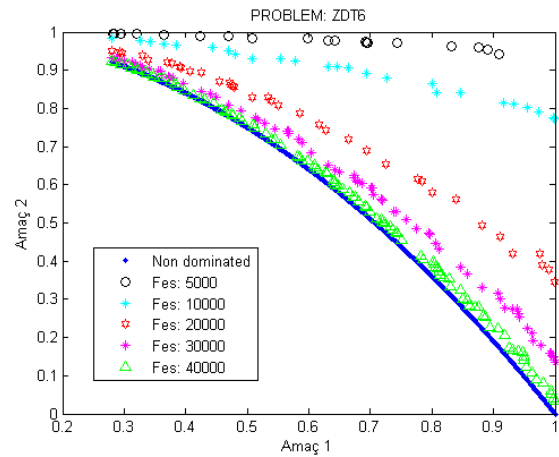
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 7(a) ZDT1, (b) ZDT2,(c) ZDT3 ve (d) ZDT6 yakınsama grafikleri

Şekil 7 incelendiğinde, ZDT1, ZDT2 ve ZDT3 problemlerinde 20000 Fes'de Pareto yüzeyine ulaşıldığı görülmektedir. Ancak, ZDT6 probleminde 40000 Fes tamamlandığında dahi tam olarak Pareto yüzeyine erişilememiştir. ÇADA yönteminin her bir problem üzerinde 30 kez çalıştırma sonucunda IGD metriğinin en iyi, en kötü, ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 5'te verilmiştir.

Algoritmanın ZDT ve DTLZ problemleri üzerindeki başarısını ölçmek için önerilen ÇADA algoritması, RVEAiGNG (Liu ve ark., 2022), MWDEO(Ewees ve ark., 2021), MOEA/D(Zhang ve Li, 2007) , RVEA(Cheng ve ark., 2016), MOPSO(Coello ve Lechuga, 2002), SMPSO(Nebro ve ark., 2009), NSGA-II (Deb ve ark., 2002), MOALO (Mirjalili ve ark., 2017) , SHAMODEWO (Panagant ve ark., 2019) , MOMVO(Mirjalili ve ark., 2017) , MOGOA(Mirjalili ve ark., 2018) , MOGWO(Mirjalili ve ark., 2016) , KnEA(Zhang ve ark., 2014) , PICEAg (Wang ve ark., 2012) , MOEADSTM (Li ve ark., 2013) , NSGA-III (Deb ve Jain, 2013) ve GREa (Yang ve ark., 2013) isimli çok sayıda çok amaçlı optimizasyon algoritması ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5. Önerilen yöntemin IGD değerleri

	EN İYİ	EN KÖTÜ	ORT.	STD
ZDT1	0.0001	0.0048	0.0046	0.0001
ZDT2	0.0000	0.0050	0.0041	0.0013
ZDT3	0.0000	0.0345	0.0069	0.0066
ZDT4	0.0000	0.1380	0.0155	0.0343
ZDT6	0.0000	0.0041	0.0033	0.0011
	EN İYİ	EN KÖTÜ	ORT.	STD
DTLZ1	0.0145	0.2964	0.0274	0.0501
DTLZ2	0.0000	0.0314	0.0268	0.0088
DTLZ3	0.0000	1.0056	0.0786	0.1734
DTLZ4	0.0000	0.0317	0.0266	0.0087
DTLZ5	0.0000	0.0017	0.0012	0.0004
DTLZ6	0.0000	0.0085	0.0035	0.0019
DTLZ7	0.0000	0.3413	0.0391	0.0541

Bu algoritmalar, iyi performans ve rekabetçi sonuçlar gösterdikleri için seçilmiştir. Ayrıca, bu tür yöntemler ilgili literatürde karşılaştırmalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu algoritmaların sonuçları Ewes ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır

(Ewees ve ark., 2021). Yöntemlerin 30 kez çalıştırma sonunda elde edilen IGD ölçümlerinin ortalama sonuçları ve karşılık gelen standart sapma (Std) değerleri Çizelge 6'da gösterilmektedir.

Çizelge 6. Önerilen algoritmanın IGD sonuçları ve ZDT problemleri üzerinde karşılaştırılan algoritmalar.

	MWDEO	MWDE	MOEA/D	RVEA	MOPSO	SMPSO	NSGAI	MOALO	SHAMODEWO	ÇADA
Ortalama	0.0046	38.424	0.0112	0.0148	33.905	0.0049	0.0149	0.826	0.5606	0.0046
ZDT1 Std	0.0003	0.025	0.01	0.0029	11.1	0.0002	0.0065	0.0003	0.4845	0.0001
Sıra	2	18	5	6	17	4	7	14	12	2
Ortalama	0.0048	24.672	0.0167	0.0172	46.869	0.0049	0.012	0.6095	0.6095	0.0041
ZDT2 Std	0.0002	0.025	0.0358	0.0044	8.48	0.0003	0.0015	0.0434	0.0503	0.0013
Sıra	2	15	7	8	16	3	6	11	11	1
Ortalama	0.0402	35.528	0.0168	0.0355	38.288	0.0053	0.0941	0.7995	0.5472	0.0069
ZDT3 Std	0.0396	0.269	0.0085	0.0141	10.6	0.0002	0.0561	0.0029	0.473	0.0066
Sıra	8	19	4	6	20	1	10	16	15	2
Ortalama	0.0049	69.899	0.0113	0.0153	13.533	1.4939	0.0111	0.2735	1.14	0.0155
ZDT4 Std	0.0003	0.0025	0.0054	0.0061	4.24	1.11	0.0016	0.0764	0.6498	0.0343
Sıra	1	20	4	5	18	15	3	11	14	6
Ortalama	0.0037	5.1587	0.0054	0.0162	1.4103	0.0039	0.0074	0.1651	0.0294	0.0033
ZDT6 Std	0.0002	0.025	0.0013	0.0044	3.43	0.0002	0.0011	0.1117	0.0065	0.0011
Sıra	2	15	5	9	13	4	6	12	10	1
Ortalama	3.00	17.40	5.00	6.80	16.80	5.40	6.40	12.80	12.40	2.40
Sıra										
	SHAMODE	MOMVO	MOGOA	MOGWO	KnEA	PICEAg	GrEA	NSGAIII	MOEADSTM	RVEAiNG
Ortalama	0.0036	0.9839	0.9013	0.2818	0.3481	0.1068	0.1702	0.0046	0.0048	0.7883
ZDT1 Std	0.0009	0.016	0.0642	0.4837	0.0781	0.0754	0.0681	0.0006	0.0005	0.0651
Sıra	1	16	15	10	11	8	9	2	3	13
Ortalama	0.6095	0.6861	0.7817	0.6095	0.1455	0.281	0.0078	0.0049	0.0057	1.4953
ZDT2 Std	0.0773	0.0091	0.0985	0.0947	0.0136	0.0547	0.0003	0.0017	0.001	0.3503
Sıra	11	12	13	11	9	10	5	3	4	14
Ortalama	0.3488	0.912	1.2207	0.275	0.0318	0.1558	0.0395	0.0144	0.0469	0.5362
ZDT3 Std	0.299	0.0852	0.3893	0.4723	0.0131	0.0907	0.0333	0.0131	0.0864	0.114
Sıra	13	17	18	12	5	11	7	3	9	14
Ortalama	0.2177	2.2231	2.9814	0.2815	0.3532	0.2377	0.202	0.005	0.0332	13.916
ZDT4 Std	0.2742	0.978	0.9698	0.4839	0.0512	0.0518	0.1033	0.0013	0.0457	6.795
Sıra	9	16	17	12	13	10	8	2	7	19
Ortalama	0.0038	0.0147	0.0308	0.0037	0.0097	0.0039	0.0074	0.0039	0.0038	4.1236
ZDT6 Std	0.0005	0.0252	0.0501	0.0012	0.0043	0.0013	0.0035	0.0011	0.0012	0.8426
Sıra	3	8	11	2	7	4	6	4	3	14
Ortalama	7.40	13.80	14.80	9.40	9.00	8.60	7.00	2.80	5.20	14.80
Sıra										

ZDT2 ve ZDT6 problemlerinde Çok Amaçlı Dağılık Arama (ÇADA) algoritması 20 yöntem arasından en iyi sonucu vermiştir. ZDT1 ve ZDT3 problemlerinde ise ÇADA algoritması 2. sırada gelmiştir. ZDT4 probleminde ÇADA yöntemi 6. olarak orta düzeyde başarı elde etmiştir. ÇADA

yöntemi 2.40 ortalama sıralamasıyla en başarılı yöntem olmuştur. MWDEO yöntemi ise 3.00 ortalama ile 2. sırada gelmiştir. Çizelge 7’de DTLZ problemleri üzerinde 30 kez çalıştırma sonucunda elde edilen IGD ölçümlerinin ortalama sonuçları ve karşılık gelen standart sapma (Std) değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 7. Önerilen algoritmanın IGD sonuçları ve DTLZ problemleri üzerinde karşılaştırılan algoritmalar

		MWDEO	MWDE	MOEAD	RVEA	MOPSO	SMP SO	NSGAI I	MOALO	SHAMODEWO	ÇADA
DTLZ1	Ortalama	0.0110	43.2200	0.0084	0.0157	5.2281	1.8398	0.0120	0.0944	0.0037	0.0274
	Std	0.0003	17.400	0.0001	0.0085	1.6023	1.6628	0.0003	8.8723	1.0001	0.0501
	Sıra	5	19	3	7	17	15	6	13	2	8
DTLZ2	Ortalama	0.0218	0.4985	0.0219	0.0231	0.0324	0.0304	0.0309	0.2146	0.0501	0.0268
	Std	0.0000	0.0089	0.0000	0.0007	0.0007	0.0005	0.0004	0.0251	0.0016	0.0088
	Sıra	1	19	2	3	10	8	9	17	13	7
DTLZ3	Ortalama	0.0229	248.38	0.0307	0.4486	53.6958	8.7553	0.0344	1.6806	0.0493	0.0786
	Std	0.0022	3.7000	0.0056	0.2974	35.8193	9.7907	0.0024	1.4903	7.3306	0.1734
	Sıra	1	20	2	9	18	16	3	12	6	7
DTLZ4	Ortalama	0.0251	0.8685	0.1257	0.0226	0.1105	0.2563	0.0304	0.8351	0.8997	0.0266
	Std	0.0009	0.1710	0.2076	0.0002	0.0967	0.0902	0.0004	0.0666	0.0013	0.0087
	Sıra	4	16	11	2	10	12	8	14	17	6
DTLZ5	Ortalama	0.0009	0.4268	0.0135	0.0393	0.0025	0.0011	0.0011	0.1107	0.0035	0.0012
	Std	0.0000	0.0575	0.0000	0.0041	0.0002	0.0000	0.0001	0.0091	0.0001	0.0004
	Sıra	1	18	11	14	6	2	2	15	8	3
DTLZ6	Ortalama	0.0010	2.8857	0.0136	0.0446	1.3185	0.0011	0.0011	0.0030	0.0135	0.0035
	Std	0.0000	1.6800	0.0000	0.0081	0.7897	0.0000	0.0000	0.0184	0.0679	0.0019
	Sıra	2	17	12	15	16	3	3	4	11	6
DTLZ7	Ortalama	0.0224	4.5597	0.06	0.0604	0.6932	0.0375	0.0313	0.1415	0.0449	0.0391
	Std	0.0005	0.968	0.0006	0.0038	0.3972	0.0027	0.0012	0.0866	0.0007	0.0541
	Sıra	1	19	11	12	17	6	5	14	8	7
Ortalama Sıra		2.14	18.29	7.43	8.86	13.43	8.86	5.14	12.71	9.29	6.29
		SHAMODE	MOMVO	MOGOA	MOGWO	KnEA	PICEAg	GrEA	NSGAI I I I	MOEADSTM	RVEAI GNG
DTLZ1	Ortalama	0.0028	0.0614	0.1971	0.0742	0.0108	0.0472	0.0318	0.0084	2.5647	10.8794
	Std	0.5908	1.1161	12.8282	4.6956	0.0005	0.0298	0.0221	0.0001	0.7207	1.7325
	Sıra	1	11	14	12	4	10	9	3	16	18
DTLZ2	Ortalama	0.0485	0.0766	0.2978	0.118	0.0265	0.024	0.049	0.0219	0.0281	0.1567
	Std	0.0011	0.0063	0.0392	0.0201	0.0003	0.0001	0.0007	0.0000	0.0007	0.0385
	Sıra	11	14	18	15	5	4	12	2	6	16
DTLZ3	Ortalama	0.1044	0.5908	1.5597	1.7616	2.5219	7.4608	0.0489	0.0400	11.4591	169.3794
	Std	21.6842	18.5734	5.1478	35.5534	1.3436	0.1626	0.0155	0.0094	0.4788	53.0521
	Sıra	8	10	11	13	14	15	5	4	17	19
DTLZ4	Ortalama	0.9095	0.9191	0.8564	0.9171	0.0267	0.0241	0.0479	0.0220	0.0288	0.3855
	Std	0.0011	0.0017	0.0569	0.0015	0.0004	0.0002	0.0011	0.0000	0.0013	0.0967
	Sıra	18	20	15	19	5	3	9	1	7	13
DTLZ5	Ortalama	0.0032	0.0111	0.1596	0.0153	0.0017	0.0011	0.0202	0.0023	0.0043	0.1183
	Std	0.0001	0.0096	0.0091	0.0023	0.0001	0	0.0011	0.0003	0.0002	0.0325
	Sıra	7	10	17	12	4	2	13	5	9	16
DTLZ6	Ortalama	0.0262	0.0076	0.0089	0.0047	0.0009	0.0010	0.0220	0.0037	0.0045	7.0499
	Std	0.1576	0.002	0.2045	0.0002	0.0000	0.0004	0.0004	0.0004	0.0000	1.6570
	Sıra	14	9	10	8	1	2	13	5	7	18
DTLZ7	Ortalama	0.0546	0.1664	0.1155	0.3200	0.0274	0.0268	0.0552	0.0291	1.2677	4.7924
	Std	0.0019	0.0339	0.621	0.4509	0.0008	0.0005	0.0025	0.0005	0.3079	1.2132
	Sıra	9	15	13	16	3	2	10	4	18	20
Ortalama Sıra		9.71	12.71	14.00	13.57	5.14	5.43	10.14	3.43	11.43	17.14

ÇADA yöntemi, IGD sonuçlarına bakıldığında DTLZ1 probleminde 3. başarılı yöntem olmuştur. Diğer problemlerde ise 6-8 arasında başarılar elde etmiştir. MWDEO yöntemi ise 4 problem üzerinde en başarılı sonuca ulaşan algoritma olmuştur. Diğer problemlerde de ilk 5'e girmeyi başarmıştır. Ortalama değerlere bakıldığında, en başarılı yöntem MWDEO olmuştur. ÇADA yöntemi ise 20 yöntem arasından ortalama olarak 6.sırada gelmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Dağınık Arama metodu tek amaçlı optimizasyon problemleri için geliştirilmiş bir algoritmadır. Dolayısıyla, çok amaçlı problemlerin çözümünde etkili sonuçlar elde edememektedir. Bu çalışmada, Dağınık Arama yöntemine NSGA-II metodunun Yoğunluk Mesafesi (CD) ve Hızlı Baskınlık Sıralaması kavramlarını ekleyerek hibrit birçok amaçlı optimizasyon algoritması geliştirilmiştir. Önerilen Çok Amaçlı Dağınık Arama (ÇADA) algoritmasının performansını değerlendirmek için ZDT ve DTLZ test problemleri üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, 19 farklı çok amaçlı optimizasyon yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarına göre, ÇADA algoritması ZDT problemi üzerinde en başarılı yöntem olurken, DTLZ problemleri üzerinde 6. sırada yer almıştır.

Mevcut optimizasyon algoritmalarının yüksek boyutlu ve çok sayıda amaç fonksiyonu içeren problemler karşısında yetersizlikleri bulunmaktadır. Bu çalışmada geliştirilen hibrit algoritma, bu eksiklikleri gidererek, hesaplama verimliliğini artırmakta ve yerel optima takılma sorunlarını azaltmaktadır. Çalışmamız, NSGA-II algoritmasının avantajlarını Scatter Search ile birleştirerek daha etkin bir çözüm sunmaktadır.

NSGA-II, çok amaçlı optimizasyon problemlerini çözmedeki başarısıyla tanınırken, üç veya daha fazla hedef sunulduğunda performansında düşüş yaşanabilir. Bu durum, ZDT problemlerinde elde edilen başarılı sonuçlara karşılık DTLZ problemlerinde elde edilen altıncılık sıralamasıyla da doğrulanmıştır. Gelecek çalışmalarda, NSGA-II'nin bir uzantısı olan ve üçten fazla hedefi ele almak için geliştirilmiş güçlü bir yöntem olan NSGA-III'ün kullanımı önerilebilir. NSGA-III ve dağınık arama yöntemlerinin hibritlenmesi, incelenen problemler üzerinde NSGA-II ve NSGA-III algoritmalarının karşılaştırılması ilginç bir araştırma konusu olabilir. Ayrıca, diğer gelişmiş çok amaçlı optimizasyon algoritmaları, örneğin HypE ve SPEA2, ile de karşılaştırmalar yapılarak ÇADA algoritmasının performansı daha kapsamlı bir şekilde değerlendirilebilir.

Sonuç olarak, bu çalışma, çok amaçlı optimizasyon problemlerinin çözümüne yönelik daha verimli ve etkili bir yaklaşım sunarak literatüre önemli katkılar sağlamaktadır. ÇADA algoritmasının gösterdiği performans, hem teorik hem de uygulamalı alanlarda potansiyel faydalar sunabilir.

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, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Araştırma, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji,
Görselleştirme, Yazma/inceleme ve düzenleme

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

Abed-Arguni, B. H. ve Paul, D. J., 2020, Hybridizing the cuckoo search algorithm with different mutation operators for numerical optimization problems, *Journal of Intelligent Systems*, **29 (1)**, 1043-1062. <https://doi.org/10.1515/jisys-2018-0331>

Azizi, S., SoltanAghaei, M., Ghaffarian, H. ve Javadpour, A., 2023, Improving Hierarchical Traffic Engineering and Reducing the Congestion with PSO in SDN and DataCenter Networks, Research Square, Preprint, Version1, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1887790/v1>

Bilici, Z. ve Özdemir, D., 2023, Meteorolojik parametreler ile doğal gaz talep tahmini için metasezgisel optimizasyon algoritmalarının karşılaştırmalı analizi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **38 (2)**, 1153-1168. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1014788>

Chen, H., Feng, Z., Liu, Y., Chen, B., Deng, T., Qin, Y. ve Xu, W., 2023, Multiobjective Optimization of a 3D Laser Scanning Scheme for Engineering Structures Based on RF-NSGA-II, *Journal of Construction Engineering and Management*, **149 (2)**, 04022169. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CO.1943-7862.0002411](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CO.1943-7862.0002411)

Cheng, R., Jin, Y., Olhofer, M. ve Sendhoff, B., 2016, A reference vector guided evolutionary algorithm for many-objective optimization, *IEEE transactions on evolutionary computation*, **20 (5)**, 773-791. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2016.2519378>

- Cheraghi, R. ve Jahangir, M. H., 2023, Multi-objective optimization of a hybrid renewable energy system supplying a residential building using NSGA-II and MOPSO algorithms, *Energy Conversion and Management*, **294**, 117515.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117515>
- Coello, C. C. ve Lechuga, M. S., 2002, MOPSO: A proposal for multiple objective particle swarm optimization, *Proceedings of the 2002 Congress on Evolutionary Computation. CEC'02 (Cat. No. 02TH8600)*, 1051-1056.
- Corne, D. W., Jerram, N. R., Knowles, J. D. ve Oates, M. J., 2001, PESA-II: Region-based selection in evolutionary multiobjective optimization, *Proceedings of the 3rd annual conference on genetic and evolutionary computation*, 283-290.
- Deb, K. ve Goyal, M., 1996, A combined genetic adaptive search (GeneAS) for engineering design, *Computer Science and informatics*, **26**, 30-45.
- Deb, K., Agrawal, S., Pratap, A. ve Meyarivan, T., 2000, A fast elitist non-dominated sorting genetic algorithm for multi-objective optimization: NSGA-II, *International conference on parallel problem solving from nature*, 849-858.
- Deb, K., Pratap, A., Agarwal, S. ve Meyarivan, T., 2002, A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II, *IEEE transactions on evolutionary computation*, **6 (2)**, 182-197.
<https://doi.org/10.1109/4235.996017>
- Deb, K., Thiele, L., Laumanns, M. ve Zitzler, E., 2005, Scalable test problems for evolutionary multiobjective optimization, In: *Evolutionary multiobjective optimization*, Eds: Springer, p. 105-145.
- Deb, K. ve Tiwari, S., 2008, Omni-optimizer: A generic evolutionary algorithm for single and multi-objective optimization, *European Journal of Operational Research*, **185 (3)**, 1062-1087.
<https://doi.org/10.1016/j.ejor.2006.06.042>
- Deb, K. ve Jain, H., 2013, An evolutionary many-objective optimization algorithm using reference-point-based nondominated sorting approach, part I: solving problems with box constraints, *IEEE transactions on evolutionary computation*, **18 (4)**, 577-601.
<https://doi.org/10.1109/TEVC.2013.2281535>
- Dörterler, S., Dumlu, H., Özdemir, D. ve Temurtaş, H., 2022, Melezlenmiş K-means ve Diferansiyel Gelişim Algoritmaları ile Kalp Hastalığının Teşhisi, *International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences içinde (ss. 1840-1844). Konya*.
- Emel, G. G. ve Taşkın, Ç., 2002, Genetik algoritmalar ve uygulama alanları, *Uludağ Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, **21 (1)**, 129-152.
- Ewees, A. A., Abd Elaziz, M. ve Oliva, D., 2021, A new multi-objective optimization algorithm combined with opposition-based learning, *Expert Systems with Applications*, **165**, 113844.
<https://doi.org/10.1016/j.eswa.2020.113844>
- Glover, F., 1977, Heuristics for integer programming using surrogate constraints, *Decision sciences*, **8 (1)**, 156-166.
<https://doi.org/10.1111/j.1540-5915.1977.tb01074.x>
- Hakli, H. ve Ortacay, Z., 2019, An improved scatter search algorithm for the uncapacitated facility location problem, *Computers & Industrial Engineering*, **135**, 855-867.
<https://doi.org/10.1016/j.cie.2019.06.060>
- Hassan, B. A., 2021, CSCF: a chaotic sine cosine firefly algorithm for practical application problems, *Neural Computing and Applications*, **33 (12)**, 7011-7030.
<https://doi.org/10.1007/s00521-020-05474-6>
- Heidari, A., Imani, D. M., Khalilzadeh, M. ve Sarbazvatan, M., 2023, Green two-echelon closed and open location-routing problem: application of NSGA-II and MOGWO metaheuristic approaches, *Environment, Development and Sustainability*, **25 (9)**, 9163-9199
<https://doi.org/10.1007/s10668-022-02429-w>
- Huang, Y.-F. ve Chen, S.-H., 2020, Solving multi-objective optimization problems using self-adaptive harmony search algorithms, *Soft Computing*, **24 (6)**, 4081-4107.
<https://doi.org/10.1007/s00500-019-04175-0>
- Hughes, E. J., 2003, Multiple single objective Pareto sampling, *The 2003 Congress on Evolutionary Computation, 2003. CEC'03.*, 2678-2684.
- Kamjoo, A., Maheri, A., Dizqah, A. M. ve Putrus, G. A., 2016, Multi-objective design under uncertainties of hybrid renewable energy system using NSGA-II and chance constrained programming, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, **74**, 187-194.
<https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2015.07.007>
- Knowles, J. D. ve Corne, D. W., 2000, Approximating the nondominated front using the Pareto archived evolution strategy, *Evolutionary computation*, **8 (2)**, 149-172.
<https://doi.org/10.1162/106365600568167>
- Li, K., Zhang, Q., Kwong, S., Li, M. ve Wang, R., 2013, Stable matching-based selection in evolutionary multiobjective optimization, *IEEE transactions on evolutionary computation*, **18 (6)**, 909-923.
<https://doi.org/10.1109/TEVC.2013.2293776>
- Li, X. ve Li, S., 2021, An adaptive surrogate-assisted particle swarm optimization for expensive problems, *Soft Computing*, **25 (24)**, 15051-15065.
<https://doi.org/10.1007/s00500-021-06348-2>

- Liu, Q., Jin, Y., Heiderich, M., Rodemann, T. ve Yu, G., 2022, An adaptive reference vector-guided evolutionary algorithm using growing neural gas for many-objective optimization of irregular problems, *IEEE Transactions on Cybernetics*, **52**, 5, 2698-2711. <https://doi.org/10.1109/TCYB.2020.3020630>
- Ma, H., Wei, H., Tian, Y., Cheng, R. ve Zhang, X., 2021, A multi-stage evolutionary algorithm for multi-objective optimization with complex constraints, *Information Sciences*, **560**, 68-91. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2021.01.029>
- Mirjalili, S., Saremi, S., Mirjalili, S. M. ve Coelho, L. d. S., 2016, Multi-objective grey wolf optimizer: a novel algorithm for multi-criterion optimization, *Expert Systems with Applications*, **47**, 106-119. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2015.10.039>
- Mirjalili, S., Jangir, P. ve Saremi, S., 2017, Multi-objective ant lion optimizer: a multi-objective optimization algorithm for solving engineering problems, *Applied Intelligence*, **46** (1), 79-95. <https://doi.org/10.1007/s10489-016-0825-8>
- Mirjalili, S. Z., Mirjalili, S., Saremi, S., Faris, H. ve Aljarah, I., 2018, Grasshopper optimization algorithm for multi-objective optimization problems, *Applied Intelligence*, **48** (4), 805-820. <https://doi.org/10.1007/s10489-017-1019-8>
- Murata, T. ve Ishibuchi, H., 1995, MOGA: multi-objective genetic algorithms, *IEEE international conference on evolutionary computation*, 289-294.
- Nebro, A. J., Durillo, J. J., Garcia-Nieto, J., Coello, C. C., Luna, F. ve Alba, E., 2009, SMP-PSO: A new PSO-based metaheuristic for multi-objective optimization, *2009 IEEE Symposium on computational intelligence in multi-criteria decision-making (MCDM)*, 66-73.
- Özdemir, D. ve Dörterler, S., 2022, An adaptive search equation-based artificial bee colony algorithm for transportation energy demand forecasting, *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, **30** (4), 1251-1268. <https://doi.org/10.55730/1300-0632.3847>
- Panagant, N., Bureerat, S. ve Tai, K., 2019, A novel self-adaptive hybrid multi-objective meta-heuristic for reliability design of trusses with simultaneous topology, shape and sizing optimisation design variables, *Structural and Multidisciplinary Optimization*, **60** (5), 1937-1955. <https://doi.org/10.1007/s00158-019-02302-x>
- Patil, R. N., Rawandale, S., Rawandale, N., Rawandale, U. ve Patil, S., 2023, An efficient stacking based NSGA-II approach for predicting type 2 diabetes, *International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE)*, **13** (1), 1015-1023. <https://doi.org/10.11591/ijece.v13i1.pp1015-1023>
- Peng, S., Liu, Q. ve Hu, J., 2023, Green Distribution Route Optimization of Medical Relief Supplies Based on Improved NSGA-II Algorithm under Dual-Uncertainty, *Sustainability*, **15** (15), 11939. <https://doi.org/10.3390/su151511939>
- rey Horn, J., Nafpliotis, N. ve Goldberg, D. E., 1994, A niched Pareto genetic algorithm for multiobjective optimization, *Proceedings of the first IEEE conference on evolutionary computation, IEEE world congress on computational intelligence*, 82-87.
- Schaffer, J. D., 1985, Multiple objective optimization with vector evaluated genetic algorithms, *Proceedings of the first international conference on genetic algorithms and their applications*, 1985.
- Sekkal, M., Benzina, A. ve badir Benkrelifa, L., 2024, Multi-Objective Evolutionary Algorithm based on NSGA-II for Neural Network Optimization Application to the Prediction of Severe Diseases, *Informatica*, **47** (10), 27-40. <https://doi.org/10.31449/inf.v47i10.5126>
- Tian, J., Tan, Y., Sun, C., Zeng, J. ve Jin, Y., 2016, A self-adaptive similarity-based fitness approximation for evolutionary optimization, *2016 IEEE symposium series on computational intelligence (SSCI)*, 1-8.
- Wang, R., Purshouse, R. C. ve Fleming, P. J., 2012, Preference-inspired coevolutionary algorithms for many-objective optimization, *IEEE transactions on evolutionary computation*, **17** (4), 474-494. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2012.2204264>
- Yang, S., Li, M., Liu, X. ve Zheng, J., 2013, A grid-based evolutionary algorithm for many-objective optimization, *IEEE transactions on evolutionary computation*, **17** (5), 721-736. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2012.2227145>
- Zeng, S., Yao, S., Kang, L. ve Liu, Y., 2005, An efficient multi-objective evolutionary algorithm: OMOEA-II, *International Conference on Evolutionary Multi-Criterion Optimization*, 108-119.
- Zhang, Q. ve Li, H., 2007, MOEA/D: A multiobjective evolutionary algorithm based on decomposition, *IEEE transactions on evolutionary computation*, **11** (6), 712-731. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2007.892759>
- Zhang, X., Tian, Y. ve Jin, Y., 2014, A knee point-driven evolutionary algorithm for many-objective optimization, *IEEE transactions on evolutionary computation*, **19** (6), 761-776. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2014.2378512>
- Zitzler, E., Deb, K. ve Thiele, L., 2000, Comparison of multiobjective evolutionary algorithms: Empirical results, *Evolutionary computation*, **8** (2), 173-195.
- Zitzler, E., Laumanns, M. ve Thiele, L., 2001, SPEA2: Improving the strength Pareto evolutionary algorithm, *TIK-report*, 103.

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004284029>

Zou, W., Zhu, Y., Chen, H. ve Zhang, B., 2011, Solving multiobjective optimization problems using artificial bee colony algorithm, *Discrete dynamics in nature and society*, 2011, 569784.

<https://doi.org/10.1155/2011/569784>



Intrusion Detection System Application with Machine Learning

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 20.03.2024

Kabul/Accepted: 11.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Makine Öğrenmesi ile Saldırı Tespit Sistemi Uygulaması

Mehmet HACİBEYOĞLU * , Ferda Nur ARICI , Muhammed KARAALTUN 

Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Information security holds paramount importance for organizations and users alike, safeguarding against unauthorized access to sensitive data. Daily usage of the internet amplifies the importance of security measures and the detection of malicious activities. Cyber-attacks, as these malicious activities are commonly known, are continually evolving with advancements in hardware, software, and complex network algorithms. Intrusion Detection Systems play a crucial role in shielding data and information from cyberattacks. The rapid progression in machine learning and deep learning, two popular methodologies in data mining, has found applications in various fields, including security. This study focuses on the use of machine learning and deep learning methods to design an intelligent intrusion detection system. For the development of this smart intrusion detection system, two well-established datasets, NSL-KDD and Kyoto 2006+, were employed. Machine learning methods were implemented utilizing the classification algorithms available in the WEKA data mining tool. The results obtained from these classification algorithms were compared with the deep learning model designed within the scope of the study. Consequently, a detailed analysis of machine learning and deep learning methods on the NSL-KDD and Kyoto 2006+ datasets for an intelligent intrusion detection system was conducted, and suggestions were proposed for further research endeavors.

Keywords: Deep learning, Intrusion detection system, Kyoto 2006+, Machine learning, NSL-KDD

Öz

Bilgi güvenliği, her organizasyon ve kullanıcı için bilgilere yetkisiz erişime karşı koruma sağlamak açısından son derece önemlidir. İnternet, her gün geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bu kullanım arttıkça, güvenlik ve kötü niyetli faaliyetleri tespit etmenin önemi de artmaktadır. Bu kötü niyetli faaliyetler, siber saldırılar olarak adlandırdığımız, donanım, yazılım ve karmaşık ağ algoritmalarının gelişimiyle gün geçtikçe değişmekte ve gelişmektedir. Saldırı tespit sistemleri, verileri veya bilgiyi siber saldırılardan korumada önemli bir rol oynamaktadır. Makine öğrenimi ve derin öğrenmedeki hızlı ilerlemeler, veri madenciliğinde popüler olan bu iki yöntemin güvenlik dâhil birçok alanda kullanılmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, akıllı bir saldırı tespit sistemi tasarımı için makine öğrenimi ve derin öğrenme yöntemleri üzerinde çalışılmıştır. Akıllı saldırı tespit sistemi tasarımı için literatürde iyi bilinen NSL-KDD ve Kyoto 2006+ olmak üzere iki veri seti kullanılmıştır. Makine öğrenimi yöntemleri, WEKA veri madenciliği aracındaki sınıflandırma algoritmaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sınıflandırma algoritmalarından elde edilen sonuçlar, çalışmanın kapsamında tasarlanan derin öğrenme modeli ile karşılaştırılmıştır. Böylece, makine öğrenimi ve derin öğrenme yöntemleri, akıllı bir saldırı tespit sistemi için NSL-KDD ve Kyoto 2006+ veri setleri üzerinde detaylı bir şekilde analiz edilmiş ve ileri çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Derin öğrenme, Saldırı tespit sistemi, Kyoto 2006+, Makine öğrenmesi, NSL-KDD

1. Introduction

Nowadays, ensuring a high level of security in information and communications technology (ICT) systems and networks is crucial. This ensures that users and organizations can communicate in a safe and trustworthy environment. ICT systems and networks are continually susceptible to various security vulnerabilities, connection attempts, penetration attacks, and other similar intrusions by unauthorized and malicious users (Gurung et al. 2019). Any breach or intrusion in the security of ICT systems and networks poses a critical problem, as these systems process a variety of sensitive user data. Internal and external hacker attacks, which often advance in

obscurity to evade detection, can be executed manually or through computer-based methods against ICT systems and networks (Vinayakumar et al. 2019). Day by day, cyberattacks are continually evolving alongside advancements in hardware, software, and network topologies featuring extremely complex algorithms.

Intrusion Detection Systems (IDS) are essential for identifying and stopping constantly changing and advancing hostile attacks. An IDS is a security tool that analyzes network traffic to analyze the system for detecting suspicious activity and notifying the system or network administrator (Vasilomanolakis et al. 2015). IDS

is divided into two classes: Host-Based Intrusion Detection System (HIDS) and Network-Based Intrusion Detection System (NIDS). HIDS monitors the host computer for suspicious behaviors, including altering or removing system files, executing unauthorized system calls, or making undesirable configuration adjustments, and notifies the user accordingly (Vinayakumar et al. 2019). HIDS uses log file data, including sensor logs, system logs, software logs, file systems, disk assets, user account information, and other pertinent data for each system. NIDS is typically positioned at network points like gateways, switches, and routers to identify attacks and potential threats within network traffic (Puzis et al. 2008).

Network traffic analysis and attack detection are primarily carried out through two methods: misuse detection and anomaly detection. Misuse detection relies on predefined signatures and attack models to identify attacks. Information indicating that each pattern represents a specific type of attack is stored in the signature database, which is regularly updated with newly discovered attack types. During attack detection, the system searches for patterns similar to known attack patterns in the signature database (Kim et al. 2014). As a result, while this method excels at accurately detecting known attacks, identifying new attacks proves challenging. Anomaly detection, on the other hand, relies on heuristic mechanisms to identify unknown malicious activities. These mechanisms learn the normal behavior and properties of the network to generate a learning model. Any traffic flow that significantly deviates from the learning model is considered an intrusion or attack (Qassim et al. 2016). While such an intrusion detection system can identify new and unknown attacks, it often comes with a high false positive rate due to the challenge of distinguishing between normal and abnormal network behavior. The classification of IDS by deployment and detection techniques is presented in Figure 1 (Ahmad et al. 2021).

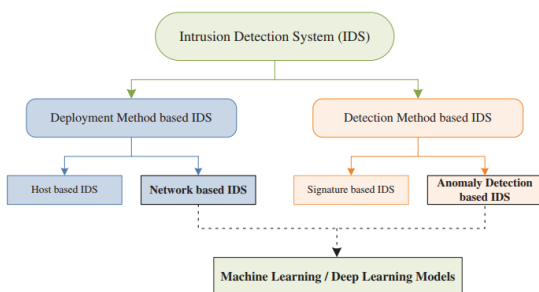


Figure 1. The classification of IDS

This article's primary contribution is to assess the impact of data preprocessing techniques on the effectiveness of IDS and to compare the success of the proposed deep

learning (DL) model with existing machine learning (ML) algorithms.

2. Related Works

This section provides a summary of studies on the ML and DL approaches used in the development of NIDS and HIDS. As sub-branches of artificial intelligence (AI), ML and DL are effective methods utilized in the development of IDS by learning from big data (Prasad and Rohokale 2020). In recent years, these techniques have gained significant popularity in the field of network security, particularly with the advent of powerful graphics processing units. DL-based techniques, characterized by deep structures, have proven to be more effective in learning complex information from raw data compared to ML-based techniques (Dong and Wang 2016). Diro and Chilamkurti (2018) used DL as a novel intrusion detection technique with promising outcomes for attacks on IoT devices. According to the authors, the addition of various protocols resulted in the emergence of thousands of zero-day attacks, many of which were minor variants of previously known cyberattacks. This situation highlighted the difficulty even traditional ML systems face in detecting these minor attacks over time (Diro and Chilamkurti 2018). Khraisat et al. (2018) examined various data mining techniques that may reduce the number of false negatives and false positives in anomaly intrusion detection systems. The study used the NSL_KDD dataset and found that the intrusion detection system created with the C5 decision tree classifier worked very well and had few false alarms (Khraisat et al. 2018). Shone et al. (2018) presented a novel DL technique for intrusion detection. The authors proposed a nonsymmetric deep auto-encoder for unsupervised feature learning and stacked it with the random forest algorithm classifier. The proposed model was implemented on a TensorFlow-enabled graphics processing unit and evaluated using the KDD Cup '99 and NSL-KDD cyberattack datasets (Shone, Ngoc et al. 2018). Duan et al. (2019) proposed an IDS based on the improved artificial bee colony with elite-guided search equations. The authors employed an enhanced artificial bee colony algorithm to optimize the initial weights of the neural network, preventing the model from converging to a local optimum and enhancing training speed. The developed model demonstrated strong classification capabilities, achieving a high detection rate for attacks (Duan et al. 2019). In a study by Sahu and Mehtre (2015), a multi-class classification model was presented using the J48 Decision Tree algorithm on the Kyoto 2006+ dataset. They demonstrated that their proposed model achieved an accuracy of 97.2% (Sahu and

Mehre (2015). Swathi and Rao (2019) compared various Partial Distance Search-based (PDS) k nearest neighbor classifiers on the Kyoto 2006+ dataset for attack detection. The experimental studies indicated no significant difference between the classifiers (Swathi and Rao 2019). Park et al. (2018) analyzed the performance of Random Forest on various datasets derived from the Kyoto 2006+ dataset for attack detection. Chitrakar and Huang (2014) proposed a Candidate Support Vector based on Incremental SVM (CSV-ISVM) algorithm on the Kyoto 2006+ dataset for attack detection and analyzed the results. Kasongo (2023) proposed XGBoost long short-term memory (XGBoost-LSTM) and XGBoost Simple Recurrent Neural Networks (XGBoost-Simple-RNN) algorithms based on neural network algorithm for NSL-KDD and the UNSW-NB15 benchmark datasets. The obtained results have been compared with different types of Recurrent Neural Networks, as a result, the XGBoost-LSTM algorithm obtained the best result in the NSL-KDD on the other hand XGBoost-Simple-RNN algorithm achieved competitive results in UNSW-NB15 benchmark dataset (Kasongo 2023). Du et al. (2023) proposed a network intrusion detection classification model based on a convolutional neural network and long short-term memory algorithms (NIDS-CNNLSTM). The proposed NIDS-CNNLSTM applied n KDD CUP99, NSL_KDD, and UNSW_NB15 benchmark datasets, the

outcomes of the proposed NIDS-CNNLSTM show a high detection rate and classification accuracy and a low false rate (Du et al. 2023). Zakariah et al. (2023) proposed a novel intrusion detection system based on an artificial neural network (IDS-ANN), the proposed IDS has been tested on the NSL_KDD dataset. The results of the proposed IDS have been compared with ML classifiers like k-nearest neighbors, DL, Support Vector Machine, Long Short-Term Memory, and Deep Neural Network. The performance of the proposed IDS consistently outperformed each of these ML classifiers in all evaluations (Zakariah et al. 2023). Bakro et al. (2024) present an improved cloud IDS based on the synthetic minority over-sampling technique (SMOTE), information gain (IG), chi-square (CS), particle swarm optimization (PSO), and random forest (RF). In the proposed IDS, SMOTE has been utilized to address the imbalanced data issue, IG, CS, and PSO have been used for feature selection, and finally the RF is utilized for detecting and classifying types of attacks. The proposed IDS has been verified by the UNSW-NB15 and Kyoto benchmark datasets, as a result, the proposed IDS significantly outperforms other IDSs proposed in the related work according to evaluation metrics (Bakro et al. 2024). The list of related works are shown in Table 1.

Table 1. List of related works

Reference	Algorithm	Dataset	Evaluation Metrics			Classification Type	
			TPR	FPR	AUC	Binary	Multi Class
Chitrakar and Huang (2014)	Candidate Support Vector based Incremental SVM	Kyoto 2006+	N/A	N/A	N/A	+	N/A
Sahu and Mehre (2015)	J48 Decision Tree	Kyoto 2006+	97.20%	47.00%	97.2%	N/A	Normal Attack Unknown Attack
Park et al. (2018)	Random Forest	Kyoto 2006+	N/A	N/A	99%	N/A	Normal Attack Unknown Attack
Shone et al. (2018)	Non-symmetric Deep Auto-Encoder + Random Forest	NSL-KDD	97.73%	20.62%	N/A	N/A	Normal Dos R2L U2R Probe
			94.58%	1.07%	N/A		
			3.82%	3.45%	N/A		
			2.70%	50.00%	N/A		
Duan et al. (2019)	Artificial bee colony + BP neural networks	NSL-KDD	97.23%	N/A	98.12%	+	N/A
Swathi and Rao (2019)	Partial Distance Search-based (PDS) K-NN	Kyoto 2006+	N/A	N/A	99.28%	N/A	Normal Attack Unknown Attack
			N/A	4.7%	97.4%		
			N/A	3.2%	99.7%		
Rama Devi and Abualkibash (2019)	Stochastic Gradient Descent	NSL-KDD	N/A	4.8%	97.4%	+	N/A
			N/A	2.1%	89.5%		
			N/A	4.5%	89.3%		
			N/A	3.9%	88.9%		
			N/A	3.9%	88.9%		

Table 1. (continued) List of related works

Reference	Algorithm	Dataset	Evaluation Metrics			Classification Type	
			TPR	FPR	AUC	Binary	Multi Class
Su et al. (2020)	Deep Learning	NSL-KDD	98.45%	16.52%	90.13%	+	N/A
			97.5%	25.7%	N/A		Normal
			87.55%	1.52%	N/A		Dos
			44.25%	0.91%	N/A	N/A	R2L
			20.95%	0.09%	N/A		U2R
Choudhary and Kesswani (2020)	Deep Learning	NSL-KDD	85.76%	1.15%	N/A		Probe
			89.14%	0.91%	96.33%	+	N/A
							Normal
Kasongo (2023)	XGBoost-LSTM	NSL-KDD					Dos
			N/A	N/A	99.49%	N/A	R2L
							U2R
Du et al. (2023)	NIDS-CNNLSTM	NSL-KDD					Probe
			N/A	0.29%	99.9%	+	Normal
Zakariah et al. (2023)	IDS- ANN ANN	NSL-KDD	N/A	N/A	97.5%	+	Abnormal
Bakro et al. (2024)	Modified RF	Kyoto 2006+	99.25%	0.008	99.25%	N/A	Normal
							Abnormal

TPR: True Positive Rate, FPR: False Positive Rate, AUC: Accuracy

3. Materials and Methods

3.1. Datasets

3.1.1. NSL-KDD Dataset

The KDD Cup 99 dataset, prepared by Stolfo et al. (2000), is the best known and most widely used dataset in the evaluation of anomaly detection methods in computer networks. The KDD Cup 99 dataset was created in the DARPA'98 IDS assessment program. The dataset contains 41 features in which each record is labeled as normal or attack and redundant records that complicate the classification task for ML algorithms (Revathi and Malathi 2013, Tavallaee et al. 2009). These undesirable features of the KDD Cup 99 dataset have been found by researchers to affect the detection accuracy of many IDSs, and the NSL-KDD dataset was derived to overcome these disadvantages (Tavallaee et al. 2009). The NSL-KDD dataset, which is the revised and cleaned-up version of KDD CUP 99 dataset has certain advantages. These are (Tavallaee et al. 2009, Datti and Verma 2010);

- The training set does not have duplicate entries, which aids in the learning process for classifiers.
- The test set is free of any duplicate records.
- There is an inverse relationship between the proportion of records in the original KDD dataset and the number of records selected from each difficulty level group.
- The quantity of records in both the training and test sets is adequate.

Table 2 lists attack types of NSL-KDD datasets (Dhanabal, and Shantharajah 2015).

Table 2. Attack types of NSL-KDD dataset

Category of attack	Attack Name	Total
DoS	apache2, back, land, neptune, mailbomb, pod, processtable, smurf, teardrop, upstorm, worm	11
Probe	ipsweep, mscan, nmap, portsweep, saint, satan	6
R2L	ftp_write, guess_passwd, httpunnel, imap, multihop, named, phf, sendmail, snmpgetattack, spy, snmpguess, xclock, warezclient, warezmaster, xsnoop	15
U2R	buffer_overflow, loadmodule, perl, ps, rootkit, sqlattack, xterm	7

The detailed analysis of the NSL-KDD dataset shows the number of records in four kinds of attacks and normal traffic for training and testing is shown in Table 3.

Table 3. Number of records in NSL-KDD dataset

NSL-KDD	Number of Records					Total
	Dos	Probe	R2L	U2R	Normal	
KDD Train+	45927	11656	995	52	67343	125973
KDD Test+	7460	2421	2885	67	9711	22544
Total	53387	14077	3880	119	77054	148517

3.1.2. Kyoto 2006+ Dataset

Kyoto 2006+ is a public dataset that consists of three years of actual traffic data from November 2006 to August 2009. The dataset has 24 features, with 14 of them being extracted from the KDD CUP'99 dataset. Ten additional elements have been included to enhance the analysis of Network-based Intrusion Detection Systems (NIDSs).

Honeypots were used to generate the Kyoto 2006+ dataset, which informs IDS researchers on the latest cyberattack trends and internet situations (Song et al. 2011). In this study, while using the Kyoto 2006+ dataset, Source_IP_Address, Source_Port_Number, Destination_IP_Address, Destination_Port_Number and Start_Time properties have been removed. Kyoto 2006+ dataset doesn't provide the attack type information. The class attribute of the dataset indicates whether the session is attack or not attack. To ensure data diversity, three different days were selected from January and May 2015, and the used dataset was created by combining them. Table 4 demonstrates the properties of the class types of the Kyoto 2006+ dataset.

Table 4. The class types of the Kyoto 2006+ dataset

Kyoto 2006+	Number of Records		
	Normal Session	Known Attack	Unknown Attack
Original Dataset	50,033,015	43,043,225	425,719
The Used Dataset	83,033	1,934,163	72

3.2. Feature Selection

Feature selection is the technique of selecting a subset of features from the original features. The general purpose of feature selection is to get rid of irrelevant, redundant features in the dataset in order to build robust learning models. Feature selection preserves important features, thus making the learning algorithm run faster (Kabir et al. 2010, Ladha and Deepa 2011). Also, feature selection helps visualize and understand data, reduces training times, and requires less storage (Guyon and Elisseeff 2003). The advantages of feature selection are (Ladha and Deepa 2011):

- Reduces the size of the feature set and increases the speed of the ML classification algorithm.
- Improves data quality by eliminating irrelevant and noisy data.
- Simplifies the data collection process and reduces the amount of memory needed for data storage.
- Increases the success of the classification model.

Feature selection methods can be generally evaluated in three categories. These are filter methods, wrapper methods, and hybrid methods. In filter methods, feature selection is done with functions based on statistical criteria such as distance, dependency, knowledge, and consistency measurements before any learning is studied (Budak 2018). In wrapper methods, there must be a predetermined learning model for feature selection. This method has a higher computational cost than the filter method (Guan, Liu et al. 2004). Forward selection, backward selection, and stepwise selection are examples

of these methods. Hybrid methods combine filter methods and wrapper methods. Decision trees and support vector machines are examples of hybrid methods (Budak 2018). In this study, wrapper methods were used as feature selection methods.

3.2.1. Wrapper Methods

Wrapper methods use a specific learning algorithm to generate a subset of features that get better solutions. Wrapper methods generally outperform filter methods in terms of prediction accuracy. However, wrapper methods are difficult to implement in high-dimensional datasets because the learning algorithms are computationally expensive (Zhu et al. 2007, El Aboudi and Benhlima 2016).

3.2.1.1. Sequential Feature Selection

The Sequential Feature Selection (SFS) is a feature selection method that initially starts with an empty set and then adds the feature that provides the best classification accuracy to the empty set. The second step involves adding the remaining features to the existing subset and evaluating the new feature subset. These steps persist until we incorporate the remaining features into the feature set and the accuracy of the classification remains unchanged. This creates a subset of the features (Whitney 1971, El Aboudi and Benhlima 2016, Yan et al. 2018). The weakness of this method is that a selected feature cannot be removed from the cluster in later steps (El Aboudi and Benhlima 2016).

3.2.1.2. Sequential Backward Selection (SBS)

The Sequential Backward Selection (SBS) method, presented by Marill and Green (1963) (Pudil et al. 1994), works in the opposite way to the SFS method. This method starts with a set containing all the properties. The method then eliminates the feature that enhances classification accuracy by subtracting it from the feature set. These steps persist until the removal of any feature in the set fails to increase the classification accuracy. This creates a subset of the features. Similar to SFS, SBS is not guaranteed to find the optimal subset of features, but it provides rapid convergence to a solution (Marill and Green 1963, El Aboudi and Benhlima 2016).

3.3. Classification Algorithms

3.3.1. Artificial Neural Network

Artificial neural networks (ANN) are a type of supervised ML model that mimics the neural processes of the human brain. The system consists of neurons, which are processing units, and their interconnections (Krose and Smagt 1996). The threshold logic unit presented by

Warren McCulloch and Walter Pitts in 1943 and the Perceptron designed by Frank Rosenblatt in 1957 can be considered the basis of ANNs (Rojas 2013). The net input of the cell is calculated by linearly combining the inputs as a result of multiplying the n inputs applied as inputs to the artificial neuron with the relevant weight value. Then, the calculated input value is subjected to an activation function, and the output of the cell is calculated.

Layers of artificial neurons combine to form artificial neural networks. They usually consist of an input layer, one or more hidden layers, and an output layer which are called multilayer neural networks. Multi-layer neural networks are the most commonly used neural network architectures due to their simplicity. A fully connected neural network occurs when each neuron transmits all the values it generates to the subsequent neuron.

3.3.2. K-Nearest Neighbor

The K-Nearest Neighbor (K-NN) algorithm is one of the simplest supervised ML algorithms that predicts the class of the new sample based on feature similarity using all samples in the training set (Ahmad et al. 2021). This algorithm calculates the distance between the newly arrived sample and each sample in the training set and then estimates the newly arrived sample's class based on the number of classes with the smallest distance. Euclidean, Manhattan, and Minkowski distance equations in K-NN are equations used to calculate distances between two samples (Khan et al. 2002). In the K-NN algorithm, the k parameter is one of the factors affecting the model's performance. If the value of k is too small, the model may overlearn. A large k value could lead to the misclassification of the new sample (Zhang et al. 2019).

3.3.3. Decision Tree

Decision Tree (DTree) is one of the basic supervised ML algorithms used for both classification and regression, taking the rules from the class-labeled training sets (Gorunescu 2011, Chary and Rama 2017). In DTree, a pattern consists of nodes, branches, and leaves. Every node symbolizes a feature. The branch symbolizes a decision or regulation. Every leaf symbolizes a class label (Chary and Rama 2017, Sahani et al. 2018). There are different decision trees for the classification process, such as CART, C4.5, and ID3. In this study, C4.5 decision tree classifier is used. C4.5 is an entropy-based classifier that measures the uncertainty of the dataset. C4.5 uses entropy to calculate the information gain. The information gain determines the degree and importance of the attributes for generating a rule by constructing the tree structure (Gorunescu 2011). After calculating the

information gain of all attributes in the dataset, the attribute with the largest information gain value is placed at the root of the tree. The remaining attributes are placed on the branches from root to tip.

3.3.4. Naïve Bayes

The Naive Bayes (NB) classification method is a probabilistic classifier based on Bayes' theorem. Bayesian classifiers determine the most likely class for a particular occurrence based on its feature vector. The NB classifier, $P(C_i | X)$ determines the probability that the X instance belongs to the class C_i . The sample to be classified is assigned to the class with the highest probability. The NB classifier makes learning easier by presuming that features are unrelated to the classes that are provided. Even though this assumption of independence is frequently faulty, NB frequently outperforms more sophisticated classifiers in real-world scenarios. The NB method can run faster than other classifiers and may provide higher classification accuracy when applied to large datasets (Rish 2001, Gorunescu 2011).

3.3.5. Decision Table

The Decision Table (DTable) is a learning algorithm based on schema-specific feature selection. This selection process involves identifying the optimal subset of features by evaluating the performance of learning schemas using different feature subsets. Decision tables, a type of classifier with schema-specific attribute selection, are increasingly employed across various fields (Witten and Frank 2002, Witlox et al. 2009). A decision table comprises two main components: the schema and the body. The schema represents a pre-selected set of attributes that define the data, while the body is a table of labeled data items. In this table, the attributes specified by the schema constitute the rows, and the decisions form the columns. When presented with an unlabeled sample, a decision table classifier seeks matches in the decision table using only the features in the schema. If the instance is not located, the decision table's majority class is returned. The most common class among all matching instances will be returned if there is no other outcome (Hodge et al. 2006).

3.3.6. Deep Learning

DL is one of the most popular ML techniques today. DL is a ML algorithm inspired by the human brain that mimics how neurons receive and process information through interaction. DL is defined as the use of interconnected deep networks with multiple layers to produce an output. The layers use the results from the previous stage as input

and transfer them to the next layer so that they can produce an output. Similar to the structure and depth of the human brain, DL methods learn from the low-level characteristic to the high-level concept. DL is a subset of ML activities that includes many hidden layers with deep web features. DL models are more efficient than ML approaches due to their intricate architecture and capacity to autonomously extract significant information from the dataset to provide an output (Dong and Wang 2016, Wei et al. 2018, Ahmad et al. 2021). In DL, the number of hidden layers is greater than in typical neural networks, allowing for the creation of more complicated and nonlinear interactions. Due to its good performance, DL is used in many fields in the literature, such as biomedicine, computer vision, manufacturing, agriculture, image processing, and medicine (Mohsen et al. 2018). There are many reasons behind the frequent use of DL methods today. The main ones are:

- The increase in the amount of data: The widespread use of the internet has led to the production and storage of large amounts of data in digital media. DL methods enabled the realization of this big data use.
- GPUs and increased processing power: Powerful and efficient parallel calculations can be made using the GPU (Graphics Processing Unit). GPUs are used to train DL algorithms faster on large datasets.
- Increasing depth: With the increase in processing power, DL methods can be used in practice.

Solving problems with DL is equivalent to designing the multi-layer network structure in the best and most appropriate way. While designing ML models that learn with input data, there are some parameters that designers need to decide for the algorithms and techniques to be used in the model. Likewise, in DL models, the designer decides on the dropout value, the number of layers, and the number of neurons. Typically, these parameters are not exact initially but change based on the specific situation and dataset. Hyper-parameters are parameters that vary based on the specific problem and dataset. The hyper-parameters that determine the performance of the DL that need to be adjusted in DL training are as follows (Sarker 2021):

- Dataset Size: The size and variety of the dataset are one of the most important factors in DL algorithms. The larger and more diverse the dataset, the higher the learning rate and time spent learning.
- Mini Batch Size: With the large data size in DL applications, processing all data at the same time consumes time and memory. Because in each iteration of

the learning, gradient descent is calculated on the network with the backpropagation process, and the weight values are updated. The larger the number of data, the longer this process will take. For this reason, the data is processed in parts. These pieces are called mini-batches.

- Learning Rate and Momentum Coefficient: The updating of parameters in DL algorithms is done during the backpropagation process. During backpropagation, the difference is calculated by computing backward derivatives using the chain rule. This difference is then scaled by the learning rate parameter and used to update the weight values. The learning rate in this process can be a constant, incremental, momentum-dependent, or adaptively learned value.
- Optimization Applications: To determine the best value in nonlinear issues, optimization techniques are applied. The optimization techniques adam, adamax, adagrad, adadelat, and stochastic gradient descent are commonly employed in DL applications. These algorithms differ in terms of speed and performance. The choice of these algorithms is also hyper-parameter.
- Number of Training Rounds (Epoch): During the training process, the model updates its weights using backpropagation after each batch of data is processed. Subsequently, the identical procedure is implemented for additional training datasets. The best suitable weight values are attempted to be calculated in each training step. An epoch refers to the number of training steps. Weight values are calculated incrementally in DL, resulting in a low success rate in the initial epochs which improves as weights are updated. Learning ceases after reaching a specific stage.
- Activation Function: Activation functions convert the output values to non-linear values after weight calculation in multilayer artificial neural networks. Nonlinearity, which is a feature of DL methods, is due to the nonlinearity of the activation functions and is used in solving nonlinear problems. Sigmoid, Tangent Hyperbolic, Relu and Softmax are frequently used activation functions.
- Dropout: In fully connected layer networks, dilution of nodes below a certain threshold increases the success.
- Number of Layers and Hidden Layers: The most important feature that distinguishes DL applications from other artificial neural networks is the number of layers. Layers and hidden layers create a depth, and as the depth increases, the learning rate and rate increase. The number of layers varies according to the design of the

model. The success rate in DL depends on both the number of layers and hyper-parameters.

There are many DL architectures developed in the literature until today. Examples are Convolutional Neural Networks (CNN), Deep Neural Networks (DNN), Recurrent Neural Networks (RNN), AutoEncoder (AE), and Deep Belief Network (DBN). In this study, DNN architecture was designed and used. A basic DL architecture known as DNN allows the model to learn across several levels. For ML tasks like regression and classification, DNNs work incredibly well. There are numerous hidden layers in addition to the input and output layers. Multiple hidden layers in DNNs are used to transport the input data from the input layer to the output layer. DNN is used to model complex nonlinear functions. DNNs, unlike traditional networks, contain multiple hidden layers that use specially designed mathematical operations and activation functions. Thus, the increasing number of hidden layers increases the abstraction level of the model to increase its capacity (Anuse and Vyas 2016, Dong 2018). There is a common problem in the training phase of traditional networks: overfitting. In the overfitting problem, the network learns too much of some examples in the training set. Thus, the network may not learn from other samples in the training set or samples that are not seen in the test set. Dropout has been proposed to overcome the overfitting problem. The dropout operation randomly selects some of the nodes from the network and does not use them in the training process (Srivastava, Hinton et al. 2014).

3.4. Dataset Splitting

In this study, K-fold Cross-validation method is used to split the dataset. The K-fold Cross validation technique is one of the most used approaches for model selection, model parameters, and error prediction for classifiers. Cross-validation is used to evaluate the generalization ability of models and to prevent overfitting. K-fold cross-validation involves randomly dividing the dataset into k subsets, where one subset is used as the test set and the remaining k-1 subsets are used as the training set in each iteration. These operations are repeated for the number of sub-sets by changing the test set each time. Here "fold" refers to the number of sub-sets. The performance of the model is the average of the performances of k clusters. In this method, fold selection is important. Figure 2 shows an example of 10-fold cross-validation (Zhang and Liu 2023).

3.5. Data Normalization

Data normalization is data preprocessing techniques and means converting all the variables in the data to the same range. Data normalization can improve the accuracy and efficiency of ML algorithms. Decimal Scaling, Min-Max Normalization, and Z-Score Standardization are the frequently used normalization techniques in the literature (Al Shalabi and Shaaban 2006).

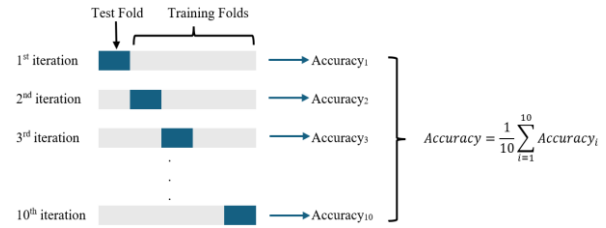


Figure 2. 10-fold cross-validation

In the study, the Min-Max normalization method is used. The Min-Max normalization is a method that provides linear conversion from a predefined range to a newly defined range (Patro and Sahu 2015). The formula of the Min-Max normalization for an attribute A is shown in Equation 1.

$$v' = \frac{v - \min_A}{\max_A - \min_A} (new_max_A - new_min_A) + new_min_A \quad (1)$$

Here, v is the value to normalize, v' is the new normalized value, \min_A is the minimum value of attribute A, \max_A is the maximum value of attribute A, new_min_A and new_max_A are the new minimum and maximum limits of attribute A to scale. The normalized features in the study are scaled to the range of 0 and 1. In the study, the features applied to the Min-Max normalization process in the NSL-KDD dataset and the Kyoto 2006+ dataset are shown in Tables 5 and 6.

Table 5. Normalized features in the NSL-KDD dataset

Feature Names
duration, src_bytes, dst_bytes, land, wrong_fragment, urgent, num_failed_logins, logged_in, dst_host_count, su_attempted, num_access_files, count, num_file_creations, num_shells, num_compromised, num_root, hot, num_outbound_cmds, dst_host_srv_count, is_host_login, is_guest_login, srv_count, dst_host_count, root_shell

Table 6. Normalized features in the Kyoto 2006+ dataset

Feature Names
source_bytes, destination_bytes, IDS_detection, count, dst_host_count, dst_host_srv_count, malware_detection, ashula_detection

3.6. Encoding

For the machines to make modelling on the datasets, the dataset must be of numerical type in a way that the machine can understand. The conversion of non-digital data into digital is called Encoding (Oğuzlar 2003). In this study, coding process was applied by starting from scratch while encoding process was being done. For example, the protocol_type property in the NSL-KDD dataset takes the values of "icmp, tcp, "udp" before encoding, and "0, 1, 2" after encoding, respectively. In this study, encoding process was applied to the properties named protocol_type, service, flag, and class in the NSL-KDD dataset. In the Kyoto 2006+ dataset, the coding process has been applied to the features named protocol_type, service, and flag.

3.7. Evaluation Criteria

The following performance evaluation criteria were used to evaluate the performance of the DL model and ML methods designed in this study; accuracy, precision, recall, F-measure, and error rate. These metrics are extracted from the two-dimensional confusion matrix, which provides information about the Actual and Predicted class (Ahmad et al. 2021) shown in Table 7.

Table 7. Confusion matrix

		Predicted Class	
		Attack	Normal
Actual Class	Attack	True Positive	False Negative
	Normal	False Positive	True Negative

In Table 7, True Positive (TP) values are attack samples that are correctly classified by the classifier. True Negative (TN) values are normal samples that are correctly classified by the classifier. False Positive (FP) values are normal samples that are misclassified by the classifier. False Negative (FN) values are attack samples that are misclassified by the classifier. Using all these values, the performance evaluation metrics used in the study are calculated as (2), (3), (4) and (5):

$$Accuracy = \frac{TP+TN}{TP+FP+TN+FN} \tag{2}$$

$$Precision = \frac{TP}{TP+FP} \tag{3}$$

$$Recall = \frac{TP}{TP+FN} \tag{4}$$

$$F - Measure = 2 \left(\frac{Precision \times Recall}{Precision + Recall} \right) \tag{5}$$

Here, accuracy is the ratio of correctly predicted samples to all samples. This value represents model prediction accuracy. Precision shows how well the model predicts

attack patterns. Recall is the proportion of accurately classified attack instances to all real attack cases. The F-Measure is calculated as the harmonic mean of Precision and Recall. This value measures the accuracy of a system, taking into account both the precision and recall of the system (Ahmad 2021).

3.8. WEKA

WEKA was developed in 1997 at the University of Waikato for data mining and ML tasks. WEKA got its name from the initials of the words Waikato Environment for Knowledge Analysis. WEKA is a set of ML and data mining algorithms. WEKA has a GUI interface and is programmed in JAVA. The file format or extension used to store data in WEKA is ARFF. WEKA has tools for visualization. Besides, it has the ability to expand and include new algorithms (Meena and Choudhary 2017). In this study, ML algorithms were tested on WEKA.

4. Experimental Results

In this study, the datasets were tested with the frequently used machine learning algorithms for classification processes in the literature on the WEKA program after applying the data preprocessing steps. The designed DL approach is given in Figure 3. In Table 8, the parameters of DL and the algorithms used are given.

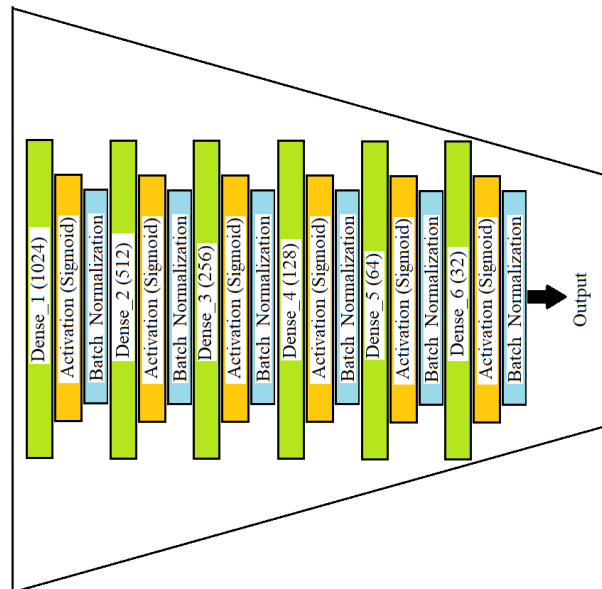


Figure 3. Deep learning model structure

Table 8. Parameters of the algorithms used

Algorithm	Parameters
ANN	batch size=128, epoch=1000
K-NN	K=5, batch size=128
DTree	batch size=128
DTable	batch size=128
DL	batch size = 128, iteration = 1000

Table 9. Results for the original NSL-KDD and preprocessed NSL-KDD datasets

Method	Original NSL-KDD Dataset				Preprocessed NSL-KDD Dataset			
	Accuracy	Precision	Recall	F-measure	Accuracy	Precision	Recall	F-measure
ANN	0,976	0,977	0,977	0,977	0,988	0,988	0,988	0,988
K-NN	0,991	0,991	0,991	0,991	0,990	0,990	0,990	0,990
DTree	0,995	0,996	0,996	0,996	0,992	0,993	0,993	0,993
NB	0,872	0,875	0,873	0,872	0,864	0,865	0,865	0,865
DTable	0,987	0,987	0,987	0,987	0,975	0,975	0,975	0,975
DL	0,994	0,994	0,994	0,994	0,993	0,993	0,993	0,993

4.1. Results in the NSL-KDD Dataset

The NSL-KDD dataset was analyzed as four separate sets as original, preprocessed, SFS feature selection applied (NSL-KDD-SFS) and SBS) feature selection applied (NSL-KDD-SBS). The results of four separate sets are given in Table 9. When the original NLS-KDD results are analyzed, The DTree outperforms others, achieving a remarkable accuracy of 99.5% and precision, recall, and F-measure all at 99.6%. On the other hand, the DL model displays high performance across the board, with an accuracy of 99.4% and precision, recall, and F-measure all at 99.4%. According to the results of preprocessed NSL-KDD;

ANN, K-NN, and DL models achieve exceptionally high accuracy of 98.8%, 99.0%, and 99.3%, respectively. Precision, recall, and F-measure values are consistently strong for all models, with DTree leading with 99.3% across these metrics. NB, while having a lower accuracy of 86.4%, maintains a balanced precision and recall around 86.5%. The DTable model also performs well, with an accuracy of 97.5%. Overall, these results underscore the effectiveness of the models in capturing patterns within the data, and the choice among them should consider specific task requirements and trade-offs between precision and recall.

Table 10. Results for the NSL-KDD-SFS and NSL-KDD-SBS datasets

Method	NSL-KDD-SFS Dataset				NSL-KDD-SBS Dataset			
	Accuracy	Precision	Recall	F-measure	Accuracy	Precision	Recall	F-measure
ANN	0.987	0.988	0.988	0.988	0.988	0.988	0.988	0.988
K-NN	0.990	0.990	0.990	0.990	0.989	0.990	0.990	0.990
DTree	0.992	0.993	0.993	0.993	0.992	0.993	0.993	0.993
NB	0.864	0.865	0.865	0.864	0.857	0.858	0.857	0.857
DTable	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975
DL	0.991	0.991	0.991	0.991	0.991	0.991	0.991	0.991

After SFS feature selection is made on the NSL-KDD dataset; ANN, K-NN, DTree, NB, DTable, and DL models all exhibit commendable performance. ANN, K-NN, and DL showcase consistently high accuracy of 98.7%, 99.0%, and 99.1%, respectively, along with matching precision, recall, and F-measure values around 98.8%, 99.0%, and 99.1%. DTree performs exceptionally well with an accuracy of 99.2% and precision, recall, and F-measure all at 99.3%. NB trails behind with an accuracy of 86.4%, while DTable maintains a solid accuracy of 97.5%.

According to the results of NSL-KDD-SBS DTree, K-NN, and DL models consistently achieve accuracy levels above 99%, showcasing their exceptional predictive capabilities. Naive Bayes lags slightly behind with an accuracy of 85.7%, suggesting it may not perform as well on this task.

However, all models, including Naive Bayes, maintain balanced precision, recall, and F-measure values.

4.2. Results in the Kyoto 2006+ Dataset

The Kyoto 2006+ dataset was analyzed as three separate sets: original, preprocessed, and SBS feature selection applied. Since all features were selected during feature selection using the SFS method, no experimental study was conducted with the Kyoto 2006+ SFS dataset. The results are given in the table below. When the original Kyoto2006+ results are examined ANN and K-NN achieve high accuracy levels of 97.7% and 98.6%, respectively, with balanced precision, recall, and F-measure values around 97.5-98.6%. Decision Tree excels with an accuracy of 99.5% and near-perfect precision, recall, and F-measure scores at 99.6%. Naive Bayes, while displaying a

lower accuracy of 69.3%, exhibits remarkably high precision at 95.1%, although with a lower recall and F-measure. Decision Table performs well with an accuracy of 98.9% and consistent precision, recall, and F-measure

values. Deep Learning stands out with an impressive accuracy of 99.5% and balanced precision, recall, and F-measure scores at 99.5%.

Table 11. Results for the Kyoto 2006+ original and preprocessed dataset

Method	Kyoto 2006+ Dataset				Kyoto 2006+ Preprocessed Dataset			
	Accuracy	Precision	Recall	F-measure	Accuracy	Precision	Recall	F-measure
ANN	0.977	0.975	0.977	0.975	0.975	-	0.975	-
K-NN	0.986	0.985	0.986	0.986	0.986	0.985	0.986	0.986
DTree	0.995	0.996	0.996	0.996	0.990	0.990	0.991	0.990
NB	0.693	0.951	0.694	0.786	0.695	0.947	0.695	0.787
DTable	0.989	0.989	0.989	0.989	0.979	0.978	0.980	0.978
DL	0.995	0.995	0.995	0.995	0.991	0.991	0.991	0.991

According to the preprocessed Kyoto2006+ results ANN achieves an accuracy of 97.5% with recall at 97.5%, suggesting that it captures a high proportion of actual positive instances. However, precision and F-measure values are not provided. K-NN demonstrates solid performance with accuracy, precision, recall, and F-measure all at 98.6%. Decision Tree also performs well with an accuracy of 99.0% and balanced precision, recall, and F-measure values at 99.0-99.1%. Naive Bayes shows a lower accuracy of 69.5% but maintains a high precision of 94.7%, suggesting it correctly identifies a substantial portion of positive instances. Decision Table achieves an accuracy of 97.9% with balanced precision, recall, and F-measure values around 97.8-98.0%. Deep Learning stands out with an accuracy of 99.1% and balanced precision, recall, and F-measure scores at 99.1%

Table 12. Results for the Kyoto 2006+ SBS datasets

Method	Kyoto 2006+ SBS			
	Accuracy	Precision	Recall	F-measure
ANN	0.884	0.885	0.884	0.884
K-NN	0.879	0.883	0.880	0.880
DTree	0.912	0.913	0.912	0.912
NB	0.824	0.823	0.824	0.823
DTable	0.833	0.836	0.833	0.830
DL	0.990	0.990	0.990	0.990

After the SBS feature selection is made on Kyoto 2006+ dataset; ANN achieves an accuracy of 88.4%, precision of 88.5%, recall of 88.4%, and an F-measure of 88.4%. K-NN closely follows with an accuracy of 87.9%, precision of 88.3%, recall of 88.0%, and an F-measure of 88.0%. Decision Tree performs slightly better with an accuracy of 91.2%, precision of 91.3%, recall of 91.2%, and an F-measure of 91.2%. Naive Bayes lags with an accuracy of 82.4%, precision of 82.3%, recall of 82.4%, and an F-measure of 82.3%. Decision Table exhibits an accuracy of 83.3%, precision of 83.6%, recall of 83.3%, and an F-measure of 83.0%. Finally, Deep Learning stands out with

exceptional performance, achieving an accuracy, precision, recall, and F-measure of 99.0%.

4.3. Discussion of Experimental Results

When all experimental studies are taken into account, it can be seen that classification accuracy generally decreases, especially after data preprocessing and feature selection processes. Moreover, it seems that the success of all machine learning algorithms except the K-NN algorithm decreases after the normalization process because, in the K-NN algorithm, each feature is expected to have the same impact on the classification process. In addition, the high number of features provides flexibility to machine learning models. It has been observed that selecting some features for these datasets deprives the model of the unique information contained in that feature, information that could be a critical determinant of the outcome. As a result of the classification model being deprived of some features required for prediction, it was analyzed that the data was insufficient for high success and thus the classification accuracy was determined to decrease. According to the results, it has been observed that the DL model gives better results on the original dataset for both NSL-KDD and Kyoto 2006+ datasets. Thus, it was learned that the DL model is more successful with more data.

Moreover, as an intrusion detection system, the best results of the proposed intrusion detection system on NSL-KDD and Kyoto datasets are compared with the previous studies. When compared with the proposed DL model and the study conducted by Kasongo in 2023, it is seen that they achieve 99.5% and 99.49% success, respectively, for the NSL-KDD dataset. In addition, when the proposed DL model is compared with the study conducted by Bakro in 2024, it is seen that they achieve 99.5% and 99.25% success, respectively, for the Kyoto

2006+ dataset. As a result, the proposed DL model is successful for both datasets.

5. Conclusions

In this study, a machine learning-based approach has been studied in the development of intelligent intrusion detection systems. Within the scope of the study, NSLKDD and Kyoto 2006+ datasets, which are frequently used in the literature, were used. The datasets were given to the ANN, K-NN, DTree, NB, DTable, and DL classification algorithms used in the study, first in their original form and then with discretization, feature selection, data reduction, and normalization preprocessing techniques, and experiments were carried out by cross-correcting. As a result of the experimental studies, it was observed that the DL model developed within the scope of the study and the DTree algorithm were both successful. It was observed that the ANN, KNN, and DTable algorithms used in the study obtained similar results and the NB algorithm showed the worst performance.

Another important analysis obtained from the study is that, for intrusion detection datasets, the DL model achieves more successful results with the original datasets, that is, with more data, but its success decreases especially as a result of the data preprocessing operations.

To improve the performance of the developed model in future studies, it is recommended to use it as a hybrid and test the resulting model on the real system.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author 1: Investigation, Methodology, Experimental study, Writing

Author 2: Investigation, Methodology, Experimental study, Writing

Author 3: Investigation, Methodology, Experimental study, Writing

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 paper.

Acknowledgement

This research was supported by Necmettin Erbakan University Scientific Research Projects Coordination (Project No: 201219009)

6. References

Ahmad, Z., Shahid Khan, A., Wai Shiang, C., Abdullah, J. and Ahmad, F., 2021. Network intrusion detection system: A systematic study of machine learning and

deep learning approaches. *Transactions on Emerging Telecommunications Technologies*, **32(1)**, e4150
<https://doi.org/10.1002/ett.4150>

Al Shalabi, L., and Shaaban, Z., 2006. Normalization as a preprocessing engine for data mining and the approach of preference matrix. In *2006 International conference on dependability of computer systems*, 207-214.
<https://doi.org/10.1109/DEPCOS-RELCOMEX.2006.38>

Anuse, A. and Vyas, V., 2016. A novel training algorithm for convolutional neural network. *Complex & Intelligent Systems*, **2(3)**, 221-234.
<https://doi.org/10.1007/s40747-016-0024-6>

Bakro, M., Kumar, R. R., Husain, M., Ashraf, Z., Ali, A., Yaqoob, S. I., ... and Parveen, N., 2024. Building a Cloud-IDS by Hybrid Bio-Inspired Feature Selection Algorithms Along With Random Forest Model. *IEEE Access*, **12**, 8846 - 8874.
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3353055>

Budak, H., 2018. Özellik seçim yöntemleri ve yeni bir yaklaşım. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **22**, 21-31.

Chary, S. N. and Rama, B., 2017. A survey on comparative analysis of decision tree algorithms in data mining. *International Journal of Advanced Scientific Technologies, Engineering and Management Sciences*, **3(1)**, 91-95.

Chitrakar, R. and Huang, C., 2014. Selection of candidate support vectors in incremental SVM for network intrusion detection. *Computers & Security*, **45**, 231-241.
<https://doi.org/10.1016/j.cose.2014.06.006>

Datti, R. and Verma, B., 2010. Feature reduction for intrusion detection using linear discriminant analysis. *International Journal on Engineering Science and Technology*, **2(4)**, 1072-1078.

Dhanabal, L. and Shantharajah, S. P. (2015). A study on NSL-KDD dataset for intrusion detection system based on classification algorithms. *International Journal of Advanced Research in Computer and Communication Engineering*, **4(6)**, 446-452.

Diro, A. A. and Chilamkurti, N., 2018. Distributed attack detection scheme using deep learning approach for Internet of Things. *Future Generation Computer Systems*, **82**, 761-768.
<https://doi.org/10.1016/j.future.2017.08.043>

Dong, B. and Wang, X., 2016. Comparison deep learning method to traditional methods using for network intrusion detection. In *2016 8th IEEE international conference on communication software and networks (ICCSN)*, 581-585.

Dong, Y., 2018. An application of deep neural networks to the in-flight parameter identification for detection

- and characterization of aircraft icing. *Aerospace Science and Technology*, **77**, 34-49.
<https://doi.org/10.1016/j.ast.2018.02.026>
- Du, J., Yang, K., Hu, Y. and Jiang, L., 2023. NIDS-CNNLSTM: Network intrusion detection classification model based on deep learning. *IEEE Access*, **11**, 24808-24821.
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2023.3254915>
- Duan, L., Han, D. and Tian, Q., 2019. Design of intrusion detection system based on improved ABC_elite and BP neural networks. *Computer Science and Information Systems*, **16(3)**, 773-795.
<https://doi.org/10.2298/CSIS181001026D>
- El Aboudi, N. and Benhlima, L., 2016. Review on wrapper feature selection approaches. In *2016 international conference on engineering & MIS (ICEMIS)*, 1-5.
- Gorunescu, F., 2011. Data Mining: Concepts, models and techniques, 12, Springer Science & Business Media.
- Guan, S. U., Liu, J. and Qi, Y., 2004. An incremental approach to contribution-based feature selection. *Journal of Intelligent Systems*, **13(1)**, 15-42.
<https://doi.org/10.1515/JISYS.2004.13.1.15>
- Gurung, S., Ghose, M. K. and Subedi, A., 2019. Deep learning approach on network intrusion detection system using NSL-KDD dataset. *International Journal of Computer Network and Information Security*, **3**, 8-14.
<https://doi.org/10.5815/ijcnis.2019.03.0>
- Guyon, I. and Elisseeff, A., 2003. An introduction to variable and feature selection. *Journal of machine learning research*, **3**, 1157-1182.
- Hodge, V. J., O'Keefe, S. and Austin, J., 2006. A binary neural decision table classifier. *Neurocomputing*, **69(16)**, 1850-1859.
<https://doi.org/10.1016/j.neucom.2005.11.012>
- Kabir, M. M., Islam, M. M. and Murase, K., 2010. A new wrapper feature selection approach using neural network. *Neurocomputing*, **73(16-18)**, 3273-3283.
<https://doi.org/10.1016/j.neucom.2010.04.003>
- Kasongo, S. M., 2023. A deep learning technique for intrusion detection system using a Recurrent Neural Networks based framework. *Computer Communications*, **199**, 113-125.
<https://doi.org/10.1016/j.comcom.2022.12.010>
- Khan, M., Ding, Q. and Perrizo, W., 2002. K-nearest neighbor classification on spatial data streams using P-trees. In *Pacific-Asia Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, 517-528.
https://doi.org/10.1007/3-540-47887-6_51
- Khraisat, A., Gondal, I. and Vamplew, P., 2018. An anomaly intrusion detection system using C5 decision tree classifier. In *Trends and Applications in Knowledge Discovery and Data Mining: PAKDD 2018*.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-04503-6_14
- Kim, G., Lee, S. and Kim, S., 2014. A novel hybrid intrusion detection method integrating anomaly detection with misuse detection. *Expert Systems with Applications*, **41(4)**, 1690-1700.
<https://doi.org/10.1016/j.eswa.2013.08.066>
- Krose, B. and Smagt, P. V. D., 1996. An introduction to neural networks. *Journal of Computer Science*, **(48)**.
- Ladha, L. and Deepa, T., 2011. Feature selection methods and algorithms. *International Journal on Computer Science and Engineering*, **3(5)**, 1787-1797.
- Marill, T. and Green, D., 1963. On the effectiveness of receptors in recognition systems. *IEEE transactions on Information Theory*, **9(1)**, 11-17.
<https://doi.org/10.1109/TIT.1963.1057810>
- Meena, G. and Choudhary, R. R., 2017. A review paper on IDS classification using KDD 99 and NSL KDD dataset in WEKA. In *2017 International Conference on Computer, Communications and Electronics*, 553-558.
<https://doi.org/10.1109/COMPTELIX.2017.8004032>
- Mohsen, H., El-Dahshan, E. S. A., El-Horbaty, E. S. M. and Salem, A. B. M., 2018. Classification using deep learning neural networks for brain tumors. *Future Computing and Informatics Journal*, **3(1)**, 68-71.
<https://doi.org/10.1016/j.fcij.2017.12.001>
- Oğuzlar, A., 2003. Veri ön işleme. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, **(21)**.
- Park, K., Song, Y. and Cheong, Y. G., 2018. Classification of attack types for intrusion detection systems using a machine learning algorithm. In *2018 IEEE fourth international conference on big data computing service and applications*, 282-286.
<https://doi.org/10.1109/BigDataService.2018.00050>
- Patro, S. and Sahu, K. K., 2015. Normalization: A preprocessing stage. *arXiv preprint*.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1503.06462>
- Prasad, R. and Rohokale, V., 2020. Artificial intelligence and machine learning in cyber security. *Cyber security: the lifeline of information and communication technology*, 231-247.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-31703-4_16
- Pudil, P., Novovičová, J. and Kittler, J., 1994. Floating search methods in feature selection. *Pattern recognition letters*, **15(11)**, 1119-1125.
[https://doi.org/10.1016/0167-8655\(94\)90127-9](https://doi.org/10.1016/0167-8655(94)90127-9)
- Puzis, R., Klippel, M. D., Elovici, Y. and Dolev, S., 2008. Optimization of NIDS placement for protection of intercommunicating critical infrastructures. In *European Conference on Intelligence and Security Informatics*, 191-203.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-89900-6_20

- Qassim, Q., Zin, A. M. and Ab Aziz, M. J., 2016. Anomalies Classification Approach for Network-based Intrusion Detection System. *International Journal of Network Security*, **18(6)**, 1159-1172.
- Revathi, S. and Malathi, A., 2013. A detailed analysis on NSL-KDD dataset using various machine learning techniques for intrusion detection. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, **2(12)**, 1848-1853.
- Rish, I., 2001. An empirical study of the naive Bayes classifier. In *IJCAI 2001 workshop on empirical methods in artificial intelligence*, **3(22)**, 41-46.
- Rojas, R., 2013. Neural networks: a systematic introduction. Springer Science & Business Media.
- Sahani, R., Shatabdinalini, Rout, C., Chandrakanta Badajena, J., Jena, A. K. and Das, H., 2018. Classification of intrusion detection using data mining techniques. In *Progress in Computing, Analytics and Networking: Proceedings of ICCAN 2017*, 753-764. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7871-2_72
- Sahu, S. and Mehtre, B. M., 2015. Network intrusion detection system using J48 Decision Tree. In *2015 International Conference on Advances in Computing, Communications and Informatics (ICACCI)*, 2023-2026. <https://doi.org/10.1109/ICACCI.2015.7275914>
- Sarker, I. H. (2021). Deep cybersecurity: a comprehensive overview from neural network and deep learning perspective. *SN Computer Science*, **2(3)**, 154. <https://doi.org/10.1007/s42979-021-00535-6>
- Shone, N., Ngoc, T. N., Phai, V. D. and Shi, Q., 2018. A deep learning approach to network intrusion detection. *IEEE transactions on emerging topics in computational intelligence*, **2(1)**, 41-50. <https://doi.org/10.1109/TETCI.2017.2772792>
- Song, J., Takakura, H., Okabe, Y., Eto, M., Inoue, D. and Nakao, K., 2011. Statistical analysis of honeypot data and building of Kyoto 2006+ dataset for NIDS evaluation. In *Proceedings of the first workshop on building analysis datasets and gathering experience returns for security*, 29-36. <https://doi.org/10.1145/1978672.1978676>
- Srivastava, N., Hinton, G., Krizhevsky, A., Sutskever, I. and Salakhutdinov, R., 2014. Dropout: a simple way to prevent neural networks from overfitting. *The journal of machine learning research*, **15**, 1929-1958.
- Stolfo, S. J., Fan, W., Lee, W., Prodromidis, A. and Chan, P. K., 2000. Cost-based modeling for fraud and intrusion detection: Results from the JAM project. In *Proceedings DARPA Information Survivability Conference and Exposition*, 130-144. <https://doi.org/10.1109/DISCEX.2000.821515>
- Swathi, K. and Rao, B. B., 2019. Impact of PDS based kNN classifiers on Kyoto dataset. *International Journal of Rough Sets and Data Analysis (IJRSDA)*, **6(2)**, 61-72. <http://dx.doi.org/10.4018/IJRSDA.2019040105>
- Tavallaee, M., Bagheri, E., Lu, W. and Ghorbani, A. A., 2009. A detailed analysis of the KDD CUP 99 data set. In *2009 IEEE symposium on computational intelligence for security and defense applications*, 1-6. <https://doi.org/10.1109/CISDA.2009.5356528>
- Vasilomanolakis, E., Karuppayah, S., Mühlhäuser, M. and Fischer, M., 2015. Taxonomy and survey of collaborative intrusion detection. *ACM computing surveys*, **47(4)**, 1-33. <https://doi.org/10.1145/2716260>
- Vinayakumar, R., Alazab, M., Soman, K. P., Poornachandran, P., Al-Nemrat, A. and Venkatraman, S., 2019. Deep learning approach for intelligent intrusion detection system. *IEEE Access*, **7**, 41525-41550. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2895334>
- Wei, L., Ding, Y., Su, R., Tang, J. and Zou, Q., 2018. Prediction of human protein subcellular localization using deep learning. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, **117**, 212-217. <https://doi.org/10.1016/j.jpdc.2017.08.009>
- Whitney, A. W., 1971. A direct method of nonparametric measurement selection. *IEEE transactions on computers*, **100(9)**, 1100-1103. <https://doi.org/10.1109/T-C.1971.223410>
- Witlox, F., Antrop, M., Bogaert, P., De Maeyer, P., Derudder, B., Neutens, T., ... and Van de Weghe, N., 2009. Introducing functional classification theory to land use planning by means of decision tables. *Decision Support Systems*, **46(4)**, 875-881. <https://doi.org/10.1016/j.dss.2008.12.001>
- Yan, K., Ma, L., Dai, Y., Shen, W., Ji, Z. and Xie, D., 2018. Cost-sensitive and sequential feature selection for chiller fault detection and diagnosis. *International Journal of Refrigeration*, **86**, 401-409. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.11.003>
- Zakariah, M., AlQahtani, S. A., Alawwad, A. M. and Alotaibi, A. A., 2023. Intrusion Detection System with Customized Machine Learning Techniques for NSL-KDD Dataset. *Computers, Materials & Continua*, **77(3)**, 4025-4054. <https://doi.org/10.32604/cm.2023.043752>
- Zhang, X. and Liu, C. A. (2023). Model averaging prediction by K-fold cross-validation. *Journal of Econometrics*, **235(1)**, 280-301. <https://doi.org/10.1016/j.jeconom.2022.04.007>
- Zhang, Y., Cao, G., Wang, B. and Li, X., 2019. A novel ensemble method for k-nearest neighbor. *Pattern Recognition*, **85**, 13-25.

<https://doi.org/10.1016/j.patcog.2018.08.003>

Zhu, Z., Ong, Y. S. and Dash, M., 2007. Wrapper–filter feature selection algorithm using a memetic framework. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part B (Cybernetics)*, **37(1)**, 70-76.
<https://doi.org/10.1109/TSMCB.2006.883267>



Turkish Text Classification Based On Wrapper Feature Selection Using Particle Swarm Optimization

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 15.01.2024

Kabul/Accepted: 16.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Parçacık Sürü Optimizasyonunu Kullanan Sarmalayıcı Öznitelik Seçimine Dayalı Türkçe Metin Sınıflandırma

Ezgi ZORARPACI*

İstanbul Üniversitesi, Bilgisayar ve Bilişim Teknolojileri Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

The vast majority of the digital era data is stored as text. Text mining is an integral part of data mining. Text classification (TC) is a natural language processing (NLP) operation often needed in text mining. This operation is needed in numerous kinds of research such as information retrieval, document classification, language detection, sentiment analysis, etc. According to the literature, the filter feature selection methods have often been applied to reduce the dimensionality of data in Turkish TC. However, the wrapper-based feature selection methods can provide better classification accuracies than the filter methods. Motivated by this idea, a Turkish TC method based on wrapper feature selection using particle swarm optimization algorithm (PSO) and multinomial naive bayes (MNB) classifier is proposed in this study. TTC-3600 Turkish news texts are used for TC in the experiments. The proposed method achieves a classification accuracy of 94.55% on TTC-3600 Turkish news text dataset by using stemming Tf-Idf features. Hence, it produces competitive accuracies to the cutting-edge Turkish TC methods.

Keywords: Feature selection; Natural language processing; Text classification; Text mining.

Öz

Dijital çağ verilerinin büyük çoğunluğu metin olarak depolanmaktadır. Metin madenciliği veri madenciliğinin ayrılmaz bir parçasıdır. Metin sınıflandırma (TC), metin madenciliğinde sıklıkla ihtiyaç duyulan bir doğal dil işleme (NLP) işlemidir. Bu işleme bilgi erişimi, belge sınıflandırma, dil tespiti, duygu analizi vb. birçok araştırmada ihtiyaç duyulmaktadır. Literatüre göre, Türkçe TC'de veri boyutunun azaltılması için filtre öznitelik seçme yöntemleri sıklıkla uygulanmaktadır. Ancak sarmalayıcı tabanlı öznitelik seçme yöntemleri, filtre yöntemlerine kıyasla daha iyi sınıflandırma doğruluğu sağlayabilir. Bu fikirden hareketle, bu çalışmada parçacık sürüsü optimizasyon algoritması (PSO) ve çok terimli naive bayes (MNB) sınıflandırıcısını kullanan sarmalayıcı öznitelik seçim yöntemi tabanlı bir Türkçe TC metodu önerilmektedir. Deneylerde TC için TTC-3600 Türkçe haber metinleri kullanılmıştır. Önerilen yöntem, köklerine ayrılmış (stemming) Tf-Idf özniteliklerini kullanarak TTC-3600 Türkçe haber metni veri kümesinde %94,55'lik bir sınıflandırma doğruluğuna ulaşmaktadır. Böylece en son Türkçe TC yöntemleriyle rekabet edebilen sınıflandırma doğrulukları üretmektedir.

Anahtar kelimeler: Öznitelik seçimi; Doğal dil işleme; Metin sınıflandırma; Metin madenciliği.

1. Introduction

Digital age data, such as customer reviews, news, social media and countless digital documents, are progressively produced through various sources (Ghareb *et al.* 2016, Borandağ *et al.* 2021). The vast majority of this data is stored as text. Hence, text mining is always hot research field in data mining (Köksal and Yılmaz 2022). At the same time, TC is an NLP task frequently used in text mining and is defined as the automatic assignment of text to a set of predefined categories. This task is used in various NLP tasks such as information retrieval, customer review analysis, document classification, topic detection, author identification, bioinformatics, content management, web

page classification, language detection, information filtering, spam detection, document summarization, and sentiment analysis.

In the literature, there are many TC studies in other languages but, few studies on this subject for Turkish language (Kılıç 2016). The reasons are due to language specificity, data availability, and research focus. Turkish is a less commonly studied language compared to English, resulting in fewer resources and less attention from researchers. Limited publicly available Turkish text datasets (Köksal and Akgül 2022) and resources make it challenging for researchers to conduct comprehensive

studies. Most research in NLP and TC focuses on widely spoken languages like English.

To remedy this problem, here are some suggestions: (i) creating and releasing more Turkish text datasets for researchers to use in their studies, (ii) encouraging collaboration among researchers to pool resources, share datasets, and collectively work on improving Turkish text classification methods, (iii) making research findings and resources openly accessible to the community to facilitate further studies and advancements in Turkish text classification.

Kılıncı *et al.* (2017) have emphasized the lack of a comparison dataset for Turkish TC studies. As a result, they have created TTC-3600 dataset which is a recent publicly accessible and has well-documented news containing 3600 news texts equally apportioned across six classes: economy, arts, culture, health, politics, sports, and technology. They have applied a few commonly used text classification algorithms such as naive bayes (NB), support vector machines (SVM), k-nearest neighbor (K-NN), C4.5, and random forest (RF) on TTC-3600 dataset. Consequently, if the data is stemmed by using the Zemberek library, RF combined with the feature selection method based on feature ranking reaches a classification accuracy of 91.03%.

After creating TTC-3600 dataset, Aci and Çirak (2019) have trained two convolutional neural network (CNN) models using raw and stemming texts of this dataset. Their study achieves f1 scores at 93.3% and 90.1% on stemming and non-stemming data, respectively.

Kuyumcu *et al.* (2019) have used FastText word embedding method to categorize TTC-3600 dataset; without pre-processing stages for the text data. They have attained an accuracy of 93.43% with the training of NB, K-NN, and C4.5 models separately. They have also claimed that their work is the first to categorize a comparison dataset by using FastText.

Doğru *et al.* (2021) have analyzed the impact of Doc2Vec word embedding on CNN, gaussian NB, RF, NB, and SVM text classification models using pre-processed Turkish and English datasets that are TTC-3600 and BBC news texts. CNN generates an f1 score of 94.17% on TTC-3600 dataset, overshadowing the previous studies.

Feature selection, a critical step in text mining, is pivotal in improving model performance, interpretability, and scalability by identifying and retaining the most informative attributes. Recent studies have explored the application of deep learning techniques for feature selection in text mining tasks. Methods such as

autoencoders, CNNs, and recurrent neural networks (RNNs) have been employed to automatically learn informative representations from text data. For instance, Xie *et al.* (2019) have proposed a novel feature selection approach based on deep autoencoder networks, achieving the state-of-the-art (SOTA) performance for TC. Hybrid feature selection methods, combining traditional statistical techniques with machine learning algorithms, have emerged as promising approaches for text mining. These methods aim to leverage the strengths of both approaches to achieve superior feature selection performance.

Researchers have explored methods to select features that are relevant to multiple labels simultaneously, improving the efficiency and effectiveness of multi-label TC models. Zhang *et al.* (2023) have proposed a novel group-preserving label-specific feature selection approach for multi-label TC. In low-resource settings where labeled data is scarce, feature selection becomes crucial for building effective text mining models. Researchers have explored feature selection techniques that can adapt to limited training data while maintaining performance (Meetei *et al.* 2021).

These recent studies demonstrate the diverse methodologies and applications of feature selection in text mining, ranging from deep learning approaches to hybrid methods and interpretable feature selection techniques. The advancements in feature selection contribute to enhancing the efficiency, effectiveness, and interpretability of text mining models across various domains and settings.

In addition, researchers have paid attention to the feature selection based Turkish TC studies in the literature. For instance, a recent filter feature selection method, named trigonometric comparison measure (TCM) considering relative document frequencies have been proposed for TC. The proposed method has been compared to eight well-known filter feature selection methods including balanced accuracy measure (ACC2), IG, chi-squared (CHI), odds ratio (OR), gini index (Gini), deviation from a poisson distribution (DP), distinguishing feature selector (DFS), and normalized difference measure (NDM). The proposed method has been evaluated on ten datasets including TTC-3600 by using MNB and SVM classifiers (Kim and Zzang 2019). Heyong and Ming (2019) have developed supervised hebb rule based feature selection (HRFS) for TC. MNB classifier achieves a classification accuracy of 90% with 500 features selected by HRFS. Parlak (2023) has emphasized that pre-processing is one of the key components to improve the performance of TC. In the

study, Gini, CHI, OR, extensive feature selector (EFS), and NDM are used for feature selection. According to the experimental results, SVM reaches an f1 score of 78.1% with 1000 features selected by EFS on TTC-3600 dataset.

Zorarpaci (2023) has made a performance evaluation to measure the success of density peaks clustering algorithm (DPC), a new semi-supervised machine learning method, for Turkish TC. To improve the performance of DPC, it has been proposed to use IG filter feature selection method, which eliminates irrelevant Tf-Idf (term frequency-inverse document frequency) features in this study. TTC-3600 benchmark dataset has been used to evaluate the study's contribution to the literature, analyze the findings, and compare the results with the existing results. The proposed method reaches an accuracy of 99.69% for the categorization of TTC-3600 dataset.

According to the literature, well-known filter feature selection methods have frequently been employed for dimensionality reduction in Turkish TC. On the other hand, the wrapper based feature selection methods can result in better classification accuracies as compared to the filter methods. The wrapper methods employ a certain machine learning algorithm to assess the feature subsets, which can lead to selecting the most relevant features for that particular model. These methods can capture interactions between features, which can be beneficial in complex datasets. Since the wrapper methods directly consider the performance of the model, they can potentially provide better feature subsets tailored to the model's performance. However, the wrapper methods are computationally expensive as they need to train and evaluate the model for each subset of features, making them slower and resource-intensive.

The filter methods are computationally less expensive since they evaluate the features based on their intrinsic properties without involving model training. The filter methods might not consider feature interactions or the effects of features on the model's performance, potentially missing important relationships between features. Since the filter methods do not consider the model's performance, they may select subsets of features that are not necessarily optimal for a specific model. The filter methods may not always select the most relevant features for a specific model.

Consequently, a Turkish TC based on wrapper feature selection is proposed in this study. In the proposed wrapper feature selection method, PSO is used to discover the possible feature subsets and MNB is utilized to assess the qualities of these feature subsets. The combination of global and local search capabilities,

adaptability, efficiency, and flexibility makes PSO a powerful optimization technique for wrapper feature selection in machine learning tasks.

On the other hand, MNB classifiers are computationally efficient, making them suitable for large-scale TC tasks with high-dimensional feature spaces. Due to their simplicity and efficiency, MNB classifiers can scale well with the size of the dataset and the number of classes. They can handle a large number of features (words or n-grams) without significantly increasing computational complexity or memory requirements. Despite their simple assumptions and independence assumptions, MNB classifiers often perform surprisingly well in practice, especially in TC tasks.

Based on these reasons, MNB is also applied to classify Turkish news texts (i.e., TTC-3600) using the optimal feature subset specified by the proposed wrapper feature selection method.

The rest of the paper is organized as follows. Section 2 introduces the methods used in the proposed approach. Section 3 describes the proposed wrapper feature selection method in detail. In Section 4, the datasets used in the experiments, the experimental setup, and the experimental results of Turkish TC are given. In Section 5, the paper is concluded.

2. Materials and Methods

In this part of the paper, the explanations related to the methods used in this study are presented as subsections.

2.1 MNB

MNB is an NB algorithm for multinomially distributed data. Equation (1) is simply the multinomial distribution (McCallum and Nigam 1998):

$$P(d_i|c_j; \theta) = P(|d_i|) |d_i|! \prod_{t=1}^{|V|} \frac{P(w_t|c_j; \theta)^{N_{it}}}{N_{it}!} \quad (1)$$

where d_i represents the i^{th} document, N_{it} is the number of occurrences of feature w_t in document d_i (i.e., i^{th} text). The parameters of the generative component for each class are the probabilities for each feature and are indicated by $\theta_{w_t|c_j} = P(w_t|c_j; \theta)$, where $0 \leq \theta_{w_t|c_j} \leq 1$ and $\sum_t \theta_{w_t|c_j} = 1$. Bayes-optimal estimations of these parameters are computed using a set of labeled training data. After the parameter estimation step, the test data is classified by computing the posterior probability for each class. The class label with the highest probability is assigned to each test instance (McCallum and Nigam 1998).

2.2 PSO

PSO (Kennedy and Eberhart 1995) is a swarm-based stochastic optimization algorithm. It mimics the social behaviors of animals such as insects, birds, fishes, etc. The swarms follow a cooperative path to discover the food. Each particle in the swarm sustains altering the search model based on its own and other particles' experiences (Wang *et al.* 2018). In Figure 1, an entire presentation of PSO algorithm is given.

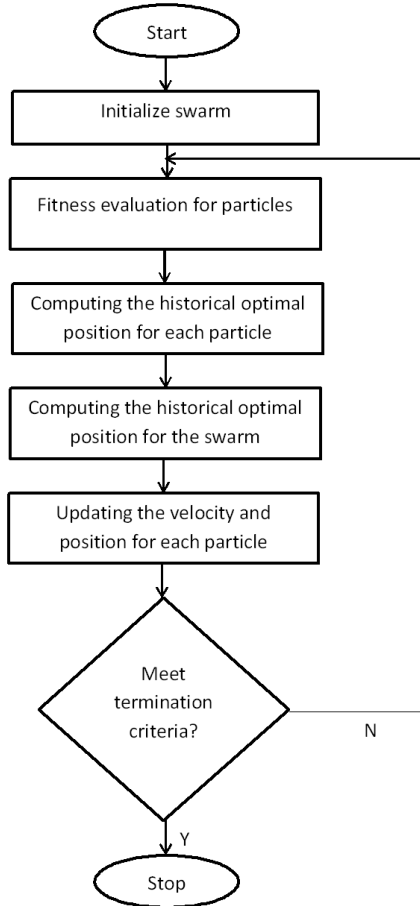


Figure 1. Flowchart of PSO (Wang *et al.* 2018).

Let be the size of swarm is N , the position vector for each particle is represented as $X_i = (x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_d})$, where d is the number of parameters for the problem in hand. Velocity vector is represented as $V_i = (v_{i_1}, v_{i_2}, \dots, v_{i_d})$. Particle's historical optimal position is given as $P_i = (p_{i_1}, p_{i_2}, \dots, p_{i_d})$. The historical optimal position for the swarm is given as $P_g = (p_{g_1}, p_{g_2}, \dots, p_{g_d})$. For any maximization problem, the updating formula for each particle's optimal position is presented in Equation (2) (Wang *et al.* 2018).

$$p_{i,t+1}^d = \begin{cases} x_{i,t+1}^d, & \text{if } f(X_{i,t+1}) > f(P_{i,t}) \\ p_{i,t}^d, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

The updating formulas of velocity and position are given in Equation (3) and Equation (4), respectively.

$$v_{i,t+1}^d = \omega * v_{i,t}^d + c_1 * rand * (p_{i,t}^d - x_{i,t}^d) + c_2 * rand * (p_{g,t}^d - x_{i,t}^d) \quad (3)$$

$$x_{i,t+1}^d = x_{i,t}^d + v_{i,t+1}^d \quad (4)$$

According to Equation (3), ω , c_1 , and c_2 are inertia weight, inividual weight, and social weight, respectively. For each iteration, the updating of the position of each particle X_i is shown in Figure 2.

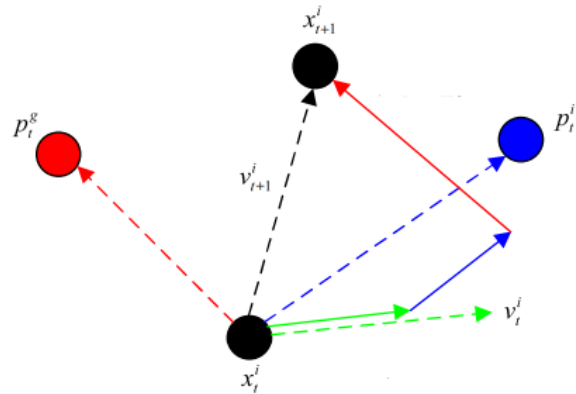


Figure 2. The position update of the particle (Wang *et al.* 2018).

3. The Proposed Method

In this section, the proposed method is explained in detail. To create features for the classification of the texts, Tf-Idf vectorization is used. Term frequency (Tf) indicates the number of occurrences for a word in the document. Tf value of the word t in a document d is computed as given in Equation (5) (Köksal and Akgül 2022).

Document frequency is acquired by using the instances of a word in corpus D . Idf (Inverse document frequency) expressed in Equation (6) is obtained through the inversion of this value. Consequently, Tf-Idf value is computed from Tf and Idf values as given in Equation (7).

$$Tf(t, d) = \log(1 + freq(t, d)) \quad (5)$$

$$Idf(t, D) = \log(N / (count(d \in D: t \in D) + 1)) \quad (6)$$

$$Tf - Idf(t, D) = Tf(t, d) \times Idf(t, D) \quad (7)$$

The proposed TC consists of two phases, the wrapper feature selection and the categorization of the text data, respectively. The most general form of the proposed

method can be given as in Figure 3. According to Figure 3, high-dimensional text training data is processed with PSO-MNB (i.e., the wrapper feature selection) to eject redundant and indiscriminate Tf-Idf features from the data. After applying the wrapper feature selection, this reduced data with the best selected Tf-Idf features is utilized to classify news texts with MNB classifier effectively. MNB classifier is also used to compute the fitness values of the particles in the swarm. To compute the fitness value of each particle X_i in the swarm, the features selected by X_i are taken into consideration and the other features are not included for classification with MNB classifier. Classification is made for these selected features by using MNB with 2-fold cross-validation and the classification accuracy of MNB is assigned as the fitness value of X_i , $f(X_{i,t})$. Thanks to the proposed wrapper feature selection, the best discriminative feature subset with a higher classification accuracy is determined.

4. Experimental Results

4.1 Dataset

In the experiments, the publicly available TTC-3600 Turkish news dataset, which is used as a benchmark dataset for Turkish TC in previous studies in the literature, is used. TTC-3600 is an evenly distributed dataset with six news categories: culture, economy, health, politics, sports, and technology. The dataset includes 3600 texts of news in total. This dataset is publicly available and can be downloaded from (Int.Ref-1)

4.2 Experimental Setup

In this study, the well-known WEKA package is employed to implement the proposed wrapper feature selection and classification methods. The experiments are performed on a system equipped with a 2.6 GHz Intel Core i7-9750h CPU and 16 GB of RAM. The accuracy, f1 score, precision, and recall values are utilized as the classification performance metrics for the algorithms. The mathematical formulas for the accuracy, f1 score, precision, and recall are given in Equation (8), Equation (9), Equation (10), and Equation (11), respectively. 10-fold cross-validation is used to obtain the classification results in the experiments.

$$Accuracy = \frac{TP+TN}{TP+FN+TN+FP} \quad (8)$$

$$F1_score = \frac{2 \times Precision \times Recall}{Precision + Recall} \quad (9)$$

$$Precision = \frac{TP}{TP+FP} \quad (10)$$

$$Recall = \frac{TP}{TP+FN} \quad (11)$$

In Equations (8-11), TP and TN stand for true positives and true negatives while FP and FN represent false positives and false negatives. For the proposed wrapper feature selection (i.e., PSO-MNB), the default WEKA data mining tool parameters (i.e., 0.33, 0.34, and 0.33 respectively) are used for inertia weight (ω), individual weight (c_1), and social weight (c_2) in PSO algorithm. Because the default parameters generally produce close to optimal results. 20–50 particles have been suggested for PSO in the literature. In the experiments, the best results have been achieved when the population size (N) is set to 50. The number of maximum iterations is set to 500 for PSO algorithm since there is no significant progress for the higher number of iterations.

In PSO-MNB, 2-fold cross-validation is used for the model evaluation to measure the qualities of the candidate feature subsets. A wrapper feature selection method (i.e., PSO-MNB) employs an optimization method (i.e., PSO) that searches for the candidate feature subsets. As a result, a pre-determined classifier (i.e., MNB) is built and evaluated on the dataset as many as the number of iterations of the optimization method. This process is time-consuming and computationally expensive. To shorten the runtime of the model evaluation during the determination of the qualities of feature subsets, the minimum number of cross-validation (i.e., 2-fold) is preferred in this study.

On the other hand, the default parameters in the WEKA data mining tool are used for all machine learning methods in the experiments.

4.3 Classification Results

From the observed results in Table 1, it is clear that the proposed wrapper feature selection based method (i.e., PSO-MNB) has the highest classification result among the algorithms both on stemming and non-stemming data in terms of TC. In addition, the best TC result (an accuracy of 94.55%) is obtained by the proposed method on stemming data. At the same time, the proposed method obtains f1 score of 94%, 94% of precision, and 94% of recall on stemming data. In addition, the proposed method achieves f1 score of 93.4%, 93.4% of precision, and 93.4% of recall on non-stemming data.

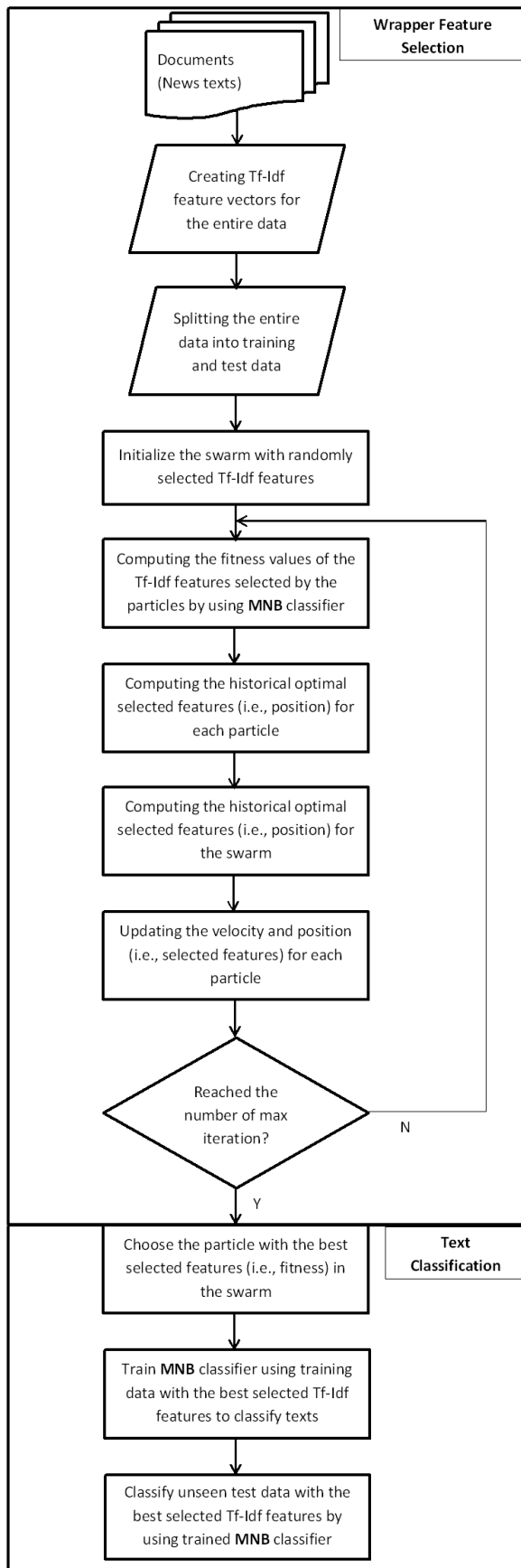


Figure 3. The basic steps of the proposed method.

The number of original stemming Tf-Idf features is 5692. However, the number of Tf-Idf features is reduced to 2949 for stemming data by applying PSO-MNB. On the other hand, the number of original non-stemming Tf-Idf

features is 7507 while the number of Tf-Idf features is decreased to 3947 when PSO-MNB is applied to non-stemming data. Besides, the proposed method produces a classification accuracy of 93.44% for Turkish TC on non-stemming data. According to Table 1, MNB classifier has the highest classification result compared to the other classification algorithms for Turkish TC on non-stemming and stemming data following the proposed method. From this point of view, PSO-MNB wrapper-based feature selection method increases the accuracy performance of MNB classifier by 1.39% and 2.64% on non-stemming and stemming data, respectively. After the proposed method and MNB classifier, the best Turkish TC results (87.58% on non-stemming data and 89.25% on stemming data) are attained by RF. Consequently, the proposed method performs better than the widely used classification methods on non-stemming and stemming versions of TTC-3600 Turkish TC dataset.

4.4 Comparison with SOTA

In this section, a comparison of the proposed method with SOTA is given. Therefore, firstly, the comparison of the proposed method with the existing feature selection based Turkish TC is made and the results of the previous studies are delivered in Table 2.

According to Table 2, the best classification accuracy (99.69%) on TTC-3600 dataset for Turkish TC is obtained by IG-DPC (Zorarpaci 2023). This study utilizes IG to select the discriminative Tf-Idf features and then applies DPC which is semi-supervised machine learning algorithm by using the selected Tf-Idf features. Following IG-DPC, the second best classification result (accuracy of 94.55%) is accomplished by the proposed wrapper feature selection based method (i.e., PSO-MNB).

Kılınc *et. al* (2017) have used TTC-3600 dataset for Turkish TC. In this study, Tf-Idf feature weighting schema is proposed for feature extraction. The third classification accuracy (91.03%) is achieved by this method which is based on attribute ranking feature selector and RF classifier (Kılınc *et al.* 2017).

Heyong and Ming (2019) have tested their method on some datasets (i.e., CarF, CarR, CNAE, IMDB, and KDC) for English TC and TTC-3600 dataset for Turkish TC. They have used Tf-Idf method to extract the features. They have applied HRFS feature selection method to the datasets. MNB classifier is employed during the categorization process. They have reached a classification accuracy of 90% on TTC-3600 dataset in this study.

Parlak (2023) has implemented Tf-Idf feature extraction method for TC. In this study, BBC 20Newsgroups and TTC-3600 datasets are utilized for English and Turkish TC, respectively. In this study, EFS is used for feature selection and SVM is used for TC. According to this study, 78.1%

classification result is obtained by the proposed method on TTC-3600 dataset.

Table 2. Classification performances of the existing feature selection based Turkish TC methods on TTC-3600 dataset.

Reference	Feature Selection	Classifier	Accuracy (%)
(Kılınç <i>et al.</i> 2017)	Attribute ranking-based	RF	91.03%
(Heyong and Ming 2019)	HRFS	MNB	90%
(Parlak 2023)	EFS	SVM	78.1%
(Zorarpaci 2023)	IG	DPC	99.69%
The proposed method	PSO+MNB	MNB	94.55%

From the results in Table 2, it is clear that pre-processing based Turkish TC methods result in pretty good results and the proposed method generates competitive results to the existing pre-processing based Turkish TC studies.

Table 3. Classification performances of the cutting-edge Turkish TC methods on TTC-3600 dataset.

Reference	Method	Accuracy (%)
(Kılınç 2016)	C4.5+Boosting	85.52%
(Aci and Çirak 2019)	Word2Vec+CNN	93.30%
(Kuyumcu <i>et al.</i> 2019)	FastText	93.52%
(Dogru <i>et al.</i> 2021)	CNN	94.17%
(Köksal and Akgül 2022)	FastText+CNN	95.97%
(Yürekli 2023)	PV-DBOW	93.51%
The proposed method	PSO+MNB	94.55%

Secondly, the classification results of the cutting-edge Turkish TC methods are presented in Table 3. According to the results in Table 3, the highest accuracy (95.97%) on TTC-3600 dataset is achieved by FastText-CNN developed by Köksal and Akgül (2022). They have utilized FastText for feature extraction and CNN classifier for TC. After FastText-CNN, the second highest Turkish TC classification accuracy (94.55%) is accomplished by the proposed method (i.e., PSO-MNB).

Table 1. Classification performances of the methods on TTC-3600 dataset.

Data	Accuracy								
	NB	SVM	K-NN	ET	C4.5	RF	BN	MNB	PSO-MNB
Non-stemming	76.11%	85.83%	52.83%	62.4%	78.05%	88.3%	83.88%	92.05%	93.44%
Stemming	76.72%	86.94%	54%	65.75%	79%	89%	87.88%	91.91%	94.55%
	F1-score								
	NB	SVM	K-NN	ET	C4.5	RF	BN	MNB	PSO-MNB
Non-stemming	76.1%	85.8%	52.4%	62.5%	78%	88.3%	83.9%	92%	93.4%
Stemming	76.7%	87%	54.4%	65.8%	78.9%	88.9%	87.9%	91.9%	94%
	Precision								
	NB	SVM	K-NN	ET	C4.5	RF	BN	MNB	PSO-MNB
Non-stemming	76.6%	85.9%	62%	62.6%	77.9%	88.5%	84.6%	92.1%	93.4%
Stemming	77.3%	87.2%	61.9%	65.9%	78.9%	89%	88.1%	92%	94%
	Recall								
	NB	SVM	K-NN	ET	C4.5	RF	BN	MNB	PSO-MNB
Non-stemming	76.1%	85.8%	52.8%	62.5%	78.1%	88.3%	83.9%	92.1%	93.4%
Stemming	76.7%	86.9%	54%	65.8%	79%	89%	87.9%	91.9%	94%

On the other hand, the difference between the classification accuracies of PSO-MNB and FastText-CNN is only 1.42% which is not a great difference. Following FastText-CNN and PSO-MNB, Turkish TC methods based on CNN show excellent classification performances (93.30%-94.17%) on TTC-3600 dataset. Dogru *et al.* (2021) have implemented convolution to extract the features and CNN to classify the news texts. They have used BBC 20Newsgroups and TTC-3600 datasets for English and Turkish TC, respectively. They have achieved a classification result of 94.17% on TTC-3600 dataset for Turkish TC. Kuyumcu *et al.* (2019) have proposed FastText

that is word embedding based classifier for Turkish TC. They have used TTC-3600 dataset to evaluate FastText classifier. They have attained a classification result of 93.52%. Yürekli (2023) has proposed an ensemble Turkish TC approach based on document processing, paragraph vector learning, and document similarity estimation. The experiments have been conducted on TTC-3600 dataset and a classification result of 93.5% is obtained by this approach.

Aci and Çirak (2019) have developed a Turkish TC method based on CNN and Word2Vec. They have tested their

method by using TTC-3600 dataset and achieved a classification result of 93.3% on this dataset. When an overall assessment is made, it can be inferred from the results that the proposed wrapper feature selection based Turkish TC method (i.e., PSO-MNB) eliminates the irrelevant Tf-Idf features from TTC-3600 dataset and increases the classification performance of MNB classifier. Moreover, it produces competitive Turkish TC classification results to SOTA.

5. Conclusions

In this study, a Turkish TC method based on wrapper feature selection using PSO and MNB classifier is proposed. In the study, to create features for the classification of the news texts from TTC-3600 dataset, Tf-Idf vectorization is employed. The proposed TC method includes two steps, the wrapper feature selection and the classification of the texts using Tf-Idf features, respectively. In the study, MNB classifier is utilized both for computing the quality of the feature subsets in PSO algorithm and categorizing the news texts. According to the experimental results, the proposed wrapper feature selection based Turkish TC method (i.e., PSO-MNB) generates competitive classification results to both the existing feature selection based Turkish TC methods and the cutting-edge Turkish TC methods.

In future work, it is planned to use the proposed wrapper feature selection with CNN classifier to improve the classification accuracy for Turkish TC.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author: Research, Methodology, Experiment, Writing

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflict 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 article.

6. References

Aci, Ç. And Çirak, A., 2019. Turkish news articles categorization using convolutional neural networks and Word2Vec. *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, **12(3)**, 219-228.
<https://doi.org/10.17671/gazibtd.457917>

Alqaraleh, S., 2021. Efficient Turkish text classification approach for crisis management systems. *Gazi University Journal of Science*, **34(3)**, 718-731.
<https://doi.org/10.35378/gujs.715296>

Borandağ, E., Özçift, A. and Kaygusuz, Y., 2021. Development of majority vote ensemble feature selection algorithm augmented with rank allocation to enhance Turkish text categorization. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, **29(2)**, 514-530.
<https://doi.org/10.3906/elk-1911-116>

Dogru, H. B., Tilki, S., Jamil, A. and Hameed, A. A., 2021. *Deep learning-based classification of news texts using doc2vec model*. 1st International Conference on Artificial Intelligence and Data Analytics (CAIDA), Riyadh, Saudi Arabia, 91-96.

Ghareb, A.S., Bakar, A.A. and Hamdan, A.R., 2016. Hybrid feature selection based on enhanced genetic algorithm for text categorization. *Expert Systems with Applications*, **49**, 31-47.
<https://doi.org/10.1016/j.eswa.2015.12.004>

Heyong, W. and Ming, H., 2019. Supervised Hebb rule based feature selection for text classification. *Information Processing and Management*, **56**, 167-191.
<https://doi.org/10.1016/j.ipm.2018.09.004>

Kayakuş, M. and Açıkgoz, F. Y., 2022. Classification of news texts by categories using machine learning methods. *Alphanumeric Journal*, **10(2)**, 155-166.
<https://doi.org/10.17093/alphanumeric.1149753>

Kennedy, J. and Eberhart, R., 1995. Particle swarm optimization. *In Proceedings of ICNN'95-international conference on neural networks*, **4**, 1942-1948.

Kılınc, D., 2016. The effect of ensemble learning models on Turkish text classification. *Celal Bayar University Journal of Science*, **12(2)**, 215-220.
<http://dx.doi.org/10.18466/cbujos.04526>

Kılınc, D., Özçift, A., Bozyigit, F., Yıldırım, P., Yücalar, F. and Borandag, E., 2017. TTC-3600: A new benchmark dataset for Turkish text categorization. *Journal of Information Science*, **43(2)**, 174-185.
<https://doi.org/10.1177/0165551515620551>

Kim, K. and Zzang, S. Y., 2019. Trigonometric comparison measure: A feature selection method for text categorization. *Data & Knowledge Engineering*, **119**, 1-21.
<https://doi.org/10.1016/j.datak.2018.10.003>

Köksal, Ö., 2020. *Tuning the Turkish text classification process using supervised machine learning-based algorithms*. International Conference on Innovations in Intelligent Systems and Applications (INISTA), Novi Sad, Serbia, 1-7.

Köksal, Ö. and Yılmaz, E.H., 2022. Improving automated Turkish text classification with learning-based algorithms. *Concurrency and Computation: Practice and Experience*, **34(11)**, e6874.
<https://doi.org/10.1016/j.datak.2018.10.003>

Köksal, Ö. and Akgül, Ö., 2022. A comparative text classification study with deep learning-based algorithms. 9th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE), Alanya, Turkey, 387-391.

Kuyumcu, B., Aksakalli, C. and Delil, S., 2019. An automated new approach in fast text classification (fastText): A case study for Turkish text classification without pre-processing. 3rd International Conference on Natural Language Processing and Information Retrieval, Tokushima, Japan, 1-4.

McCallum, A. and Nigam, K., 1998. A comparison of event models for naive bayes text classification. In *AAAI-98 workshop on learning for text categorization*, **752**, 41-48.

Meetei, L. S., Singh, T. D., Borgohain, S. K. and Bandyopadhyay, S., 2021. Low resource language specific pre-processing and features for sentiment analysis task. *Language Resources and Evaluation*, **55(4)**, 947-969.
<https://doi.org/10.1007/s10579-021-09541-9>

Parlak, B., 2023. The effects of preprocessing on Turkish and English news data. *Sakarya University Journal of Computer and Information Sciences*, **6(1)**, 59-66.
<https://doi.org/10.35377/saucis...1207742>

Umer, M., Imtiaz, Z., Ahmad, M., Nappi, M., Medaglia, C., Choi, G. S., and Mehmood, A., 2023. Impact of convolutional neural network and FastText embedding on text classification. *Multimedia Tools and Applications*, **82(4)**, 5569-5585.
<https://doi.org/10.1007/s11042-022-13459-x>

Wang, D., Tan, D. and Liu, L., 2018. Particle swarm optimization algorithm: an overview. *Soft Computing*, **22**, 387-408.
<https://doi.org/10.1007/s00500-016-2474-6>

Xie, L., Liu, G. and Lian, H., 2019. Deep variational auto-encoder for text classification. In *2019 IEEE International conference on industrial cyber physical systems (ICPS)*, 737-742.

Yürekli, A., 2023. On the effectiveness of paragraph vector models in document similarity estimation for Turkish news categorization. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, **24(1)**, 23-34.
<https://doi.org/10.18038/estubtda.1175001>

Zhang, J., Wu, H., Jiang, M., Liu, J., Li, S., Tang, Y. and Long, J., 2023. Group-preserving label-specific feature selection for multi-label learning. *Expert Systems with Applications*, **213**, 118861.
<https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.118861>

Zorarpaci, E., 2023. A Turkish text classification based feature selection and density peaks clustering. 31st Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), Istanbul, Turkey, 1-4.

Internet References

1-<https://archive.ics.uci.edu/dataset/407/ttc+3600+benchmark+dataset+for+turkish+text+categorization>. (15.01.2024)



Keylogger ve Gizlilik: Makine Öğrenimi Modellerinin Karşılaştırması

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 11.03.2024

Kabul/Accepted: 30.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Keylogger vs Privacy: Comparison of Machine Learning Models

Seher KIZILTEPE , Eyyüp GÜLBANDILAR * 

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Keylogger yazılımları, kullanıcının klavye kullanarak girdiği verileri günlüğe kaydederek yakalayıp, tutan ve bunları saldırgan'a gönderen casus yazılımlardır. Kişisel bilgilerin ve gizliliğin tehlikeye girmesine neden olabileceği için bu konuda yapılan çalışmalar gizlilik ve güvenliği sağlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Makine Öğrenimi (ML) yöntemleri, anormallikleri analiz ederek tespit edebilir ve keylogger'ları tanımlayabilir. Bu çalışmanın amacı, keylogger'ları tespit edebilen ve en yaygın kullanılan ML yöntemlerini belirleyerek bu yöntemler arasında performans karşılaştırması yapmaktır. Bu amaç doğrultusunda, bir veri seti üzerinde LightGBM, kNN, Decision Tree ve Random Forest modellerinin keylogger tespitindeki doğruluk oranlarını hesaplayarak performans karşılaştırmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmada AUC skoru sonuçlarına göre Random Forest modelinin diğer modellere kıyasla daha iyi sınıflandırma performansı sergilemektedir. Doğruluk skoru sonuçlarına göre ise Decision Tree ve Random Forest modellerinin diğer modellere göre daha iyi doğruluk sağladığını gösterirken, kNN ve LightGBM modellerinin daha düşük performans gösterdiğini göstermektedir. Sonuç olarak, AUC skoru ve doğruluk skoru kullanılarak yapılan değerlendirmeler farklı sonuçlar ortaya koymaktadır. AUC skoru, sınıflandırma performansını daha geniş bir perspektiften değerlendirirken, doğruluk skoru doğru sınıflandırma oranına odaklanır. Random Forest modeli, hem AUC skoru hem de doğruluk skoru açısından diğer modellere göre daha iyi performans göstermektedir.

Anahtar Kelimeler Keylogger; Gizlilik; Kötü amaçlı yazılım; Makine öğrenimi; Keylogger tespiti

Abstract

Keylogger software is spyware that records, captures, keeps and sends the data entered by users using the keyboard to the Attacker. Great importance is attached to ensuring the confidentiality and security of the work carried out in this regard, as it may endanger personal information and confidentiality. Machine learning methods can detect anomalies by analyzing them and identify keyloggers. The aim of this study is to detect keyloggers and to determine the most commonly used machine solutions and to compare the performance between these rates. For this purpose, a data set was created on performance comparisons by calculating the accuracy rates of LightGBM, kNN, Decision Tree and Random Forest models in keylogger detection. According to the activities AUC score show, the Random Forest model shows better performance compared to other models. When providing the accuracy score, it shows that Decision Tree and Random Forest models show better accuracy than other models, while kNN and LightGBM models perform lower. As a result, evaluations using the AUC score and accuracy score reveal different results. While the AUC score evaluates their growth from a broader perspective, the accuracy score focuses on accurate results. The Random Forest model performs better than other models in terms of both AUC score and accuracy score.

Keywords Keylogger; Security; Malware; Machine Learning; Keylogger detection.

1. Giriş

Keylogger yazılımları temel işlevi bakımından, kullanıcının klavye kullanarak girdiği verileri günlüğe kaydederek yakalayıp, tutan ve bunları saldırgan'a gönderen casus yazılımlardır (Kazi vd. 2023). Kötü amaçlı yazılım olan keylogger'ların potansiyel tehditlerine yoğunlaşmak, bunları önlemek ve tespit etmek için bir mekanizma geliştirilmesi de önemli bir konu haline gelmiştir. Tuş günlüğü veya klavye yakalama olarak da bilinen tuş vuruşu günlüğü (keylogging), klavyeyi kullanan kişinin bilgisi dışında eylemlerini izlemek için genellikle gizlice yapılan

bir klavyede basılan tuşları kaydetme işlemidir. Keylogging, insan bilgisayar etkileşimini incelemek için de kullanılabilir (Creutzburg 2017).

Donanımdan ve akustik analiz yazılımına kadar çok sayıda keylogging yöntemi mevcuttur. Bazı çalışmalar donanım ve yazılım keylogger'ları dâhil olmak üzere farklı keylogger türlerini ve bunların hassas verileri çalmak için nasıl kullanılabileceğini özetlemektedir. Her tespit ve önleme tekniğinin etkinliği, sınırlamaları ile birlikte tartışılmaktadır (Ruhani ve Zolkipli 2023). Kullanıcı alanı keylogger'larını tespit etmek ve gizli veri ve bilgileri

çalmalarını önlemek için birtakım stratejiler geliştirilebilir. Bu yaklaşım temelde tüm süreçlerin girdi/çıkışı (G/Ç) etkinliğini simüle edilmiş kullanıcı etkinliğiyle eşleştirerek ve ikisi arasındaki korelasyonu saptamaya dayanmaktadır (Wajahat vd. 2019). Çözüm odaklı bu iki yaklaşım incelendiğinde; Her iki yaklaşımın da artıları ve eksileri vardır. Örneğin, ilk yaklaşım, kullanıcıların şifrelerini korumak için ek bir adım olarak kullanabilecekleri bir seçenek sunar. Ancak, bu yöntem yeterli olmayabilir ve saldırganlar bu korumayı aşabilirler. Diğer yandan, ikinci yaklaşım daha sofistike bir tekniktir, ancak kullanıcılara bir ek yük getirir ve sistem performansını azaltabilir. Keylogger tespitinde önerilen bir diğer yaklaşım; şifreleri okunamaz veya şifreli bir kalıba dönüştürerek ve diğer tuş vuruşları arasında gizleyerek gizlemek için yeni önerilen bir tekniğe dayanmaktadır. Ancak bu teknik, tuş baskıları ve tuş vuruşları arasındaki aralıklar analiz edilerek çözülebilir. Aynı şifreleme dizisi, bir oturumdaki gerçek tuş vuruşlarını veya parolayı almak için kullanılabilir, bu da oturumu bir algoritma temelinde bilgi çıkaran eleme saldırısı gibi saldırılara karşı savunmasız hale getirir (Singh and Singh 2018). Bilgisayarları keylogger'lerden korumak için bir diğer yaklaşım da Keylogger'lara Ekran İstemi Yaklaşımı (OSPAK) adlı yeni bir yaklaşım önerisidir. Keylogger'lar, hassas bilgileri çalmanın en yaygın yollarından biridir ve OSPAK, tuş vuruşlarının OSPAK tarafından günlüğe kaydedileceği veya yok sayılacağı zaman kullanıcıları uyararak için bir tuval kullanarak buna karşı koruma sağlamayı amaçlamaktadır (Hung vd. 2020).

Bu kötü amaçlı yazılımları tespit etmek için etiketlemek de bir yöntemdir. Fakat kimi zaman güncel kötü amaçlı yazılımların çoğunun sergilediği karmaşık davranışı temsil etmek için tek bir etiket yeterli olmayabilir (Moskovitch vd. 2008). Kötü amaçlı yazılım örneklerinin farklı davranışlarını otomatik olarak etiketlemek için basit bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntem, dört genel Android kötü amaçlı yazılım veri kümesi üzerinde test edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. (García-Teodoro vd. 2022). Makine öğrenimi (ML), bu tür tehditlerle mücadele etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknoloji, bir bilgisayar programının belirli bir görevi yerine getirmek için veri analizi yaparak kendini eğitmesine olanak tanır.

Alqahtani ve arkadaşları Android cihazlardaki kötü amaçlı yazılımları tespit etmek için Destek Vektör Makinesi (SVM), Naive Bayes (NB) ve Derin Sinir Ağları (DNN) gibi çeşitli ML sistemlerini önermişlerdir (Alqahtani vd. 2019). Jawed ve arkadaşları hem Windows hem de Android platformlarında ML algoritmalarını kullanarak güvenliği artırmanın bir yolu olarak tuş vuruşu biyometrisi tekniğinin uygulanmasını önermişlerdir. Buna göre kullanıcının davranışı, yazma düzenini yakalayarak kimlik

doğrulama amacıyla analiz edilmiş ve bu sistemle, yetkisiz kullanıcıların tespit edilmesini sağlayan kullanıcı davranışı analizi için tekli sınıflandırma gerçekleştirmek üzere kullanıcının yazma modelinden çeşitli özellikler çıkarılmıştır (Jawed vd. 2018).

Windows ve Android sistemlerde olduğu gibi Linux ortamında benzer savunma zorlukları mevcuttur. Linux'da API tabanlı keylogger sorununu çözmek oldukça güçtür fakat yapay bağımsızlık sistemi (AIS) teknolojisine dayalı bir saldırı tespit sistemi (IDS) kullanarak uç bilgi işlemdeki siber güvenlik tehditlerini azaltmak bir çözüm önerilmiştir. Önerilen bu yaklaşım, sanal makineleri keylogger'ların varlığı için sürekli olarak kontrol eder ve çekirdek bütünlüğünü garanti etmek için ana işletim sistemi ile sanal makine katmanının işbirliği yaptığı bir mimari kullanır. AIS'de kullanılan bu algoritma, çeşitli sorunları çözmek için bağımsızlık sisteminin öğrenme ve hafıza özelliklerinden yararlanmış ve yaklaşımın anormallikleri tespit etmek için bir negatif seçim algoritması (NSA) kullanılmıştır (Huseynov vd. 2020).

Keylogger tespitinde bir diğer çözüm de dosya sistem analizi yerine adli bellek yaklaşımıdır. Ancak, mevcut adli bellek araçlarına, işletim sistemi iç bileşenleri ve tersine mühendislik bilgisi gerektirdiğinden, tüm araştırmacılar tarafından erişilemez. Bu çalışmada araştırmacıların, fiziksel bellek yakalamada keşfedilen kodu taklit eden ve öykünlü kod tarafından gerçekleştirilen tüm eylemleri kaydeden bir motor olan HookTracer'a nasıl yeni yetenekler eklediğini açıklanmaktadır. Bu çalışmaya dayanarak, "hooktracer_messagehooks" adlı, bellekteki bir kancanın kötü amaçlı bir keylogger veya iyi huylu bir yazılımla ilişkili olup olmadığına otomatik olarak karar verebilen yeni bir Volatility eklentisi geliştirilmiştir (Case vd. 2020). Keylogger tespitinde kullanılan ML yaklaşımları incelendiğinde; bazı çalışmalarda keylogger'ları algılamak ve geçersiz kılmak için makine öğrenme algoritmalarını, özellikle Destek Vektör Makinesi algoritmasını kullanan yeni bir algılama tekniği aracılığıyla bu soruna bir çözüm önerilmektedir (Pillai ve Siddavatam 2019). Keylogger tespiti için yapılan bir diğer çalışmadaki veri seti LightGBM çerçevesi kullanılarak eğitilmiş ve test edilmiştir. Model, orijinal dengesiz durumdaki veri setinden kötü amaçlı olayları %99.47 doğrulukla ayırt edebilmiştir (Balakrishnan ve Renjith 2023). Keylogger tespitinde kullanılan ML yaklaşımlarından bir diğer çalışmada, SVM, Rastgele Orman ve Karar Ağacı dahil olmak üzere çeşitli ML algoritmaları kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan ML tekniklerinin performans karşılaştırmaları, çeşitli ölçümler kullanılarak değerlendirildi ve keylogger casus yazılımlarını tespit etmede sistem başarısını belirlemek için sınıflandırma raporuna ve karışıklık matrisine dayalı

olarak sunuldu (Alghamdi vd. 2022). Keylogger tespitinde yapılan bir başka çalışmada ise içeriden gelen saldırganları tespit etmek için ML modeli olarak yine Light Gradient Boosting Machine (LightGBM) kullanılmıştır. Çalışma sonunda model, orijinal dengesiz durumdaki veri setinden kötü amaçlı olayları %99.47 doğrulukla ayırt edebildi (Mohammed vd. 2021). Yapılan başka bir çalışma, kötü amaçlı yazılım algılama ve önleme için kullanılan mevcut ML sınıflandırma algoritmalarının performansının acilen değerlendirilmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Çalışmaya göre mevcut sınıflandırma algoritmaları, kötü amaçlı yazılımların bilgisayar sistemine bulaşmasını tespit etme ve önleme yetenekleri açısından düşük performansa sahiptir. Bu algoritmaların performansının değerlendirilmesi, mevcut algoritmaların zayıflıklarının üstesinden gelebilecek daha sağlam ve verimli algoritmaların oluşturulmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir (Dada vd. 2019). Ayrıca yaygın olarak kullanılan bu makine öğrenmesi algoritmaları Tip 2 diyabet çeşitli tıp alanındaki veri analizlerinde teşhise yönelik olarak kullanılmaktadır (Arslan ve Özdemir 2024; Dörterler vd. 2024).

Android işletim sistemi mimarisi ile güvenlik mekanizması ve android zafiyetlerinden yararlanma senaryolarını bir çalışmada oluşturulmuştur. Bu senaryolar ile Smart Pentester Framework (SPF) aracı kullanılarak çeşitli örnekler üzerinde çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Oluşturulan sınıflandırma ve Kali Linux üzerinde kurulan sanal ortamda gerçekleşen faydalanma yöntemleri senaryoları baz alınarak, android işletim sistemi kullanıcılarının ve geliştiricilerinin olası risklere karşı farkındalıklarının artırılması ortaya koymuşlardır (Özdemir ve Çavşı Zaim 2021). Yapılan literatür taramasında, keylogger tespitinde yaygın olarak kullanılan birden çok Makine Öğrenmesi modelini birlikte ele alıp performans karşılaştırmasına odaklanan hiçbir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu çalışmanın amacı, keyloggerların tespit edilmesinde yaygın olarak kullanılan Light Gradient Boosting Machine (LightGBM), K-Nearest Neighbors (kNN), Decision Tree (DT), ve Random Forest (RF) ML modellerinin aynı veri seti üzerindeki performans değerlerinin karşılaştırılmasına odaklanarak gelecekte bu konuda yapılacak olan çalışmalara katkı sağlamaktır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada ML modellerinin geliştirilmesinde araç olarak Python, Jupyter Notebook ve Colab kullanılmıştır. Python, veri analiz, ön işleme ve grafik işlemlerinde kullanılacak olan programlama dilidir. Jupyter Notebook, kullandığımız veri seti üzerinde veri analizi

yapabileceğimiz ve python kodlarını çalıştıracağımız geliştirme ortamıdır. Colab ise tarayıcı üzerinden Python kodlarını yazıp yürütebilen bir ortamdır.

2.1. Kullanılan Kütüphaneler

Hedeflenen amaç doğrultusunda python programlama dilinin aşağıdaki hazır kütüphaneleri kullanılmıştır;

- numpy (bilimsel hesaplama ve veri işleme ve analizi için)
- pandas (veri işleme, veri analizi, veri temizleme ve veri manipülasyonu için)
- matplotlib (verileri görselleştirmek için)
- seaborn (verileri daha estetik ve bilgilendirici bir şekilde görselleştirmek için)
- qqplot (olasılık dağılımı grafiği (QQ plot) çizmek için kullanılır. Bu grafiğin amacı, bir değişkenin normal dağılıma uygunluğunu görsel olarak kontrol etmektir.)
- metrics (Çeşitli metrikler ve değerlendirme ölçütleri sağlar. Örneğin, doğruluk, hassasiyet, geri çağırma, F1 puanı ve daha fazlası gibi metrikleri hesaplamak için)

2.2. Kullanılan Paketler ve Fonksiyonlar

Python programlama dilini kullanarak geliştirilen modellerin tasarımında aşağıdaki paket ve fonksiyonlar kullanılmıştır;

- Scikit-learn (veri işleme, boyutsal küçülme, model seçimi, regresyon, sınıflandırılması, küme analizi. Bu paket içerisinden kullanılan sınıflar ve fonksiyonlar:
- LabelEncoder (kategorik verileri sayısal verilere dönüştürmek için)
- train_test_split (veri setini eğitim ve test kümelerine bölmek için)
- classification_report, accuracy_score (ML modelinin performansını değerlendirmek için)
- PrecisionRecallCurve, ROCAUC, ConfusionMatrix (sınıflandırma modellerinin performansını değerlendirmek için)
- Hassasiyet-Doğruluk eğrisi (PrecisionRecallCurve) (modelin sınıflandırma performansını analiz etmek için)
- Yellowbrick (görsellerinin kullanacağı renk paletini ayarlamak için)
- KElbowVisualizer (kümeleme analizi için optimal küme sayısını belirlemek için)
- LearningCurve, FeatureImportances (ML modellerinin performansını değerlendirmek için)
- Wrap (Yellowbrick ile uyumlu olmayan ML modellerini sarmalamak için)

- cross_validate (çapraz doğrulama yöntemiyle modelin performansını değerlendirmek için)
- StandardScaler (veri setindeki özellikleri standartlaştırmak için) metrics (çeşitli metrikler ve değerlendirme ölçütleri için)

2.3. Veri Seti

Bu çalışmada Google LLC'nin bir yan kuruluşu olan ve çevrimiçi bir topluluk olan Kaggle (İnt.Kay.1)'de yer alan Keylogger_Detection.csv isimli veri seti kullanılmıştır. Mevcut veriler (İnt.Kay.2)'de 523617 keylogger ve iyi huylu örnek içermektedir. Sınıfların dağılımı aşağıdaki gibidir:

309415 Gözlem ile İyi Huylu Veriler

214202 Gözlem ile Keylogger Verileri

Pandas kütüphanesi kullanılarak 'Keylogger_Detection.csv' dosyasının okunması sağlanacaktır. Daha sonra okunan bu veri setinden bir veri çerçevesi oluşturularak veri kümesi hakkında daha hızlı bir ön izleme yapmak amaçlanmıştır.

2.4. Veri Ön İşleme

Çalışmada, df_dk.isnull().sum() komutu ile, eksik değerlerin sayısını hesaplamasını sağladık. Böylece veri çerçevesindeki her bir hücre için eksiklik durumunu kontrol ederek eksik değerler için True (doğru) değeri, eksik olmayan değerler için False (yanlış) değeri üreten bir boolean veri çerçevesi döndürülmesi sağlanmıştır. Sonrasında, .sum() ifadesi ile her sütundaki True değerlerin toplamını hesaplayarak True değeri eksik değeri temsil ettiği için, her bir sütundaki eksik değerlerin toplam sayısının döndürülmesini sağladık. Eksik değerler, veri analizinde veya işleme süreçlerinde dikkate alınması gereken önemli bir konudur. Sonuç Şekil 1'deki gibidir.

Ardından df_dk.info() ifadesi ile, veri çerçevesinin hafıza kullanımı, sütunların veri türleri, non-null (eksik olmayan) değerlerin sayısı ve bellek kullanımı gösteren bir özet raporun üretilmesi sağlanmıştır.

Sınıflandırma adına; "Class" sütunu df_dk veri çerçevesinden ayrıştırılarak Class_df adında yeni bir Seri nesnesine atandı. Bu işlem, "Class" sütununu ayrı bir değişkende saklamak için kullanıldı. Veri çerçevesindeki "Class" sütununu kullanarak "label" adında yeni bir sütun oluşturulmuştur. Veri çerçevesindeki etiketleri işaretlemek, gereksiz sütunu çıkarmak ve örnekleme yapmak için "Benign" ve "Keylogger" etiketlerini sırasıyla 0 ve 1 olarak değiştirilmiştir.

```
Unnamed: 0      0
Flow ID        2
Source IP      0
Source Port    0
Destination IP 0
..
Idle Mean      4
Idle Std       4
Idle Max       4
Idle Min       4
Class          1
Length: 86, dtype: int64
```

Şekil 1. Eksik değerlerin sayısını gösteren çıktı

"Remove Useless Features" kodu kullanılarak veri çerçevesindeki gereksiz özelliklerin minimum ve maksimum değerleri karşılaştırılarak kaldırılmıştır. "Feature Scaling" kodu ile veri ölçeklendirme işlemi yapılarak verilerin belirli bir aralığa göre standartlaştırılması yapılmıştır. Bu standartlaştırma, sütunun değerlerini sütunun ortalamasından çıkararak ve standart sapmaya bölerek gerçekleştirilmiştir. Normalizasyon işlemi için, sütunun değerlerini minimum ve maksimum değerleri arasında birim aralığa sıkıştırarak gerçekleştirilmiştir. Ardından "for" döngüsü ile veri çerçevesindeki tüm sütunları dolaşarak her bir sütunu standartlaştırmak veya normalize etmek için "standardize" fonksiyonu çağırılmıştır.

2.5. Kullanılan Makine Öğrenmesi Modeli

Bu çalışmada K-Nearest Neighbors (kNN), Decision Tree, Light Gradient Boosting Machine (LGBM) ve Random Forest modelleri kullanılmıştır. kNN, veri setindeki komşulara dayalı olarak sınıflandırma yapabilme yeteneği nedeniyle keylogger detection'da kullanışlı olabileceği düşünülmüştür. Decision Tree (Karar ağacı), belirli özelliklerin önemini ve hangi kombinasyonların keylogger'ı doğru şekilde tahmin etmeye yardımcı olduğunu ortaya çıkarabileceği düşünülmüştür. LGBM algoritması, veri setindeki özellikleri kullanarak keylogger'ı tespit etmek için karmaşık bir model oluşturabilir. LGBM, yüksek doğruluk ve hızlı eğitim süresi gibi avantajlarından dolayı seçilmiştir. Son olarak Random Forest modelinin, veri setindeki farklı özelliklerin önemini ve etkisini öğrenmek için kullanılabileceği ve genellikle aşırı uyumu (overfitting) önlemek için iyi bir seçim olduğu düşünülmüştür.

	Source Port	Destination Port	Protocol	Flow Duration	Total Fwd Packets	Total Backward Packets	Total Length of Fwd Packets	Total Length of Bwd Packets	Fwd Packet Length Max	Fwd Packet Length Min	...
1194	47717.0	80.0	6.0	60458468.0	29.0	65.0	976.0	85705.0	494.0	0.0	...
1627	62322.0	53.0	17.0	1118.0	1.0	1.0	30.0	226.0	30.0	30.0	...
1486	36178.0	443.0	6.0	254942.0	10.0	8.0	688.0	5169.0	354.0	0.0	...
1837	54447.0	80.0	6.0	8336699.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	...
664	39231.0	443.0	6.0	13923619.0	3.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	...

5 rows × 81 columns

Şekil 2. Her bir etiketin kaç gözleme sahip olduğunu gösteren çıktı

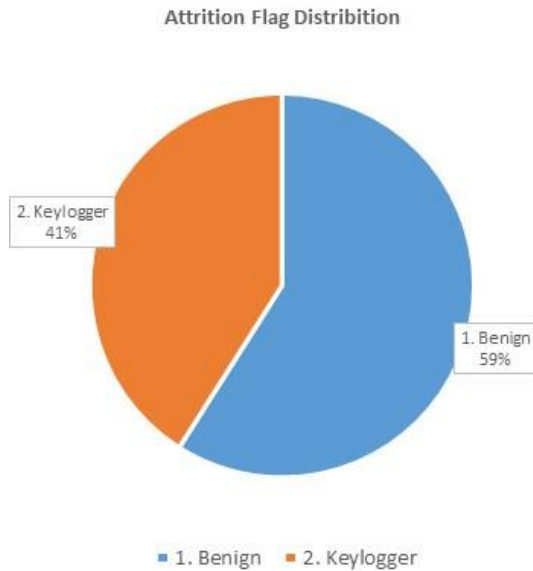
	Source Port	Destination Port	Protocol	Flow Duration	Total Fwd Packets	Total Backward Packets	Total Length of Fwd Packets	Total Length of Bwd Packets	Fwd Packet Length Max	Fwd Packet Length Min	...
0	-0.233494	-0.351011	-0.490176	0.039742	-0.013349	-0.043985	-0.087417	-0.045804	0.016123	-0.207574	...
1	0.816404	-0.351011	-0.490176	-0.471632	1.096175	0.454328	0.032215	0.439023	0.875028	-0.207574	...
2	-2.070073	3.025506	-0.490176	-0.489904	-0.096861	-0.059162	-0.154847	-0.052244	-0.409159	-0.207574	...
3	-0.850547	-0.377187	1.958197	-0.466274	-0.108791	-0.056632	-0.158714	-0.051848	-0.453633	0.438340	...
4	0.746738	-0.351011	-0.490176	-0.170973	-0.084931	-0.059162	-0.168139	-0.052244	-0.562039	-0.207574	...

5 rows × 69 columns

Şekil 3. Sonuç olarak elde edilen veri çerçevesinin ilk beş satırı

2.6. Görselleştirme ve Bilgi Edinme

Veri görselleştirme adına öncelikle sınıf dağılımını görselleştirmek için ("Attrition Flag Distribution") isimli ve 8X8 inç olan Şekil 4'te görülen pasta grafiği oluşturulmuştur. Bu grafik, Benign yani iyi huylu ve Keylogger sınıflarının yüzdesini ve görsel olarak nasıl dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4. İyi huylu (benign) ve kötü huylu verilerin dağılımı

3. Bulgular

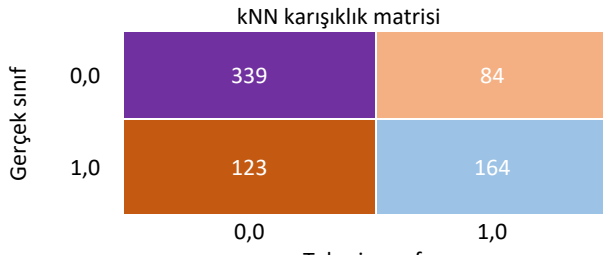
Kullanılan modeller üzerinde sırasıyla, çapraz doğrulama için ortalama doğruluk skoru, performans hesaplamaları ve karışıklık matris değerleri hesaplanmıştır. Çizelgede yer alan bu ifadeler bizlere farklı bilgiler vermektedir.

Bunlardan çapraz doğrulama skoru ortalaması, ML modellerinin doğruluklarını değerlendirmek için kullanılan bir ölçüdür. Çapraz doğrulama, veri kümesini farklı parçalara böler ve her bir parça üzerinde modeli eğitir ve test eder. Sonuçlar daha sonra bir araya getirilir ve ortalama doğruluk skoru hesaplanır. Performans hesaplamaları, modelin ne kadar iyi çalıştığını değerlendirmek için yapılan çeşitli hesaplamalardır. Bu hesaplamalar arasında doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru gibi performans ölçümleri bulunmaktadır. Çizelge 1., Çizelge 2, Çizelge3 ve Çizelge 4'de her bir model için bu performans değerler verilmiştir.

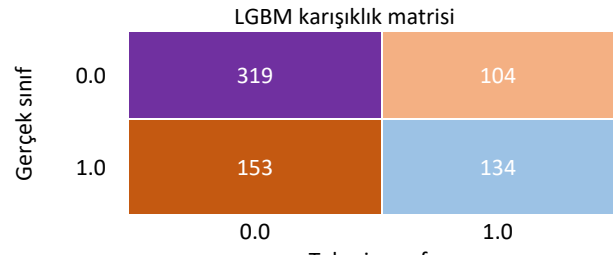
Çizelge 1. kNN modeli için sonuçlar

Model: K-Nearest Neighbors (kNN)				
Çapraz doğrulama skoru ortalaması	0.7022535211267606			
Model Performans Değerleri				
	Kesinlik	Duyarlılık	F1_skor	Support
0.0	0.73	0.80	0.77	423
1.0	0.66	0.57	0.61	287
Doğruluk			0.71	710
Macro avg	0.70	0.69	0.69	710
Weighted avg	0.70	0.71	0.70	710

Karışıklık matris değerleri ise, bir sınıflandırma modelinin performansını değerlendirmek için kullanılan bir matristir. Karışıklık matrisi, doğru ve yanlış sınıflandırılan örneklerin sayısını gösterir. Bu matris, modelin hangi sınıfları ne kadar doğru tahmin ettiğini gösterir. Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de her bir modele ait karışıklık matrisleri görülmektedir.



Şekil 4. kNN için karışıklık matrisi



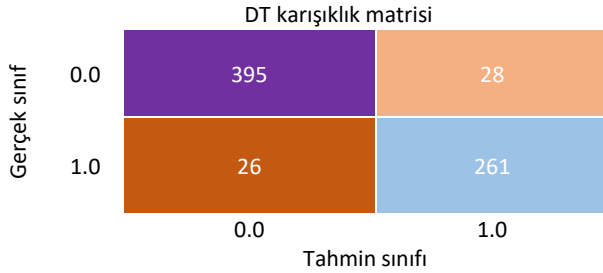
Şekil 6. LGBM için karışıklık matrisi

Çizelge 2. Decision Tree (DT) Modeli için sonuçlar

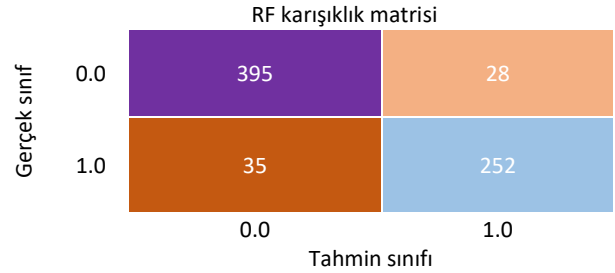
Model: Decision Tree (DT)				
Çapraz doğrulama skoru ortalaması	0.920281690140845			
Model Performans Değerleri				
	Kesinlik	Duyarlılık	F1_skor	Support
0.0	0.94	0.93	0.94	423
1.0	0.90	0.91	0.91	287
Doğruluk	0.92			710
Macro avg	0.92	0.92	0.92	710
Weighted avg	0.92	0.92	0.92	710

Çizelge 4. RF Modeli için Sonuçlar

Model: LGBM				
Çapraz doğrulama skoru ortalaması	0.9188732394366198			
Model Performans Değerleri				
	Kesinlik	Duyarlılık	F1_skor	Support
0.0	0.92	0.93	0.93	423
1.0	0.90	0.88	0.89	287
Doğruluk	0.91			710
Macro avg	0.91	0.91	0.91	710
Weighted avg	0.91	0.91	0.91	710



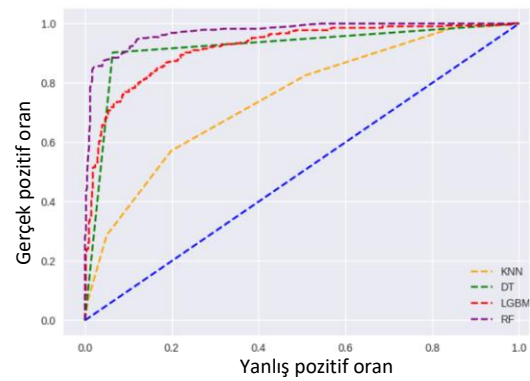
Şekil 5. DT için karışıklık matrisi



Şekil 7. RF için karışıklık matrisi

Çizelge 3. LGBM modeli için sonuçlar

Model: LGBM				
Çapraz doğrulama skoru ortalaması	0.6380281690140845			
Model Performans Değerleri				
	Kesinlik	Duyarlılık	F1_skor	Support
0.0	0.68	0.75	0.71	423
1.0	0.56	0.47	0.51	287
Doğruluk	0.92			710
Macro avg	0.62	0.61	0.61	710
Weighted avg	0.63	0.64	0.63	710

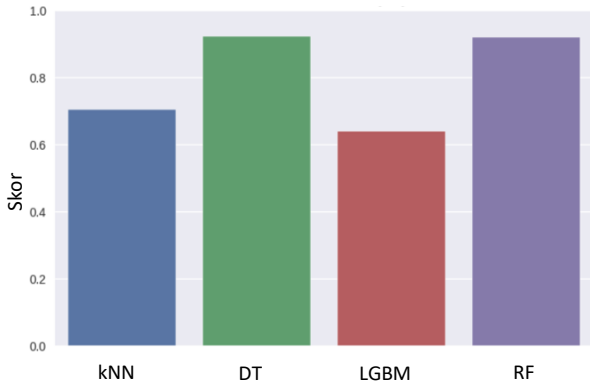


Şekil 8. Dört modele ait ROC-AUC eğrisi sonuçları

Çalışmada ayrıca, eşik değerlerinin sınıflandırma problemlerinde performans metriği olarak kullanılan ROC-AUC eğrileri hesaplanmıştır. ROC-AUC eğrileri Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu çalışmada kullanılan dört modele ait doğruluk skorlarının sıralaması Çizelge 5'te verilmiştir. Ayrıca bu modellere ait performans karşılaştırma grafiği de Şekil 9'da gösterilmiştir.

Çizelge 5. Dört modele ait doğruluk skorları

	Model	Skor
1	DT	0.920282
2	RF	0.918873
3	kNN	0.702254
4	LGBM	0.638028



Şekil 9. Dört modele ait performans karşılaştırması grafiği

4. Sonuç ve Tartışma

Yapılan literatür taramasına dayanarak bu çalışmada keylogger tespitinde sıkça kullanılan modeller belirlenmiştir. Buna göre, veri setimiz üzerinde sırasıyla K-Nearest Neighbors, Decision Tree, (kNN), Light Gradient Boosting ve Random Forest (RF) olmak üzere dört farklı makine öğrenmesi modeli değerlendirilmiştir. Bu modellerin performanslarını anlamak için doğruluk skorları ve AUC değerleri kullanılmıştır.

Verilerimize dayanarak yapılan model karşılaştırmasında, iki farklı ölçüt olan AUC (Area Under the Curve) skoru ve doğruluk skoru kullanılmıştır. İki metrik arasındaki farklı sonuçlar, modellerin performansının farklı açılardan değerlendirilmesini sağlar.

AUC skoru, sınıflandırma modellerinin hassasiyetini ve özgüllüğünü ölçen bir ölçüdür. Bu skor, bir sınıflandırma modelinin pozitif ve negatif örnekleri doğru bir şekilde ayırma yeteneğini değerlendirir. Random Forest modeli, en yüksek AUC skoruna sahiptir (0.9724), ardından Decision Tree (0.9193) ve LightGBM (0.9187) modellerinin sonuçları sıralanmaktadır. kNN modeli ise en düşük AUC skoruna sahiptir (0.7471). Bu sonuçlar, Random Forest modelinin diğer modellere kıyasla daha iyi sınıflandırma performansı gösterdiğini göstermektedir.

Doğruluk skoru, bir sınıflandırma modelinin doğru sınıflandırılan örneklerinin oranını ölçer. Decision Tree (0.9203) ve Random Forest (0.9189) modelleri, yüksek doğruluk skorlarına sahipken, kNN (0,7023) ve LightGBM (0.6380) modelleri ise daha düşük doğruluk skorlarına sahiptir. Bu sonuçlar, Decision Tree ve Random Forest modellerinin diğer modellere göre daha iyi doğruluk sağladığını gösterirken, kNN ve LightGBM modellerinin daha düşük performans gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, AUC skoru ve doğruluk skoru kullanılarak yapılan değerlendirmeler farklı sonuçlar ortaya koymaktadır. AUC skoru, sınıflandırma performansını daha geniş bir perspektiften değerlendirirken, doğruluk

skoru doğru sınıflandırma oranına odaklanmaktadır. Random Forest modeli, hem AUC skoru hem de doğruluk skoru açısından diğer modellere göre daha iyi performans göstermektedir.

AUC skoru en yüksek olan Random Forest modelini mevcut güvenlik sistemine entegre etmeye karar veren bir kuruluş, sisteme dahil edilen bilgisayarların kullanımını izleyerek ve kullanıcıların girişlerini analiz ederek potansiyel keylogger'ları tespit edebilir. Örneğin, model, normalde kullanıcı tarafından giriş yapılan bir alanın, anormal şekilde uzun bir süre boyunca pasif kalması durumunda alarm verebilir veya belirli tuş kombinasyonlarına anormal sıklıkta basılması durumunda uyarı verebilir.

Bu şekilde, Random Forest modeli entegre edildikten sonra, kuruluşun bilgi güvenliği ekibi potansiyel keylogger saldırılarını daha hızlı ve etkili bir şekilde tespit edebilir ve bu tür saldırılara karşı daha iyi korunabilir hale gelebilir. Bu da kuruluşun güvenlik sistemlerindeki performansını artırabilir ve bilgi güvenliği açısından daha sağlam bir yapı oluşturabilir.

Ancak, model seçimi yaparken tek bir metrik üzerinden değil, birden fazla metriği bir arada değerlendirmek gereklidir. Her iki sonucun da dikkate alınması, veri setiniz için en uygun modeli seçmenize yardımcı olacaktır. Ayrıca, model seçiminde kullanılan veri setinin özellikleri, boyutu, hesaplama maliyeti ve diğer spesifik gereksinimler de göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu çalışma yöntemsel açıdan genişletilmek adına, kullanılan modellerin performansını artırmak için farklı öznelikler eklenebilir veya mevcut özneliklerin daha derinlemesine incelenmesi yapılabilir. Ayrıca farklı ML modellerinin veya algoritmalarının performans karşılaştırmaları da eklenebilir. Kullanılan modellerin hiper parametrelerinin daha iyi ayarlanması için farklı optimizasyon teknikleri de denenebilir.

Çalışmanın konu açısından genişletilmesi adına, daha geniş ve çeşitli keylogger veri setleri kullanılabilir. Ayrıca keylogger'ların algılanması ve gizlilik ihlallerinin önlenmesi için yeni yöntemler geliştirilebilir veya mevcut yöntemler iyileştirilebilir. Bu çalışma keylogger tespitinde çeşitli makine öğrenmesi metodlarının kullanılmasıyla kötü amaçlı yazılım tespitinde dair yapılacak çalışmalara kaynak teşkil edecektir.

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.

5. Kaynakça

- Alghamdi, S. M., Othathi, E. S. and Alsulami, B. S., 2022. *Detect keyloggers by using machine learning*. 2022 Fifth National Conference of Saudi Computers Colleges (NCCC). Makkah, Saudi Arabia, 193-200. <https://doi.org/10.1109/nccc57165.2022.10067780>
- Alqahtani, E. J., Zagrouba, R. and Almuhaideb, A., 2019. *A survey on android malware detection techniques using machine learning algorithms*. 2019 Sixth International Conference on Software Defined Systems (SDS). Rome, Italy, 110-117, <https://doi.org/10.1109/sds.2019.8768729>
- Arslan, N. N. and Özdemir, D., 2024. A comparison of traditional and state-of-the-art machine learning algorithms for type 2 diabetes prediction. *Journal of Scientific Reports-C*, **006**, 1-11.
- Balakrishnan, Y. and Renjith, P. N., 2023. *An analysis on keylogger attack and detection based on machine learning*. 2023 International Conference on Artificial Intelligence and Knowledge Discovery in Concurrent Engineering (ICECONF). Chennai, India, 1-8. <https://doi.org/10.1109/iceconf57129.2023.10083937>
- Case, A., Maggio, R. D., Firoz-Ul-Amin, M., Jalalzai, M. M., Ali-Gombe, A., Sun, M. and Richard III, G. G., 2020. Hooktracer: Automatic detection and analysis of keystroke loggers using memory forensics. *Computers & Security*, **96**, 101872. <https://doi.org/10.1016/j.cose.2020.101872>
- Creutzburg, R., 2017. *The strange world of keyloggers-an overview, Part I*. IS&T Int'l. Symp. on electronic imaging: mobile devices and multimedia: Enabling technologies, Algorithms, and Applications, 139 - 148, Burlingame, California USA. <https://doi.org/10.2352/issn.2470-1173.2017.6.mobmu-313>
- Dada, E. G., Bassi, J. S., Hurcha, Y. J. and Alkali, A. H., 2019. Performance evaluation of machine learning algorithms for detection and prevention of malware attacks. *IOSR Journal of Computer Engineering*, **21(3)**, 18-27. <https://doi.org/10.9790/0661-2103011827>
- Dörterler, S., Dumlu, H., Özdemir, D. and Temurtaş, H., 2024. Hybridization of meta-heuristic algorithms with k-means for clustering analysis: Case of medical datasets, *Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **10 (1)**, 1–11. <https://doi.org/10.30855/gmbd.0705N01>
- García-Teodoro, P., Gómez-Hernández, J. A. and Abellán-Galera, A., 2022. Multi-labeling of complex, multi-behavioral malware samples. *Computers & Security*, **121**, 102845. <https://doi.org/10.1016/j.cose.2022.102845>
- Hung, C. W., Hsu, F. H., Wang, C. S. and Lee, C. H., 2020. Keyloggers prevention with time-sensitive obfuscation. *International Journal of Computer and Information Engineering*, **14(6)**, 225-229.
- Huseynov, H., Kourai, K., Saadawi, T. and Igbe, O., 2020. *Virtual machine introspection for anomaly-based keylogger detection*. 2020 IEEE 21st International Conference on High Performance Switching and Routing (HPSR). Newark, NJ, USA, 1-6. <https://doi.org/10.1109/hpsr48589.2020.9098980>
- Jawed, H., Ziad, Z., Khan, M. M. and Asrar, M., 2018. Anomaly detection through keystroke and tap dynamics implemented via machine learning algorithms. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, **26(4)**, 1698-1709. <https://doi.org/10.3906/elk-1711-410>
- Kazi, A., Mungekar, M., Sawant, D. and Mirashi, P., 2023. Keylogger detection. *International Research Journal of Modernization in Engineering Technology and Science*, **05(04)**, 4897-4902. <https://doi.org/10.56726/irjmets37020>
- Mohammed, M. A., Kadhem, S. M. and Maisa'a, A. A., 2021. Insider attacker detection based on body language and technical behavior using light gradient boosting machine (LightGBM). *Tech-Knowledge*, **1(1)**, 48-66.
- Moskovitch, R., Elovici, Y. and Rokach, L., 2008. Detection of unknown computer worms based on behavioral classification of the host. *Computational Statistics & Data Analysis*, **52(9)**, 4544-4566. <https://doi.org/10.1016/j.csda.2008.01.028>
- Özdemir, D. and Çavşi Zaim, H., 2021. investigation of attack types in android operating system, *Jornal of Scientific Reprints-A*, **046**, 34–58.
- Pillai, D. and Siddavatam, I., 2019. A modified framework to detect keyloggers using machine learning algorithm. *International Journal of Information Technology*, **11**, 707-712. <https://doi.org/10.1007/s41870-018-0237-6>
- Ruhani, A. B. B. and Zolkipli, M. F., 2023. Keylogger: The unsung hacking weapon. *Borneo International Journal*, **6(1)**, 33-43.
- Singh, A. P. and Singh, V., (2018). *Infringement of prevention technique against keyloggers using sift attack*. 2018 International Conference on Advanced

Computation and Telecommunication (ICACAT),
Bhopal, India, 1-4.
<https://doi.org/10.1109/icacat.2018.8933805>

Wajahat, A., Imran, A., Latif, J., Nazir, A. and Bilal, A.,
(2019). *A novel approach of unprivileged keylogger
detection*. 2019 2nd International Conference on
Computing, Mathematics and Engineering
Technologies (iCoMET), Sukkur, Pakistan, 1-6,
<https://doi.org/10.1109/icomet.2019.8673404>

İnternet kaynakları

1- [https://www.kaggle.com/datasets/subhajournal/
keylogger-detection](https://www.kaggle.com/datasets/subhajournal/keylogger-detection) (01.05.2023)

2- Lenaerts-Bergmans, B., Keyloggers:
How They Work And How To Detect Them,
[https://www.crowdstrike.com/cybersecurity-101/attack-
types/keylogger/](https://www.crowdstrike.com/cybersecurity-101/attack-types/keylogger/) (01.06.2023)

Sulardan Bentonit ile Nikel ve Kadmiyum Gideriminde Sıcaklık, Doz, Boyut ve Temas Süresinin Etkilerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 07.03.2024

Kabul/Accepted: 03.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Investigation of the Effects of Temperature, Dose, Size and Contact Time on Nickel and Cadmium Removal from Waters with Bentonite

Özlem GÜLLÜ^{1*} , Nahide Feyza ÇETİN ASLAN² 

¹ Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

² Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Aksaray, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Ağır metaller, birikim özelliği ve akuatik ortamlardan uzaklaştırılmasındaki güçlük gibi nedenlerle suların kalitesinin bozulup kirlenmesine yol açmaktadır. Nikel (Ni) ve kadmiyum (Cd) da bu ağır metaller arasında yer almaktadır. Bu çalışmada adsorban olarak Eskişehir bölgesinden temin edilen bentonit kullanılarak sulardan nikel ve kadmiyumun giderimi amaçlanmıştır. Bentonit kili üzerine nikel ve kadmiyumun maksimum adsorpsiyonunu sağlamak amacıyla pH değeri, adsorban dozu, karıştırma süresi, hız ve metal iyonu konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiş, analiz edilmiş ve optimizasyonu sağlanmıştır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanmıştır. 0.1 mg/L (100 ppb) başlangıç konsantrasyonu için optimum adsorban dozu nikel ve kadmiyum için 1 g/25 mL olarak belirlenmiştir. Deneyler sırasında 30. dakikada adsorpsiyon prosesi denge haline gelmiş, her iki ağır metal için de maksimum giderim verimi ise 40°C'de elde edilmiştir. Adsorban boyutu deneylerinde ise en yüksek verim, Nikel için 0.5 mm olarak belirlenirken kadmiyum için ise >2 mm boyutta tespit edilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyduğu görülmektedir. Çalışma sonucunda, Eskişehir bölgesinden elde edilen bentonit kilinin sulu çözeltiden kadmiyumun ve nikelin uzaklaştırılması için etkili bir şekilde kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon; Nikel, Kadmiyum; Bentonit, İzoterm; Kinetik

Abstract

Heavy metals cause water quality deterioration and pollution due to their accumulation and difficulty removing them from aquatic environments. Nickel (Ni) and cadmium (Cd) are among these heavy metals. This study used bentonite from the Eskişehir region as adsorbent to remove nickel and cadmium from synthetically prepared water. To ensure maximum adsorption of nickel and cadmium on bentonite clay, parameters such as pH value, adsorbent dose, mixing time, speed and metal ion concentration were investigated, analyzed and optimized. The experimental data were fitted to Langmuir and Freundlich adsorption isotherm. For an initial concentration of 0.1 mg/L (100 ppb), the optimum adsorbent dose was determined as 1 g/25 mL for nickel and cadmium. During the experiments, the adsorption process reached equilibrium at 30 minutes and the maximum removal efficiency for both heavy metals was obtained at 40°C. In adsorbent size experiments, the highest efficiency was determined as 0.5 mm for nickel and >2 mm for cadmium. It is seen that the experimental data fit the Langmuir and Freundlich adsorption models. As a result of the study, it was revealed that bentonite clay obtained from the Eskişehir region can be used effectively for the removal of cadmium and nickel from aqueous solution.

Keywords: Adsorption; Nickel; Cadmium; Bentonite; Isotherm; Kinetics

1. Giriş

Ağır metallerin insan ve çevre sağlığı bakımından tehdit oluşturmasına neden olan biyolojik olarak parçalanamaz olmaları, ayrışmaya karşı dirençli olmaları, birikim yapabilmeleri ve besin zincirine karışarak diğer canlılara ulaşabilme özellikleridir. Bu özellikleri nedeniyle de su ve atık sulardan giderimleri önemli hale gelmektedir. Ağır metallerin giderilmesi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, kimyasal pıhtılaştırma ve çöktürme (Charerntanyarak 1999), ultrafiltrasyon (Landáburu-

Aguirre et al. 2009) ve adsorpsiyon (Jiang et al. 2010, Ahn et al. 2009, Jusoh et al. 2007) gibi çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir (Galindo et al. 2013).

Adsorpsiyon, ağır metallerin giderilmesinde daha verimli, güvenli, ekonomik ve yaygın olarak kullanılan fizyokimyasal bir süreçtir (Kurniawan et al. 2006, Khan et al. 2018). Düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak yapılan adsorpsiyon, ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde uygulanmaktadır (Ünlü and Ersöz 2006). Çalışmaya konu olan kadmiyum

(Cd) ve nikel (Ni) ise gelişmekte olan ülkelerde sıkça kullanılmaları ve bozunmayan yapıları nedeniyle büyük endişe kaynağıdır. Kadmiyum, insan ve çevre sağlığı için tehlikeli özelliğe sahip ağır metallere bir tanesidir. Nikel ve bileşiklerinin normal seviyelerin ötesinde teması, alerjik dermatit, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları, gastrointestinal bozukluklar, akciğer fibrozu, akciğer ve burun kanseri dahil olmak üzere insan sağlığını etkileyebilir (Kushwaha et al. 2020; Kayranlı et al. 2022). Son yıllarda, Cd (II) ve Ni (II)'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır (Benguella and Benaissa 2002, Gomez-Salazar et al. 2003, Gupta et al. 2003, Singh et al. 2005, Nwabanne and Ibbokwe 2008, Torab-Mostaedi 2010).

Adsorpsiyon sürecinde aktif karbon (Jusoh et al. 2007), kaolinit (Gupta and Bhattacharyya 2006), doğal ve sentetik zeolitler (Ouki and Kavannagh 1999), pirinç kabuğu (Vieira et al. 2012), killer (Vieira et al. 2010) gibi farklı birçok adsorban kullanılmıştır. Killer, yüksek katyon değişim kapasitesi özelliğine sahip olup kolayca temin edilen düşük maliyetli adsorbanlardır. Ayrıca geri dönüştürülebilir ve sonraki döngüler için yeniden kullanılabilir (Galindo et al. 2013). Smektit grubu kil minerallerinden biri olan bentonitin kristal yapısı üç tabakalı olup şişme özelliği nedeniyle de adsorpsiyon prosesinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tahir and Rauf 2003). Adsorpsiyon prosesi yanında birçok uygulamada en çok tercih edilen kil minerali özelliği taşıyan bentonitin yüksek yüzey alanına sahip olması ve iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olması tercih sebepleri arasındadır (Kalpaklı 2018). Bentoniti oluşturan mineraller, alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristaller (başlıcası montmorillonit)'dir. Bentonit koloidal silis yapılı, sert olmayan, gözenekleri fazla ve şekil alabilen rengi oldukça açık bir kaya olarak gözlemlenir (Temelli 2005). Günümüzde bentonitin kullanım alanları döküm sanayi, petrol endüstrisi, gıda, çimento üretimi, seramik üretimi, kâğıt üretimi, temizleyici kimyasal üretimi, lastik ve kauçuk endüstrileri ve su arıtımı olmak üzere birçok farklı endüstri alanı olarak sayılabilir. Özellikle yüksek ağır metal içeriği olan atıkların bertarafında geniş yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi, organik ve inorganik iyonları adsorplama eğilimi gibi özellikleri nedeniyle fazlaca tercih edilerek oldukça yaygın bir kullanım alanı sunmaktadır (Donat et al. 2005).

Bu çalışmada, bentonit minerali kullanılarak sulu çözeltilerden Ni ve Cd adsorplama kapasitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi

üzerinde pH, adsorban dozu, temas süresi ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Denge verilerini incelemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Ni ve Cd adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin Freundlich izotermine göre matematiksel olarak daha anlamlı olduğu belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot/Materials and Methods

2.1. Adsorban

Bentonit, doğal adsorban olarak yaygın kullanılan kil minerallerinden bir tanesidir. %80'den fazla montmorillonit ($5Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 24SiO_2 \cdot 6H_2O(Na_2O, CaO)$) içeren bentonit, smektit grubu kil minerallerinden bir tanesi olup griden siyaha, yeşilden beyaza kadar farklı renklerde olabilmektedir. Genel olarak sabunumsu ve balmumsu bir dış görünüme sahip olan bentonitler su içinde belli bir sıcaklığa kadar bir miktar şişme özelliği gösterir ($600^\circ C$ 'den sonra bu özellik kaybolur) ve kurutulduğunda çatlaklı patlamış mısır görüntüsü verir. Özgül ağırlığı $2.7-2.8 \text{ g/cm}^3$ olan kuru bentonit, toz haline getirildiğinde yoğunluğu $1.6-1.8 \text{ g/cm}^3$ aralığına kadar düşebilmektedir (Temelli 2005).

2.2. Yöntem

Cd ve Ni çözeltileri analitik saflıkta kadmiyum klorür ($CdCl_2$) ve nikel klorür ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) kullanılarak hazırlanmıştır. Cd(II) ve Ni(II) çözeltileri sırasıyla 1000 mg/L Cd(II) ve Ni(II) içeren stok çözeltilerden hazırlanmıştır.

Çalışmada adsorban olarak elek analizi yapılan ve $0,5 \text{ mm}$, 1 mm , 2 mm ve $>2 \text{ mm}$ olarak 4 farklı tane boyutlu bentonit numuneleri kullanılmıştır. Daha sonra hassas terazide 0.05 , 0.15 , 0.5 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 ve 3 gr olacak şekilde tartılarak farklı boyut ve miktarlarda 25 ml 'lik deney tüplerine ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözeltilerden eklenerek pH değerleri $0.1M$ NaOH veya $0.1M$ HNO_3 çözeltisi kullanılarak 3 , 4 , 5 , 5.5 , 6 , 6.5 , 7 ve 8 'e ayarlanmıştır. Hazırlanan örnekler çalkalayıcıya konularak 5 , 10 , 15 , 30 , 45 , 60 , 90 ve 120 dk süreyle 180 rpm 'de çalkalanmıştır. Deneyler $20^\circ C$, $25^\circ C$, $40^\circ C$ ve $60^\circ C$ sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon giderim verimi hesaplanırken eşitlik (1) kullanılmıştır.

$$\left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] * 100 \quad (1)$$

C_0 : Çözeltinin ilk konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$),

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözelti içerisinde kalan ağır metal konsantrasyonunu ($\mu\text{g/L}$)

3. Bulgular

3.1. Adsorban dozunun etkisi

Adsorban dozu, adsorpsiyon proseslerindeki önemli parametrelerden biridir. Çünkü belirli çalışma koşulları altında adsorbatın belirli bir başlangıç konsantrasyonu için bir adsorbanın kapasitesini belirler (Torab-Mostaedi 2010).

Bentonit kullanılarak giderim ve optimum bentonit adsorpsiyon dozunun belirlenebilmesi amacıyla 1 mm boyuta sahip 0.05, 0.15, 0.5 ve 1g (hassas terazide tartılarak) lık bentonit örnekleri 100 ppb'lik (0.1 ppm) 25 ml Ni-Cd sulu çözeltisine ilave edilmiştir. Numuneler 60 dk süreyle 5°C ortam sıcaklığında çalkalanmıştır. Çözelti üzerinde oluşan sıvı faz enjektörle alınarak numune içerisinde katı madde kalma ihtimaline karşı filtrelenerek 10 ml'lik tüplere konulmuştur. Ölçümler ICP MS cihazında TS EN 17294 metodu ile analiz edilmiş ve optimum adsorban miktarı belirlenmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Adsorban dozu-Ni/Cd giderim verimi verileri

	Adsorban Dozu (gr)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
Ni	0.05	34.341	65.66
	0.15	10.833	89.17
	0.50	9.299	90.70
	1.00	6.477	93.52
Cd	0.05	34.401	65.60
	0.15	8.776	91.22
	0.50	7.703	92.30
	1.00	0.591	99.41

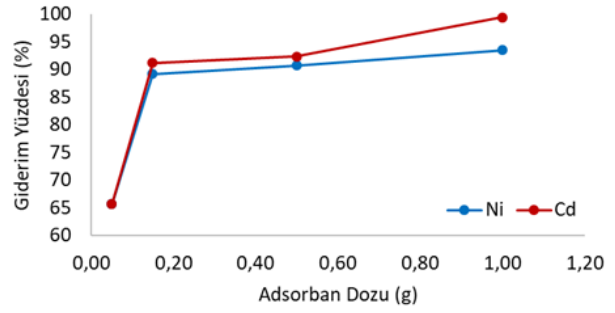
Çalışmada adsorban dozunun 0.05 g'dan 1 g'a çıkarılması ile birlikte adsorbe edilecek çözünen için daha fazla adsorban yüzeyi sağladığından dolayı (Genç et al. 2003; Anna et al., 2015) yüzey alanının artmış ve böylelikle nikel ve kadmiyum iyonları için aktif tutucu sayısının artırmıştır. Sonuç olarak adsorban dozu artışıyla nikel giderim verimi %65.66'dan %93.52'ye, kadmiyum için ise giderim verimi %65.60'dan %99.41'e yükselmiştir (Şekil 1).

Adsorpsiyon giderim verim grafiği incelendiğinde maksimum nikel ve kadmiyum giderimi için optimum adsorban dozunun 1g olduğu görülmektedir.

3.2. Adsorban boyutunun etkisi

Killer, toprakların mineral fraksiyonunun ana bileşenleridir. Küçük partikül boyutları, lamel yapıları ve negatif yüklü yüzeyleri nedeniyle etkili doğal adsorbanlardır, bu da onları iyon değişimi veya elektrostatik çekim için geniş reaktif yüzey alanlarına sahip iyi katyon adsorbanları yapar (Draoui et al., 1999). Çalışmada adsorban boyutunun artmasıyla giderim

veriminde önce düşüş ve sonrasında tekrar yükselme eğilimi gözlenmiştir (Çizelge 2, Şekil 2).

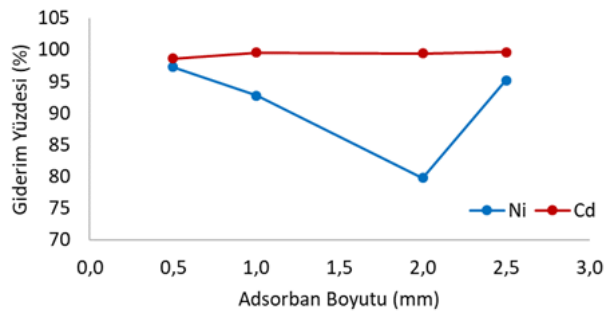


Şekil 1. Adsorban dozunun Nikel ve Kadmiyum giderimine etkisi.

Çizelge 2. Adsorban boyutu-Ni/Cd giderim verimi verileri

	Adsorban Boyutu (mm)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
Ni	0.5	2.701	97.30
	1.0	7.262	92.74
	2.0	20.236	79.76
	>2.0	4.831	95.17
Cd	0.5	1.352	98.65
	1.0	0.449	99.55
	2.0	0.587	99.41
	>2.0	0.346	99.65

Kil adsorbanın gözenek özelliklerinin (yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi gibi) ve partikül boyutunun, adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon oranını belirlemede önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Tsai et al. 2003). Çalışmada kadmiyum konsantrasyonundaki değişim ile adsorban boyutu karşılaştırıldığında adsorban boyutundaki değişimin giderim verimine etkisinin çok fazla olmadığı görülmektedir.



Şekil 2. Adsorban boyutunun Nikel ve Kadmiyum giderimine etkisi

Maksimum nikel giderimi 0.5 mm boyutundaki adsorban kullanılarak elde edilirken kadmiyum için maksimum giderim >2.0 mm boyutundaki adsorbanla yapılan deneylerde elde edilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar da göstermiştir ki parçacık boyutunun küçük

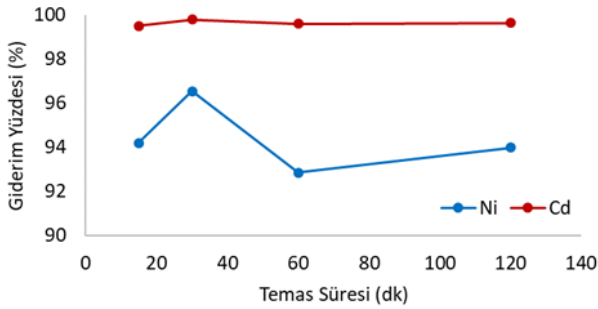
olması yüzey alanını artırmış buna bağlı olarak da adsorplama kapasitesi artmıştır.

3.3. Temas süresinin etkisi

Kadmiyum ve nikel adsorpsiyonu hızlı bir süreç olduğundan dolayı adsorpsiyonun >%95'inin ilk 10 dakika içinde gerçekleştiği ve 1 saat içerisinde dengeye ulaştığı bilinmektedir (Statillan-Medrano ve Jurinak 1975; Chen et al. 2011). Bunun için çalışmada optimum temas süresinin belirlenmesinde 120 dakikalık süre baz alınmıştır. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda nikel gideriminde temas süresi artışıyla giderim verimi ilk önce arttığı daha sonra azalarak bir süre sonra yeniden artışa geçtiği ve başlangıç seviyesine yaklaştığı gözlenirken kadmiyum gideriminde ise temas süresinin artışıyla giderim verimi önce bir miktar artmış sonrasında yine bir miktar azalarak devam ettiği gözlenmiştir (Çizelge 3, Şekil 3).

Çizelge 3. Temas süresi-Ni/Cd giderim verimi verileri

	Temas Süresi (dk)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
Ni	15	5.811	94.19
	30	3.454	96.55
	60	7.138	92.86
	120	6.015	93.99
Cd	15	0.497	99.50
	30	0.201	99.80
	60	0.394	99.61
	120	0.351	99.65



Şekil 3. Temas süresinin Nikel ve Kadmiyum giderim verimine etkisi

Şekilde nikel ve kadmiyum gideriminde maksimum verimin (sırasıyla %96.55 ve %99.80) 30. dk'da elde edildiği görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve daha sonra durağan hale geçtiğini (Kushawa et al. 2020) ifade etmektedir.

3.4. Sıcaklığın etkisi

Çalışma kapsamında optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi amacıyla bentonit kullanılarak nikel ve kadmiyum gideriminde sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için Ni-Cd çözeltisine 1 mm boyuta sahip 0.15 g bentonit

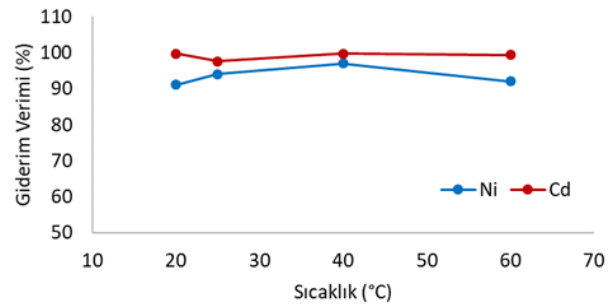
eklenmiş ve 20°C, 25°C, 40°C ve 60°C sıcaklık altında 60 dk süreyle karıştırılarak deney gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4). Elde edilen veriler grafiklendirilerek optimum sıcaklık şartları belirlenmiştir (Şekil 4).

Çizelge 4. Sıcaklık-Ni/Cd giderim verimi verileri

	Sıcaklık (°C)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
Ni	20	8.923	91.08
	25	5.942	94.06
	40	2.969	97.03
	60	7.940	92.06
Cd	20	0.284	99.72
	25	2.430	97.57
	40	0.282	99.72
	60	0.568	99.43

Adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik olduğundan, proses sonucunda negatif entalpi değişimini ifade eder (Taşyürek, 2016; Acar ve Acar, 2022).

Negatif entalpi sürecinde azalan sıcaklık değeri ile adsorplama derecesi artış göstermektedir. Çalışmada hem nikel hem de kadmiyum için 40°C sıcaklığa kadar doğru orantılı olarak artan adsorpsiyon oranı ortam sıcaklığı 60°C'ye ulaştığında yeniden azalma eğilimini yansıtmaktadır.



Şekil 4. Sıcaklığın Nikel ve Kadmiyum giderimine etkisi.

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon sürecini incelemek için, dengede ve sabit sıcaklıkta adsorbanın kütlesi (m) üzerine adsorbe edilen adsorbat miktarı (x) arasında bir grafik çizilir. Bu grafik adsorpsiyon izotermi olarak bilinir. Langmuir tek katmanlı adsorpsiyonu temsil eder Langmuir modelinin geçerliliği, adsorpsiyon bölgelerinin düzgün dağılımı, tek katmanlı adsorban yüzeyinin doygunluk seviyesi ve adsorban yüzey bölgelerinde adsorbe edilen moleküllerin afinitesi gibi farklı parametrelerle açıklanmaktadır. Freundlich modeli adsorban üzerinde çok katmanlı adsorpsiyonu temsil etmektedir (Khan et al. 2018).

İzotermi şekli, bir adsorpsiyon sisteminin "elverişli" veya "elverişsiz" olup olmadığını tahmin ederken de dikkate alınabilir. Bir Langmuir izotermi temel özelliği,

aşağıdaki denklemle tanımlanan boyutsuz bir ayırma faktörü veya denge parametresi R cinsinden ifade edilebilir (Alkan and Doğan 2001; Gonzalez et al., 1988):

$$R = \frac{1}{1+K_L C_e} \quad (2)$$

R değerine göre, izoterm şekli Çizelge 5'te verildiği gibi yorumlanabilir. Şekil 5, $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen Freundlich izotermi göstermektedir. $1/n$ değerlerinin 0 ile 1 arasında olması, seçilen çalışma koşulları altında her iki metal iyonunun da bentonit üzerine adsorpsiyonunun uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5. İzotermi şekli için ayırma faktörü

R Değeri	Adsorpsiyon Tipi
$R > 1$	Elverişli değil
$R = 1$	Doğrusal
$0 < R < 1$	Elverişli
$R = 0$	Döndürülemez

3.5.1 Langmuir İzotermi

Denge adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında temel öneme sahiptir. Sonlu sayıda özdeş bölge içeren bir yüzey üzerine tek katmanlı adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir modeli, çözültiden adsorpsiyon verilerini temsil etmek için en sık kullanılan modeldir. Heterojen bir adsorban için adsorpsiyon izotermi tam şekli KL değerlerinin dağılımına veya daha spesifik olarak adsorban üzerindeki bölgelerin adsorpsiyon enerjilerinin frekans dağılımına bağlı olacaktır (Langmuir 1918, Do 1998). Bu model Eşitlik 3'teki şekilde ifade edilebilir (Torab-Mostaedi 2010):

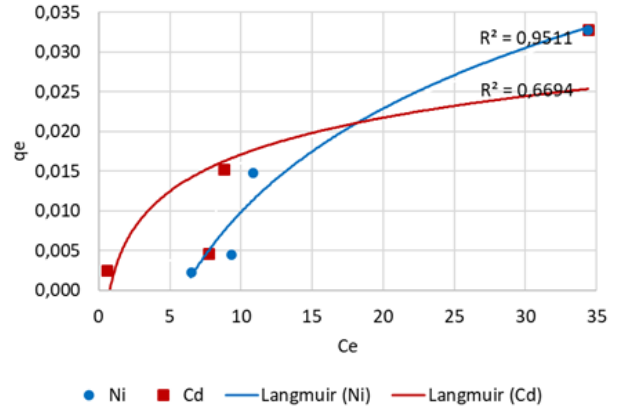
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Burada q_e adsorbent üzerindeki denge metal iyon derişimi (mg/g), C_e çözültideki denge metal iyonu derişimi (mg/L), q_m adsorbent tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini (L/mg) temsil eder.

Bu tip adsorpsiyon şu durumlarda geçerlidir: (i) adsorban yüzeyi homojendir (ii) hem yüzey hem de kütle fazları ideal davranış sergiler ve (iii) adsorpsiyon filmi monomolekülerdir.

Deney sonucunda elde edilen q_e ve C_e verileri grafiklendirilerek Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5 izoterm verileri ile q_e değerlerinin karşılaştırmasını yaparak adsorpsiyon prosesinin yorumlanmasına katkı sağlamaktadır.

Şekil 5'te verilen grafikten R^2 değerleri Cd ve Ni için sırasıyla 0.66 ve 0.95 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. Deneysel verilerin Langmuir izotermi ile elde edilen q_e değerleri ile karşılaştırılması

3.5.2 Freundlich İzotermi

Freundlich denkleminin doğrusallaştırılmış formu eşitlik (4)'te verildiği gibidir.

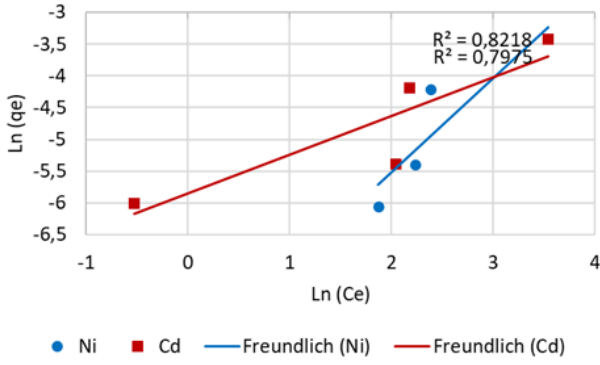
$$\log(q_e) = \log K + \ln(\log C_e) \quad (4)$$

q_e ve C_e 'nin anlamı, Langmuir izotermi altında önceki bölümde tanımlananlara benzerdir. K ve n Freundlich sabitleri olarak bilinir. K sabiti adsorpsiyon derecesi ile ilgilidir ve n adsorpsiyon yoğunluğunun kabaca tahmin edilmesini sağlar (Hema ve Arivoli 2008). Bu sabitlerin değerleri, $\log(q_e)$ vs $\log(C_e)$ grafiğinden belirlenebilir ve bu grafik Freundlich adsorpsiyon grafiği olarak bilinir. Freundlich modeli (Weber 1972, Do 1998) ampirik bir denklemdir ve heterojen yüzeylerde ideal olmayan sorpsiyon ve çok katmanlı sorpsiyon için uygulanabilir. Denklem genellikle Eşitlik 5'te görüldüğü gibi şekilde verilir (Torab-Mostaedi 2010):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Burada K_F adsorplama kapasitesi ile ilgili bir sabittir ve $1/n$ malzemenin heterojen olma özelliğine göre değişiklik gösteren adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden ampirik bir parametredir. Bu modelin sabitlerini elde etmek için Langmuir izotermi doğrusal olmayan formu kullanılır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle çizilen $\ln(q_e) - \ln(C_e)$ karşılaştırma grafiği Şekil 6'da verilmiştir.

R^2 değerleri Cd ve Ni için sırasıyla 0.79 ve 0.82 olarak tespit edilmiştir. Bu şekillerde görülebileceği gibi, elde edilen adsorpsiyon sonuçları en iyi Freundlich izoterm modeli tarafından açıklanmaktadır.



Şekil 6. Deneysel verilerin Freundlich izotermi ile elde edilen q_e değerleri ile karşılaştırılması

4. Sonuçlar ve Tartışma

Su ve atık sulardan ağır metallerin giderimi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, ultrafiltrasyon ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Ağır metallerin geri kazanım çalışmalarında; yüksek giderim verimi ve daha az çamur oluşumu gibi avantajları nedeniyle iyon değiştirme, kimyasal çöktürmeye göre daha avantajlı olsa da iyon değişim prosesinde kullanılan reçinelerin maliyetinin yüksek olması yöntemin dezavantajı olarak düşünülebilir. Son yıllarda su/atıksulardan ağır metallerin giderimi için düşük maliyetli doğal maddelerin kullanıldığı çalışmalar artmıştır. Doğal adsorban olarak özellikle kil minerallerinin kullanıldığı çalışmalarda giderim veriminin yüksek olması adsorpsiyon prosesinin diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmesine neden olmuştur. Adsorpsiyon; gaz, sıvı, buhar veya çözelti içerisindeki çözünmüş taneciklerin katı yüzeyde tutulması olarak tanımlanır. Sulardaki Ni ve Cd'un uzaklaştırılmasında adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı çalışmada adsorban dozu, adsorbanın temas süresi, sıcaklık ve adsorban boyutu özelliklerinin giderimle bağlantısı ve en uygun adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Buna göre adsorban olarak kullanılan bentonitin; Ni adsorpsiyonu en iyi 0.5 mm boyutta gerçekleşirken Cd adsorpsiyonu ise 2mm'den daha büyük boyutlarda optimum sonuç vermiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda optimum temas süresi hem Ni hem Cd için 30 dakika olarak ölçülmüştür. Deneylerde en iyi adsorban dozajı ise hem Ni ve hem de Cd için 1gr olarak belirlenirken en yüksek verimin alındığı sıcaklık değeri 40°C olarak belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma ile ekonomik, çevre dostu ve doğal bir adsorban olan bentonitin Ni ve Cd gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Teşekkür

Yazarlar, çalışmada adsorban olarak kullanılan bentonitin temini için Tolsa Madencilik Şirketi'ne ve analiz çalışmaları

için NEN Mühendislik ve Laboratuvar Hizmetleri Şirketi'ne teşekkür ederler.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Dr. Öğretim Üyesi Özlem GÜLLÜ danışmanlığında Nahide Feyza ÇETİN ASLAN tarafından 24.09.2019 tarihinde tamamlanan "Sulardaki Nikel ve Kadmiyumun Bentonit ile Giderilmesi" başlıklı ve 591152 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazarlar çalışmaya eşit katkı sunmuşlardır.

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

- Acar B. Ç. ve Acar M. B., 2022. Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi, *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, **1**:1-13. ISSN 2757-5543.
- Alkan, M. and Doğan, M., 2001. Adsorption of Copper(II) onto Perlite. *Journal of Colloid and Interface Science* **243**, 280-291. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7796>.
- Anna B, Kleopas M, Constantine S, Anestis F, Maria B (2015) Adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono-and multi-metal systems. *Environ Earth Sci.*, **73**:5435–5444
- Benguella, B. and Benaissa, H., 2002. Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Water Res.*, **36**, 2463-2474. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00459-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00459-6).
- Charerntanyarak, L., 1999. Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation. *Water Science and Technology*, **39** (10-11):135-138. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00304-2).
- Chen, Y. G., Ye, W. M., Yang, X. M., 2011. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China. *Environ Earth Sci.*, **64**, 329–336. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0850-6>.
- Do, D. D., 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London.
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., and Cetisli H., 2005. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ Adsorption onto Natural Bentonite from Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.045>.
- Draoui, K., Denoyel, R., Chgoura, M. and Rouquerol, J., 1999. Adsorption of paraquat on minerals. A

- thermodynamic study. *J. Therm. Anal. Catal.*, **58**, 597-606.
<https://doi.org/10.1023/A:1010152411288>.
- Galindo, L., S., G., Florêncio de Almeida Neto, A., Carlos da Silva, M., G., and Vieira M., G., A., 2013. Removal of Cadmium(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Phase on Sodic Bentonite, *Materials Research.*, **16**(2): 515-527.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000007>.
- Genç, H., Tjell, J. C., McConchie, D. and Schuiling, O., 2003. Adsorption of arsenic from water using natural red mud. *J. Colloid Interf. Sci.*, **264**, 327-334.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00447-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00447-8).
- Gomez-Salazar, S., Lee, J. S., Heywieller, J. C. and Tavlarides, L. L., 2003. Analysis of Cadmium Adsorption on Novel Organo-Ceramic Adsorbents with a Thiol Functionality. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3403-3412.
<https://doi.org/10.1021/ie020840h>.
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-García, A. and Socias-Viciano, M., 1988. Removal of Tetramethyl Thiuram Disulphide from Aqueous Solution by Chemically Modified Bentonite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **42**, 105-112.
<https://doi.org/10.1002/jctb.280420204>.
- Gupta S. S. and Bhattacharyya K. G., 2006. Removal of Cd(II) from Aqueous Solution by Kaolinite, Montmorillonite and their Poly (Oxo Zirconium) and Tetrabutylammonium Derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, **128** (2-3):247-257.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.008>.
- Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Shamra, M. and Saini, V. K., 2003. Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash-A Sugar Industry Waste. *Water Resour.*, **37**, 4038-4044.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00292-6).
- Jiang M. Q., Jin X. Y., Lu X. and Chen Z. L., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto Natural Kaolinite Clay. *Desalination*, **252** (1-3):33-39.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.005>.
- Jusoh, A., Shiung, L. S., Ali, N. and Noor M. J. M. M., 2007. A Simulation Study of the Removal Efficiency of Granular Activated Carbon on Cadmium and Lead. *Desalination*, **206** (1-3):9-16.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.048>.
- Kalpaklı, Y., 2018. İşlem Görmemiş Ca-Bentonit Üzerine Çinko Adsorpsiyonunun Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **7**, 2, 1005-1006.
<https://doi.org/10.28948/ngumuh.445491>.
- Kayranlı B., Gök, O., Yılmaz, T., Gök, G., Celebi, H., Seckin, I. Y. and Mesutoğlu, O. C., 2022. Low-cost organic adsorbent usage for removing Ni²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution and adsorption mechanisms. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19**, 3547-3564.
<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03653-z>.
- Khan, M. R., Hegde R. A. and Venkatachalam, G., 2018. Removal of Cadmium from Aqueous Solution using Bentonite Clay. *International Journal of Applied Environmental Sciences*, ISSN 0973-6077 **13**, 4, 353-364.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., S., Lo, W. and Babel S., 2006. Comparisons of Low-Cost Adsorbents for Treating Waste Waters Laden with Heavy Metals-Review. *Science of the Total Environment*, **366**, 409-426.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>.
- Kushwaha A, Rani R, Patra JK, 2020. Adsorption kinetics and molecular interactions of lead [Pb(II)] with natural clay and humic acid. *Int J Environ Sci Technol*, **17**, 1325-1336.
<https://doi.org/10.1007/s13762-019-02411-6>.
- Landáburu-Aguirre J., García V., Pongrácz E. and Keiski R. L., 2009. The Removal of Zinc From Synthetic Wastewaters by Micellar-Enhanced Ultrafiltration: Statistical Design of Experiments. *Desalination*, **240** (1-3):262-269.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.077>.
- Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403.
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- Nwabanne, J. T. and Ibbokwe, P. K., 2008. Kinetics and Equilibrium Modeling of Nickel Adsorption by Cassava Peel. *J. Eng. Applied Sci.*, **3**, 829-834.
- Ouki SK and Kavannagh M., 1999. Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites. *Water Science and Technology*. **39** (10-11):115-122.
[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00260-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00260-7).
- Singh, K. K., Rastogi, R. and Hasan, S. H., 2005. Removal of Cadmium from Waste Water Using Agricultural Waste Rush Polish. *J. Hazard. Mater.*, **121**, 51-58.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.002>.
- Tahir, S.S. and e Rauf, N., 2003. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **35**; 2003-2009.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00153-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00153-8).
- Taşyürek, M., 2016 . Sıvı-Sıvı Ara yüzey Adsorpsiyonu ve Kompleks Oluşumunun Gerekliliği ve Yeterliliği Üzerine Tarama-İnceleme. *Selçuk-Teknik Dergisi*, **15**(2), 96-112.
- Temelli, T. Y., 2005. Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 75 s.

- Torab-Mostaedi M., Ghassabzadeh H., Ghannadi-Maragheh M., Ahmadi S. J. and Taheri H., 2010. Removal of Cadmium and Nickel from Aqueous Solution using Expanded Perlite, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **27**, 02, 299-308.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200008>.
- Tsai, W.T., Lai, C.W., and Hsien K.J., 2003. Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **263**;1, 29-34.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00213-3).
- Ünlü, N. and Ersoz, M., 2006. Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions onto Low Cost Biopolymeric sorbent from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.*, **136**, 2, 272-280.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.013>.
- Vieira M. G. A., Almeida Neto A. F., Gimenes M. L. and Silva M. G. C., 2010. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3),362-371.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.040>.
- Vieira M. G. A., Almeida Neto A. F., Silva M. G. C., Carneiro C. N. and Melo Filho A. A., 2012. Characterization and Use of in Natura and Calcined Rice Husks for Biosorption of Heavy Metals Ions from Aqueous Effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **29** (3), 619-633.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000300019>.
- Weber, T.W. and Chacravorti, R.K., 1974. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers, *AIChE Journal*, **20**, 2, 228-238.
<https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.

Çanakkale İlinin Kentsel Alan Değişiminin SLEUTH Model ile Analizi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 05.04.2024

Kabul/Accepted: 28.06.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Investigation of Urban Area Change in Çanakkale by SLEUTH-UGM Model

Ahmet Batuhan POLAT* , Özgün AKÇAY 

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Çanakkale, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Kentsel alanların değişiminin tahmin edilmesi, kent planlaması ve yönetimi için kritik öneme sahiptir. Bu sebeple SLEUTH gibi uzamsal modelleme tahmin araçları bu alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle hızlı gelişen kentlerden biri olan Çanakkale'nin güncel bir kentsel yayılma analizi uzamsal açıdan ele alınmadığı görülmektedir. Bu çalışmada Çanakkale ilinin 2025,2030,2035 ve 2040 yılları için kentsel alanların gelişimi incelenmiştir. Veri seti olarak eğim haritası, arazi örtüsü haritaları, gelişimden hariç tutulacak alanlar, kentsel alan, yol ulaşım ağı ve kabartma haritası kullanılmıştır. Modelin test aşaması gerçekleştirildikten sonra kalibrasyon aşamasında en uygun kentsel büyüme katsayılarını belirlemek amacıyla sırasıyla kaba, hassas ve final kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan kalibrasyon sonucu SLEUTH modelde kullanılacak olan kentsel büyüme katsayılarından difüzyon, cins, yayılma, eğim ve yol ağırlığı katsayı değerleri sırasıyla 75, 25, 46, 76, 75 olarak belirlenmiştir. Yapılan kentsel alan gelişim simülasyonları sonucunda 2019 yılından 2040 yılına kadar geçen 21 yıllık sürede kentsel alanlarda toplam %43'lük bir artış beklenirken tarım/çiplak toprak alanlarında ise yaklaşık %23'lük bir düşüş olacağı öngörülmüştür. Ayrıca oluşturulan senaryoyu doğrulamak için 2023 yılı referans arazi örtüsü verisi, SLEUTH model sonucu oluşturulan 2023 yılı tahmini kentsel gelişim haritası karşılaştırılmış ve %7 fark görülmüştür. Bu sonuçlar kentsel yayılımın olduğu bölgelerde altyapı çalışmalarına ve çevre düzenlemelerine ön hazırlık ve planlama yapılması açısından önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kentsel büyüme; SLEUTH; Coğrafi Bilgi Sistemleri; Uzamsal analiz; Çanakkale; Arazi örtüsü değişimi.

Abstract

Forecasting the change in urban areas is critical for urban planning and management. For this reason, geospatial modeling forecasting tools such as SLEUTH are frequently used in this field. It is observed that Çanakkale, which is one of the rapidly growing cities, has not been addressed in a recent urban sprawl analysis from a geospatial perspective. This study analyzes the development of urban areas of Çanakkale for the years 2025, 2030, 2035, and 2040. Slope maps, land cover maps, excluded areas, urban areas, transportation networks, and hillshade maps were used as data sets. After the testing phase of the model, coarse, fine, and final calibrations were performed to determine the most appropriate urban growth coefficients in the calibration phase. As a result of the calibration, the urban growth coefficients used in the SLEUTH model, diffusion, type, spread, slope, and road weight coefficient values were determined as 75, 25, 46, 76, and 75, respectively. As a result of the urban area development simulations, a total increase of 43% is expected in urban areas in the 21 years from 2019 to 2040, while a decrease of approximately 23% is predicted in agricultural/bare land areas. In addition, in order to validate the scenario, the reference land cover data for 2023 and the predicted urban growth map for 2023 generated by the SLEUTH model were compared and a 7% difference was observed. These results are important for the preliminary preparation and planning of infrastructure works and landscaping in areas with urban sprawl.

Keywords: Urban growth; SLEUTH; Geographic Information Systems; Geospatial analysis; Çanakkale; Land cover change.

1. Giriş

Kentsel alanlar sürekli gelişim ve değişim içinde olan dinamik bölgelerdir. Ekonomik ve teknolojik değişimler, nüfus artışı gibi farklı etmenler sürekli değişen peyzaj dönüşümlerine yol açmaktadır. Kentsel değişimlerin geleceğe yönelik doğru tahmini özellikle yeni açılan alanlarda doğru altyapı hizmetlerinin planlanmasını da kolaylaştırmaktadır. Dünya nüfusunun %50'si kentsel alanlarda yaşarken 2050 yılına gelindiğinde bu oranın %68'e yükselmesi tahmin edilmektedir (Birleşmiş

Milletler 2018). Bu durum yeni konutlar, ulaşım yolları, kamu hizmetleri gibi birtakım ihtiyaçların sürekli sağlanmasını gerektirmektedir. Kentler ayrıca ekonomik büyümenin merkezindedirler. Finans, sanayi, hizmet gibi sektörler kentler etrafında gelişmektedir (Glaeser 2011). Bu sebeple kentsel büyümeyi öngörmek yeni potansiyel yatırımlar için büyük bir öneme sahiptir (Cohen 2004). Yatırımlarda olası zararları en aza indirmek amacıyla kentsel büyüme sınırlarının belirlenmesi, bu sınırları koruyacak hukuki ve idari altyapının oluşturulması ve hızlı gelişen şehirlerdeki altyapı projelerinin etkilerini

değerlendirecek simülasyon modellerinin üretilmesi gerekmektedir (Ayazlı vd. 2022).

Çanakkale şehrinin fiziksel özellikleri, Marmara Denizi'ne kıyısı olması, Sarıçay Nehri'nin şehir merkezinden geçmesi ve yerleşimin turistik cazibeye sahip doğal alanlarla iç içe olması gibi unsurlar, kentsel büyüme ve yapılaşma üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Çanakkale, son 20 yılda üniversite kurulması ve turizmin artması ile ekonomik beklentilerin yüksek olduğu bir kent olmuştur (Çavuş ve Uysal 2018). Bu beklentiler sonucu taşınmaz sektörü hız kazanmış ve şehir sınırları hızlı bir şekilde genişlemeye başlamıştır. Çanakkale arazi yapısına baktığımızda ise en yüksek yoğunluğa orman alanları, daha sonra tarım arazileri ve en son yerleşim alanlarının sahip olduğu görülmektedir (Çavuş 2014). 2018 yılında Çavuş ve Uysal tarafından yapılan çalışmada ise yerleşime uygun alanların birincisi kent merkezinin kuzeyinde yer alan Esenler Mahallesi, ikincisi ise görece Merkez ilçe sınırlarından uzakta olan Güzelyalı bölgesi olarak belirtilmiştir.

Son yıllarda Çanakkale'de, hızlı nüfus artışı ve sosyoekonomik değişimle karakterize edilen önemli bir kentsel dönüşüm süreci yaşanmaktadır. Özellikle 2018 sonrası, Çanakkale 1915 Köprüsü gibi bölgede yapılan altyapı ve ulaşım projelerinin yanı sıra turizm ve tarım sektöründeki gelişmeler, kentte belirgin bir büyüme ivmesi yaratmıştır. Bu hızlı değişim süreci, Çanakkale'nin kentsel dokusunda ve kullanım desenlerinde önemli değişikliklere yol açmıştır. Ancak, mevcut literatürde, bu dinamik değişimin etkilerini ve kentsel gelişim süreçlerini uzamsal açıdan analiz eden çalışmaların sınırlı olduğu gözlemlenmektedir.

Kentsel büyüme çalışmalarında simülasyon yöntemlerinin kullanılması karmaşıklığın yönetilmesi, gelecek senaryolarının değerlendirilmesi, uzun vadeli etkilerin değerlendirilmesi ve planlama-politika geliştirme araçları olarak kullanılabilirliği ile öne çıkmaktadır. Kentsel alanlar birçok farklı faktörün bir arada bulunduğu ve birbirinden etkilendiği bölgelerdir (Waddell 2002). Simülasyon yöntemleri bu karmaşıklığı yönetmeyi sağlar (Batty 2008, Portugali 2011). Kentsel büyüme kararları, uzun vadeli etkilere sahiptir. Simülasyon, belirli bir kararın veya olayın uzun vadeli etkilerini değerlendirebilir ve bu şekilde karar vericilere daha bilinçli bir şekilde hareket etme imkânı sağlar (Angel vd. 2010).

Kentsel gelişim modellemelerinde en sık kullanılan yöntem hücresel otomat yöntemidir. Hücresel otomata, bir sistemin mekânsal yapısını hücreler veya bölgeler olarak modeller ve bu hücrelerin zamanda nasıl değiştiğini simüle eder (Batty vd. 1999).

SLEUTH model, arazi kullanımı ve arazi örtüsü değişimini analiz ederek arazinin gelecekteki yapısını tahmin eden hücresel otomat tabanlı bir modeldir. 1997 yılında Clarke tarafından geliştirilen modelde arazi örtüsü ve mekânsal değişimi simüle etmek için altı temel veri katmanını kullanır. Bunlar sırasıyla Eğim (Slope), Arazi kullanımı (Land cover), Gelişimden hariç tutulacak alanlar (Exclusion), Kentsel alan (Urbanization), Yol ulaşım ağı (Transportation) ve Kabartma haritasıdır (Hillshade). Model, her bir hücredeki gelecek arazi örtüsü durumunu tahmin etmek için bu veri katmanlarını kullanmaktadır.

Kumar ve Agrawal (2023) yaptıkları çalışmada Hindistan'ın yoğun bir şekilde gelişen Prayagraj şehrinin 2040 yılı için kentsel büyümesini simüle etmişlerdir. 1990 ve 2020 arazi örtüleri kullanılarak gerçekleştirilen çalışma sonucunda 2040 yılı için kentsel alan gelişimi incelenmiştir. Sonuç olarak 1990 yılında 40 km² olan kentsel alanın 2040 yılına geldiğinde 119 km² olacağını tespit etmişlerdir (Kumar ve Agrawal 2023). Saxena ve Jat tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise küçük yapılaşmaların yoğun olduğu kırsal alanlarda kentsel büyümeyi ve kent sınırlarını yakalamak için model parametrelerinin duyarlılığı araştırılmıştır (Saxena ve Jat 2019). Çalışmada SLEUTH modelinin, farklı kentsel formları tanımlama ve kendi kendini değiştiren parametrelere karşı duyarlılığını ölçme yeteneğini başarıyla gösterdiği ifade edilmiştir. SLEUTH modeli, kümelenmiş, dağınık, kenar, yoldan etkilenen, kompakt ve yayılan merkez büyümesi gibi farklı kentsel yapıları doğru bir şekilde tanımlayabilmekte ve aynı zamanda modelin parametrelerine ne kadar duyarlı olduğunu göstermiştir.

SLEUTH model ile yapılan yerel ölçekteki çalışmalara baktığımızda ise Yakup ve Ayazlı (2021), İstanbul ili için bir arazi kentsel gelişim simülasyonu gerçekleştirmiş ve 2040 yılı kentsel alanların yayılımını incelemişlerdir. Çalışmada 2000 ve 2018 yıllarının arazi örtüleri kullanılmış ve sonuç olarak tarım alanlarının %25inin kentsel alana dönüşebileceğini tespit etmişlerdir. Genele bakıldığında ise 22 yıllık süreçte kentsel alanda %24 oranında bir büyüme olacağını kestirmişlerdir. 2020 yılında Uysal vd. tarafından yapılan çalışmada ise Afyonkarahisar ilindeki kentsel gelişimin 2030 yılına kadar olan simülasyonunu oluşturmaktır. Burada temel fark ilk senaryoda çevresel faktörlerin harici tutulması iken ikinci senaryoda tarım, orman ve mera gibi alanlar herhangi bir korumaya alınmamasıdır. Sonuçlara bakıldığında kent gelişiminin 19 yıllık süreçte 3115 hektar artacağı ve bu artış ile doğal alanların 2300 hektarının yok olacağını ön görmüşlerdir. Çevresel faktörlerin harici tutulduğu senaryoda ise 2000 hektar doğal alanların kentleşmeden korunabileceği vurgulanmıştır.

Bu çalışma SLEUTH model kullanılarak Çanakkale ilinin 2025,2030,2035 ve son olarak 2040 yılının kentsel gelişim simülasyonunu oluşturarak kent alanlarının artışı ve gelişme yönünü tespit etme amacı taşımaktadır. Çalışmada Harita Genel Müdürlüğü (HGM)'nden temin edilen 2009,2013,2015 ve 2019 yıllarına ait yüksek çözünürlüklü ortofotolar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak olan eğim, kabartma haritası gibi ürünler ise ALOS PALSAR uydusundan üretilen Sayısal Yükseklik Modeli (SYM) yardımı ile elde edilmiştir. Bu bağlamda, Çanakkale'nin son yıllardaki nüfus artışı ve sosyoekonomik değişimiyle ilişkilendirilmiş kentsel gelişim süreçlerini daha iyi anlamak için SLEUTH modeli gibi kentsel simülasyon araçlarının kullanımı büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, Çanakkale'nin özgün kentsel dönüşüm dinamiklerini anlamak ve gelecekteki planlama stratejilerini şekillendirmek için gerekli olan analitik bir çerçeve sunmayı amaçlamaktadır. Çalışma sonucunda kentsel gelişme alanları belirlenerek olası imar planlamaları, çevre düzenlemeleri ve altyapı gibi hizmetler için bir ön hazırlık olması planlanmıştır.

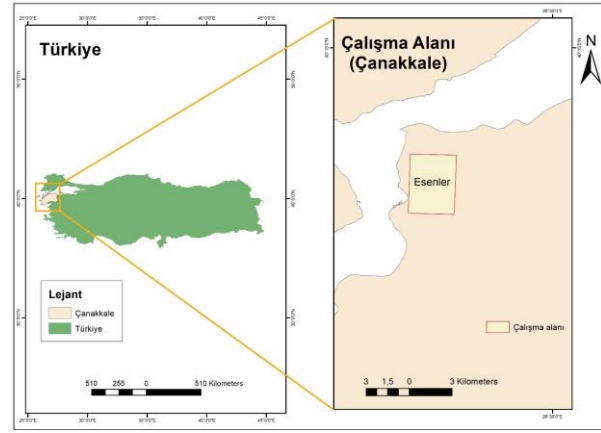
2. Materyal ve Metot

Çalışmanın kapsamında öncelikle çalışma alanı belirlenmiş, daha sonra SLEUTH model için gerekli veriler temin edilmiştir. Elde edilen veriler aynı boyut ve çözünürlükte olması gerektiğinden birtakım ön işleme adımları gerçekleştirilmiştir. SLEUTH model test, kalibrasyon ve tahmin aşaması olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Verilerin ön işleme adımları gerçekleştirildikten sonra model test edilmiştir. Test sonucu herhangi bir hata tespit edilememiş ve kalibrasyon adımına geçilmiştir. Kalibrasyon sonucu modelde kullanılacak kentsel gelişim parametreleri belirlenmiş ve son olarak tahmin adımına geçilmiştir. Tahmin sonucu 2040 tarihli Çanakkale kentsel

gelişim haritası üretilmiştir. Ayrıca 2023 yılı referans verisi ile modelin doğrulaması gerçekleştirilmiştir.

2.1 Çalışma alanı

Çalışmada bölge olarak Çanakkale'nin yıllardır gelişmeye devam eden Esenler Mahallesi seçilmiştir. Özellikle bu bölgenin seçilme sebebi gelişime açık alanların Lapseki ilçesine doğru geniş bir şekilde ilerlemeye devam etmesidir. Kentin diğer gelişime açık Güzelyalı bölgesi ise kent merkezinden oldukça uzak olması sebebiyle bu çalışmaya dahil edilmemiştir. Kentin diğer bölgelerinde gelişim durmuş veya gelişime kapalı olan orman, su alanları gibi farklı etmenler sebebiyle devam edemeyecek durumdadır. Çalışma alanının konumu Şekil 1.'de verilmiştir.



Şekil 1. Çalışma alanı

2.2 Kullanılan veri

SLEUTH kentsel gelişim modelinin çalışması için gerekli veriler sırasıyla eğim, arazi örtüsü haritası, gelişimden hariç tutulacak alanlar, kentsel alan, yol ulaşım ağı ve kabartma haritasıdır. Çalışmada kullanılan veriler, özellikleri ve edinilme kaynakları Çizelge 1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. SLEUTH modelde kullanılan veriler ve elde edilme yöntemleri

Veri	Elde edilme yöntemi	Türü	Mekânsal çözünürlük
Eğim	ALOS PALSAR	Raster veri	12,5 m
Arazi örtüsü haritası	Harita Genel Müdürlüğü	Raster veri	40 cm
Gelişimden hariç tutulacak alanlar	Harita Genel Müdürlüğü	Raster veri	40 cm
Kentsel alan	Harita Genel Müdürlüğü	Raster veri	40 cm
Yol ulaşım ağı	Harita Genel Müdürlüğü	Vektör veri	-
Kabartma haritası	ALOS PALSAR	Raster veri	12,5 m

Çizelge 1.'de verilen eğim ve kabartma haritası verileri ALOS PALSAR'dan elde edilen Sayısal Yükseklik Modeli (SYM) ile üretilmiştir. Arazi örtüsü haritası, harici alanlar ve kentsel alan Harita Genel Müdürlüğü'nden elde edilen multispektral ortofotolardan üretilmiştir. Ortofotoların

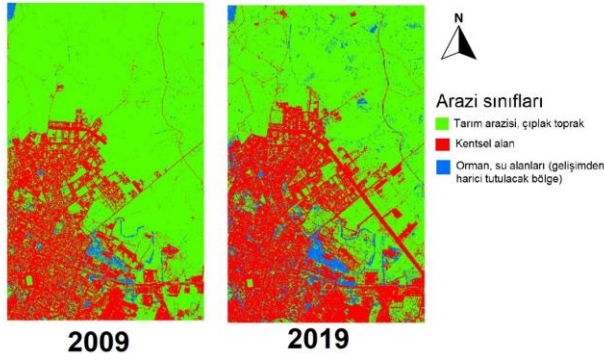
alın tarihi sırasıyla 2009, 2013, 2015 ve 2019'dur. Şekil 2.'de çalışma bölgesine ait ortofotolar gösterilmektedir.

2025, 2030, 2035 ve 2040 yılları için SLEUTH kentsel gelişim tahmininde arazi örtüsü haritası olarak 2009 ve 2019 görüntüleri kullanılmıştır. Arazi örtüsü haritası

oluşturulurken kontrollü sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sınıflandırılmış görüntüler Şekil 3.'te verilmiştir. Sınıflandırma doğrulukları ise Çizelge 2.'de verilmiştir.



Şekil 2. Çalışma alanı



Şekil 3. 2009 ve 2019 yılları için sınıflandırma sonuçları

Çizelge 2. 2009 ve 2019 tarihli ortofotoların kontrollü sınıflandırılması sonucu elde edilen genel doğruluk ve kappa katsayıları

Görüntü tarihi	Genel doğruluk (%)	Kappa katsayısı
2009	90,04	0,86
2019	95,09	0,91

Sınıflandırma işlemi gerçekleştirilirken Kentsel alan, Tarım/Çıplak toprak ve Orman/Su alanları olacak şekilde üç farklı sınıf kullanılmıştır. Bu şekilde kullanılmasının sebebi orman ve su alanlarının gelişimden harici tutulacak bölgeler olarak belirlenmiş olmasından dolayıdır. Kentsel büyümenin daha tutarlı tahmin edilebilmesi için ise ara tarihlerde bulunan 2013 ve 2015 tarihli ortofotolardan kentsel alan sınıfları elde edilmiştir. 2009 ve 2019 yılının kentsel alanları Çizelge 3.'te verilmiştir.

Çizelge 3. 2009 ve 2019 tarihli görüntülerde bulunan kentsel alan miktarı

Görüntü tarihi	Kentsel alan (km ²)
2009	2,84
2019	3,78

Gelişimden harici tutulacak alanlar belirlenirken yasa ve yönetmelikler çerçevesinde orman ve su alanları seçilmiştir. Bu bölge çıkartılırken de sınıflandırılmış

görüntüler kullanılarak ilgili sınıf elde edilmiştir. Yol ulaşım ağı ortofotolarda tespit edilen yol örüntülerinin sayısallaştırılması sonucu vektör veri olarak her yıl için ayrı ayrı üretilmiştir. Son olarak çalışma alanının kabartma haritası SYM ile oluşturulan eğim verisinden türetilmiştir.

2.3 Hücresel otomat yöntemi ve SLEUTH model

Hücresel otomat yöntemi, kentsel araştırmalarda kullanılan önemli bir modelleme yaklaşımıdır. Hücresel otomat, kentsel alanlardaki mekânsal değişimleri ve büyümeyi modellemek için kullanılır. Bir kentin belirli bir zaman dilimindeki mekânsal yapısını hücreler veya bölgeler şeklinde temsil eder ve bu hücrelerin zamanda nasıl değiştiğini simüle eder. Hücresel otomat yöntemi temel olarak hücrelerin komşuluk ilişkilerine dayanmaktadır. Fakat modelin doğru çalışması için birtakım tanımlanmış kurallara ihtiyaç vardır ve bu kurallar farklı çalışma bölgeleri için değişkenlik gösterebilmektedir. Büyük kentsel alanlarda ve uzun zaman dilimlerinde modelin çalışması zaman alabilmektedir ve hesaplama gücü gerektirebilir (Li vd. 2010).

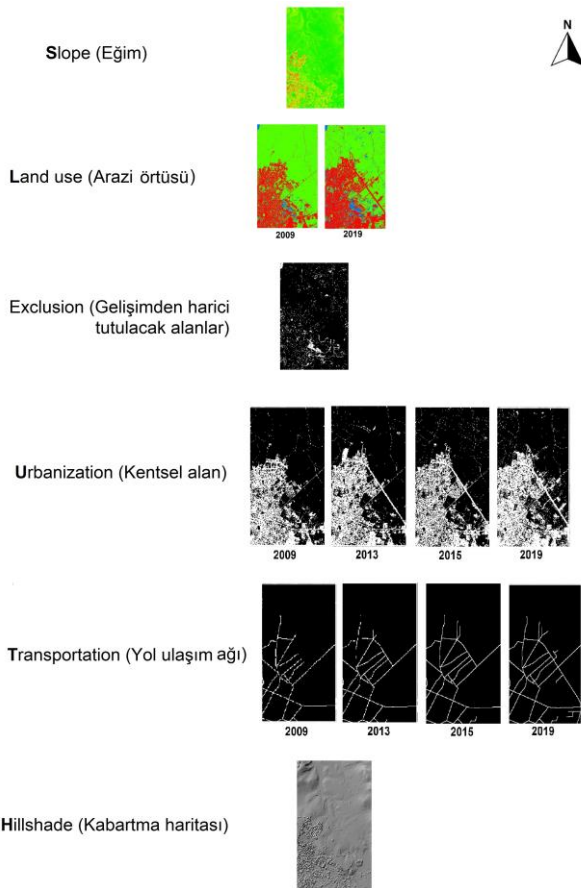
İlk olarak Clarke tarafından 1997 yılında duyurulan hücresel otomat tabanlı SLEUTH model, Kentsel Büyüme Modeli - Urban Growth Model (UGM) ve Arazi Örtüsü Deltatron Modelinin - Land Cover Deltatron (LCD) birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. UGM, bir alanın kentsel büyümesini simüle etmek için kullanılırken, LCD, arazi örtüsü değişikliğini ve arazi geçişlerini simüle etmek için kullanılır. SLEUTH C dilinde geliştirilmiş UNIX tabanlı bir açık kaynak yazılımdır. SLEUTH modelin çalışması için veri olarak baş harflerinden oluşan Slope (Eğim), Land cover (Arazi örtüsü), Exclusion (Gelişimden harici tutulacak alanlar), Urbanization (Kentsel alan), Transportation (Yol ulaşım ağı) ve Hillshade (Kabartma haritası) kullanılır.

Model, hücrelerin komşuluk ilişkileri ve çevresel koşullarına dayalı olarak kentsel büyüme davranışlarını simüle eder. Kullanılan hücresel otomata kuralları, hücrelerin belirli bir zaman diliminde nasıl değişeceğini tanımlar. Örneğin, hücrenin etrafındaki diğer hücrelerin kullanımı, eğimi ve ulaşılabilirliği gibi faktörlere bağlı olarak bir hücrenin kentsel olarak gelişip gelişmeyeceği belirlenebilir. Model, belirli bir zaman aralığında (genellikle yıllar veya on yıllar) kentsel büyüme ve değişimi simüle eder. Modelin parametreleri ve kuralları kalibrasyon ile optimize edilir. SLEUTH modeli, kentsel büyüme ve değişimin karmaşıklığını anlamak ve gelecekteki senaryoları tahmin etmek için güçlü bir araç olarak kabul edilir. Ancak, modelin doğruluğu ve güvenilirliği, kullanılan verilerin kalitesine, modelin parametrelerine ve kurallarına bağlıdır. Bu nedenle,

modeli geliştirirken, kalibrasyon ve doğrulama aşamaları önemlidir.

Model temel olarak difüzyon katsayısı, cins katsayısı, yayılma katsayısı, eğim katsayısı ve yol ağırlık katsayısı olmak üzere beş farklı kentsel büyüme katsayısını kullanır. Bu katsayılar ile kendiliğinden büyüme, yeni yayılan büyüme, kenar büyümesi ve yoldan etkilenen büyüme olmak üzere dört farklı büyüme kuralının temellerini belirlemiştir.

SLEUTH modelin ilk aşaması olan test adımıyla girdi olarak verilerin uygun standartlara göre hazırlanması gerekmektedir. Test aşaması, başlangıç koşullarının ve toplanan verilerin gerekli kriterleri karşıladığından emin olmak için gerçekleştirilir. Başlangıç koşulları ya da girdi verileri amaçlanan kriterleri taşıyorsa zaman kaybı yaratacaktır. Bu sebeple modeli kalibre etmeden önce bir test aşamasının yürütülmesi kritik öneme sahiptir. Test aşaması, kalibrasyon ve tahmin aşamasında kullanılan, aynı boyut ve standartlara göre üretilen girdi verileri Şekil 4.'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Çanakkale'nin 2040 yılı kentsel gelişim tahmininde kullanılacak SLEUTH model için hazırlanan girdi verileri

Girdi verileri ile uygulanan test aşaması sonucunda verilerin geometrik ve radyometrik tutarlılığı sağlanarak kalibrasyon aşamasına geçilmektedir.

SLEUTH kentsel gelişim sürecinde kullanılacak olan parametrelerin kalibrasyonu, modelin doğruluğunu ve araziye olan uygunluğunu arttırmak için yapılır. Kalibrasyon işlemi kullanılan kentsel büyüme katsayıları, modeldeki kentsel büyüme hızını belirlemektedir (Ayazlı 2022). Bu katsayılar, modelin belirli bir arazi örtüsünün kentsel gelişime ne kadar yakın olduğunu belirler. Kentsel büyüme katsayıları sırasıyla difüzyon katsayısı (diffusion), cins katsayısı (breed), yayılma katsayısı (spread), eğim katsayısı (slope) ve yol ağırlık katsayısıdır (road gravity).

Difüzyon katsayısı (diffusion) olası bir kentleşme için bir pikselin rastgele seçilme olasılığını kontrol etmektedir. Difüzyon katsayısı bölgede bulunan yol ağından etkilenmektedir ve rastgele bir kentsel oluşum gerçekleşirken yol ağırlık katsayısı hesaba katılmaktadır.

Cins katsayısı (breed), kendiliğinden büyüyen bir pikselin yeni yayılma merkezi olma olasılığını kontrol eder. Difüzyon katsayısında olduğu gibi yoldan etkilenen bir büyüme bulunmaktadır.

Yayılma katsayısı (spread), bir yayılım merkezinin parçası olan herhangi bir pikselin kendi bölgesinde ek bir kentsel piksel oluşturma olasılığını belirler.

Eğim katsayısı (slope) tüm büyüme kurallarını doğrudan etkileyen bir faktördür. Eğim yüzdesi ile kentsel gelişim arasında doğru orantı kurmak yerine eğim katsayısı bir çarpan olarak kullanılır. Eğim katsayısı yüksek ise arazideki yamaç dikleşecektir ve kentleşme olasılığı düşecektir.

Son olarak yol ağırlık katsayısı (road gravity) bir yol ağı için seçilen pikselden belirli bir arama mesafesi kullanarak görüntü boyutlarının ağırlığını belirler ve farklı katsayıların etkilenmesinde rol oynar.

Tüm katsayıların kalibrasyonu üç adımda gerçekleşir. Sırasıyla kaba, hassas ve final kalibrasyon işlemi katsayılarımıza uygulanır. Kaba kalibrasyon için değerlerin 0 ile 100 değerleri arasında 25'lik adımlarla ilk kalibrasyon işlemi gerçekleştirilir. Burada temel amaç ortalama bir katsayı değeri bulup hassas kalibrasyon için başlangıç ve bitiş katsayı değerlerini daha kısa aralıklarda verebilmektir. Model kalibrasyonu, kentsel büyüme simülasyonunda gelecekteki kentsel değişimi en iyi temsil eden parametrelerin belirlenmesi ve bu parametrelerle en uygun büyüme katsayılarının hesaplanarak gelecekteki değişimlerin tahmin edilmesi amacıyla uygulanmaktadır (Ayazlı 2019). Kaba kalibrasyon sonucu 3124 adet farklı senaryo gerçekleşmiştir. Her bir katsayının farklı değerler aldığı tüm senaryolar incelenmiştir. Tüm bu döngüler içerisinde ideal olan kalibre edilmiş katsayıları seçmek için Optimum Sleuth Metric (OSM) yöntemi kullanılmıştır.

OSM, Dietzel ve Clarke (2007) tarafından kalibrasyonu gerçekleştirirken kullanılan farklı ölçütleri bir arada kullanarak ideal katsayı değerlerini tespit etmeyi amaçlamaktadır. OSM değerini hesaplarken kullanılan formül Eşitlik (1)'de verilmiştir (Dietzel ve Clarke 2007).

$$OSM = Compare * Pop * Edges * Clusters * Slope * xmean * ymean \quad (1)$$

OSM skoru sonucunda kaba kalibrasyon işleminde oluşturulan en başarılı senaryolar(S) Çizelge 4.'te verilmiştir.

Çizelge 4. Kaba kalibrasyona uygulanan OSM skoru sonucu en başarılı beş senaryo

	Difüzyon	Cins	Yayılma	Eğim	Yol ağırlığı
S1	75	25	1	100	75
S2	1	75	1	100	50
S3	25	100	1	25	75
S4	50	25	1	50	1
S5	50	25	1	50	25

Çizelge 4'teki kaba kalibrasyon sonuçlarına göre en yüksek skorun elde edildiği Senaryo 1'in kentsel büyüme katsayıları hassas kalibrasyon işlemi için kullanılmıştır. Yalnızca eğim katsayısı için anlamlı değerler elde edebilmek amacıyla en yüksek üçüncü OSM skoruna sahip olan Senaryo 3'ün eğim katsayı değeri başlangıç olarak kabul edilmiştir. Yani sırasıyla difüzyon, cins, yayılma, eğim ve yol ağırlığı katsayıları için 75, 25, 1, 25 ve 75 değerlerinden başlanarak kalibrasyon işlemi başlatılmıştır. Burada yalnızca yayılma katsayısı için 25'lik adım döngüsü takip edilmiştir yayılma dışında kalan tüm katsayılar 1'er iterasyon ile optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kapsamında en yüksek OSM skoruna sahip hassas kalibrasyon katsayı değerleri Çizelge 5.'te verilmiştir.

Çizelge 5. Hassas kalibrasyona uygulanan OSM skoru sonucu en başarılı beş senaryo

	Difüzyon	Cins	Yayılma	Eğim	Yol ağırlığı
S6	75	25	46	51	75
S7	75	25	51	1	75
S8	75	25	76	76	75
S9	75	25	76	76	75
S10	75	25	26	76	75

Son olarak Final kalibrasyon işlemine geçerken Çizelge 5'te verilen ve hassas kalibrasyon işleminde en başarılı OSM skorunu alan Senaryo 6'nın katsayı değerleri ile kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.'da Final kalibrasyonunda elde edilen ve en yüksek OSM skoruna sahip katsayı değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 6. Final kalibrasyona uygulanan OSM skoru sonucu en başarılı beş senaryo

	Difüzyon	Cins	Yayılma	Eğim	Yol ağırlığı
S11	75	25	46	76	75
S12	75	25	51	31	75
S13	75	25	61	16	75
S14	75	25	61	46	75
S15	75	25	31	31	75

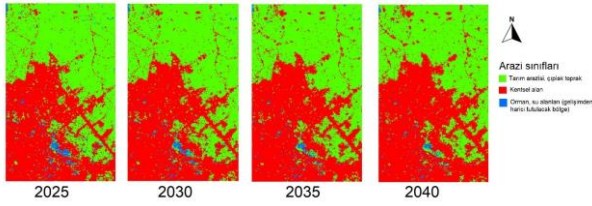
Yapılan final kalibrasyona göre Çanakkale şehir merkezinin 2025, 2030, 2035 ve 2040 yılı tahmininde kullanılacak olan kentsel büyüme katsayıları Senaryo 11'deki değerlere göre seçilmiştir ve difüzyon, cins, yayılma, eğim ve yol ağırlığı katsayı değerleri sırasıyla 75, 25, 46, 76, 75 olarak belirlenmiştir. Difüzyon katsayısı, kentsel büyümenin mevcut yapıların çevresine yayılma eğilimini temsil eder. Yüksek bir difüzyon katsayısı, kentsel büyümenin var olan yapıların yakınında daha yoğun olma eğiliminde olduğunu gösterir. Bu durum, kent merkezine yakın bölgelerde yoğunlaşmış bir kentsel büyümeyi işaret edebilir. Cins katsayısı, arazinin eğriliklerinin veya topografik eğiminin kentsel büyüme üzerindeki etkisini temsil eder. Düşük değere sahip cins katsayısı, düz arazilerde daha fazla kentsel büyüme olacağını önerirken, yüksek bir değer, daha engebeli arazilerde kentsel büyümenin azalabileceğini gösterebilir. Yayılma katsayısı, kentsel büyümenin yayılma hızını ve yayılma potansiyelini temsil eder. Yüksek değerli bir yayılma katsayısı, kentsel büyümenin hızlı bir şekilde genişlediğini ve yeni alanlara yayıldığını gösterir. Eğim katsayısı, arazi eğiminin kentsel büyüme üzerindeki etkisini temsil eder. Yüksek değere sahip eğim katsayısı, dik arazilerde kentsel büyümenin sınırlı olduğunu veya azaldığını gösterebilir. Yol ağırlığı katsayısı, mevcut ulaşım ağının ve yolların kentsel büyümeye olan etkisini temsil eder. Yüksek bir yol ağırlığı katsayısı, kentsel büyümenin mevcut ulaşım ağlarını takip etme eğiliminde olduğunu ve ulaşım ağlarının yakınında daha yoğun bir kentsel büyüme olduğunu gösterebilir.

SLEUTH modelin son aşaması olan tahmin aşamasında, kalibrasyon sonucu elde edilen en uygun parametreler

kullanılarak belirlenen bir yılın kentsel gelişimi tahmin edilir. Yalnızca tahmin görüntülerini değil, ayrıca değişimin istatistiksel verilerinin de elde edilmesini sağlamaktadır. Sonuç olarak, bu çalışmada 2025, 2030, 2035 ve 2040 yılının olası kentsel gelişimi tahmin edilmiştir.

3. Bulgular

Sırasıyla test, kalibrasyon ve son olarak tahmin işlemi gerçekleştirildikten sonra Çanakkale ilinin 2025, 2030, 2035 ve 2040 tahmini kentsel gelişim görüntüleri elde edilmiştir. İlgili görüntüler Şekil 5.'te verilmiştir.



Şekil 5. Çanakkale ilinin sırasıyla 2025,2030,2035 ve 2040 yılı tahmini kentsel gelişimi

Şekil 5. incelendiğinde 2019 yılından itibaren olan gelişim senaryolarında şehrin genel olarak Kuzey ve Kuzey batı yönünde ilerlediğini görmek mümkündür. Sırasıyla 2009, 2019, 2025, 2030, 2035 ve 2040 tarihlerindeki kentsel alanlar ve tarım/çıplak toprak alanları Çizelge 7.'de verilmiştir.

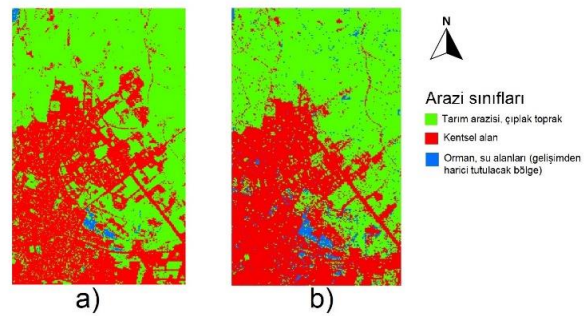
Çizelge 7. Tüm yıllar için kentsel ve tarım/çıplak toprak alanları

Yıl	Kentsel alan (km ²)	Tarım/Çıplak toprak alanı (km ²)
2009 (referans)	2,84	7,79
2019 (referans)	3,78	6,46
2025 (senaryo)	4,66	5,62
2030 (senaryo)	4,91	5,42
2035 (senaryo)	5,15	5,22
2040 (senaryo)	5,40	4,99

Çizelge 7. incelendiğinde öncelikle elimizde referans olarak bulunan 2009 ve 2019 görüntülerinin kentsel alanlarında %33'lük bir artış göze çarparken tarım/çıplak toprak alanlarında ise yaklaşık %17lik bir düşüş görülmektedir. Aynı şekilde 2019 yılı ile ilk tahmin senaryomuz olan 2025 yılına baktığımızda kentsel alanda %23'lük bir artış olacağı öngörülmüştür. Aynı seneler için tarım/çıplak toprak alanı değişiminde ise %13'lük bir düşüş meydana geleceği tahmin edilmiştir. Üretilen kentsel gelişim senaryo tahmin haritalarını kendi içlerinde incelediğimizde 2025-2030 yılları arasında %5,4, 2030-

2035 yılları arasında %4,9, 2035-2040 yılları arasında ise %4,9 oranında kentsel alan artışı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde tahmin haritalarında bulunan tarım/çıplak toprak alanlarında sırasıyla 2025-2030 yılları arasında %3,5, 2030-2035 yılları arasında %3,7, 2035-2040 yılları arasında ise %4,5'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Son olarak genel sonuca baktığımızda 2019-2040 yılları arasında kentsel alanlarda toplam yaklaşık %43'lük bir artış beklenirken tarım/çıplak toprak alanlarında yaklaşık %23'lük bir düşüş öngörülmüştür.

Oluşturulan tahmin modelini doğrulama amacı ile 2023 yılı referans uydu görüntüsü ve 2023 yılı tahmin görüntüsü karşılaştırılmıştır. Referans görüntü için Sentinel-2 uydu görüntüsü kullanılmıştır. Karşılaştırmanın görsel sonuçları Şekil 6.'da verilmiştir.



Şekil 6. a)2023 yılı Sentinel-2 uydu görüntüsünün sınıflandırma haritası b) SLEUTH model sonucu oluşturulan 2023 yılı tahmini gelişim haritası

Şekil 6.'da verilen model doğruluğu test görüntülerinin alansal olarak karşılaştırılması Çizelge 8.'de verilmiştir.

Çizelge 8. Model doğruluğu testinde elde edilen alanlar

Yıl	Kentsel alan (km ²)	Tarım/Çıplak toprak alanı (km ²)
2023 (referans)	4,78	6,22
2023 (senaryo)	4,44	5,70

Çizelge 8.'de verilen model doğruluğu test verileri incelendiğinde 2023 yılı referans ve SLEUTH model sonucu elde edilen 2023 yılı tahmin senaryosu alanlarından Kentsel Alan sınıfında yaklaşık %7lik bir sapma gözlemlenmiştir. İlgili sonuçlar Sonuçlar ve Tartışma bölümünde daha detaylı incelenmiştir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışma Çanakkale ilinin son yıllarda yoğun bir şekilde kentsel gelişim gösteren Esenler Mahallesi'nde 2025, 2030, 2035 ve 2040 yıllarında gerçekleşecek olan alansal yayılımın analizini yapmaktadır. Yapılan çalışmada bir hücreli otomat modeli olan ve arazi örtüsü simülasyonunu gerçekleştiren SLEUTH modeli kullanılmıştır.

SLEUTH model sonucu oluşturulan kentsel gelişim senaryolarına bakıldığında kentsel alanların doğrusal artışı ile tarım/çıplak toprak alanlarının kademeli düşüşünün birbirleriyle tutarlı oldukları görülmektedir. Bu da beklenildiği gibi tarım arazileri üzerinde inşaatların devam ettiğini ve kentsel alanların bu bölgelerde genişlediğini göstermektedir. Referans yıllar olan 2009 ve 2019 yılları arasındaki kentsel alan artışı ile kentsel gelişim senaryolarında üretilen haritaların ilerleyen yıllar için kentsel alan artış oranları benzerlik göstermektedir. Bu da elde edilen sonuçların tutarlı şekilde kentsel gelişim senaryolarını ürettiğini göstermektedir.

Model doğruluğu 2023 yılı referans uydu görüntüsü ve 2023 yılı SLEUTH model tahmin senaryosu karşılaştırıldığında alansal bazda %7'lik bir fark olduğu görülmüştür. Bu fark kentin özellikle Covid-19 pandemi sonrası ve sonrasında aldığı kontrolsüz göç ve hızlı kentleşme sonucu olduğu varsayımına dayanmaktadır. 2015-2020 yılları arasında ortalama yıllık nüfus artış hızı yaklaşık %1 iken 2020-2021 yılları arasında nüfus artış hızı %3 olmuştur. Görülen bu hızlı artış kentleşmede de etkisini göstererek referans ve senaryo çıktısındaki alansal farklılığı açıklamaktadır. Bu sonuç doğrultusunda kentsel gelişim modelleri gerçekleştirilirken sosyoekonomik şartların da dikkate alınabileceği gösterilmiştir.

Çavuş ve Uysal'ın 2018 yılında yaptığı çalışmada Çanakkale'nin kentsel gelişim ve yayılmasının sebepleri araştırılmıştır. 1992 yılında şehirde yeni kurulan üniversitenin çevresinde gelişim yoğunlaşınca 2010 yılı itibarıyla şehrin imar planına uygun olacak şekilde kuzey yönünde yayılacağı öngörülmüştür. Yapılan çalışmada da Çanakkale'nin kuzeyinde kalan Esenler Mahallesi'nde kentsel gelişimin aynı şekilde devam edeceği ve yayılma alanlarının yapılan çalışmalarla uyumlu şekilde ilerleyeceği tespit edilmiştir.

Kentsel gelişimin doğru tahmini, yapılacak olan çevresel peyzaj ve ekolojik düzenlemeler için iyi bir altyapı olabilmektedir. SLEUTH model kullanılarak yapılan bu çalışmada kentin gelişme alanlarının yüksek doğrulukla tahmin edilmesi o bölgeler için ileriye dönük planlamaların yapılmasına da öncülük edecektir. Böylelikle kentlerde yanlış ve düzensiz planlamalardan kaynaklı alt-üst yapı sorunlarının minimize edilmesi beklenmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Metodoloji, Deney, Yazma, Görselleştirme

Yazar 2: Doğrulama, 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, istek üzerine sorumlu yazardan temin edilebilir.

Teşekkür

Bu araştırma Harita Genel Müdürlüğü tarafından "Yüksek çözünürlüklü hava fotoğrafları ile kentsel-kırsal gelişimin izlenmesi" projesi kapsamında desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

- Angel, S., Sheppard, S., Civco, D. L., Buckley, R., Chabaeva, A., Gitlin, L et al., 2005. The dynamics of global urban expansion (p. 205). *Washington, DC: World Bank, Transport and Urban Development Department.*
- Ayazli, I. E., 2019. Monitoring of urban growth with improved model accuracy by statistical methods. *Sustainability*, **11(20)**, 5579. <https://doi.org/10.3390/su11205579>
- Ayazlı, İ. E., 2022. Hızlı büyüyen yerleşim yerlerinde kentsel büyümenin yüksek doğruluklu simülasyon modelleri ile izlenmesi: Model kalibrasyonu için T-AFA yöntemi önerisi. *Geomatik*, **7(1)**, 1-9. <https://doi.org/10.29128/geomatik.764579>
- Ayazli, I. E., Yakup, A. E., & Bilen, O., 2022. Using the T-EFA method in a cellular automata-based urban growth simulation's calibration step. *Transactions in GIS*, **26(3)**, 1465-1484. <https://doi.org/10.1111/tgis.12928>
- Batty, M., Xie, Y., and Sun, Z., 1999. Modeling urban dynamics through GIS-based cellular automata. *Computers, environment and urban systems*, **23(3)**, 205-233. [https://doi.org/10.1016/S0198-9715\(99\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0198-9715(99)00015-0)
- Batty, M., 2008. The Size, Scale, and Shape of Cities. *Science*, **319(5864)**, 769-771. <https://doi.org/10.1126/science.1151419>
- Birleşmiş Milletler, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2019. World Urbanization Prospects: The 2018 Revision (ST/ESA/SER.A/420). New York: United Nations.
- Clarke, K. C., Hoppen, S. and Gaydos, L., 1997. A self-modifying cellular automaton model of historical urbanization in the San Francisco Bay area. *Environment and planning B: Planning and design*, **24(2)**, 247-261. <https://doi.org/10.1068/b240247>
- Cohen, B., 2004. Urban growth in developing countries: a review of current trends and a caution regarding existing forecasts. *World development*, **32(1)**, 23-51. <https://doi.org/10.1016/j.worlddev.2003.04.008>
- Çavuş, C. Z. ve Başaran Uysal, A., 2018. Çanakkale'de kentsel gelişme, yayılma ve kırsal alanlarla etkileşim. *Planlama Dergisi*, **28(Supp: 1)**, 105-117. <https://doi.org/10.14744/planlama.2018.85547>

- Çavuş, C. Z., 2014. Çanakkale Boğazi doğusunda arazi kullanımı uygunluğunun yerleşme için değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Sosyal Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 218.
- Dietzel, C. and Clarke, K. C., 2007. Toward optimal calibration of the SLEUTH land use change model. *Transactions in GIS*, **11(1)**, 29-45.
<https://doi.org/10.1111/j.1467-9671.2007.01031.x>
- Glaeser, E., 2011. Cities, productivity, and quality of life. *Science*, **333(6042)**, 592-594.
<https://doi.org/10.1126/science.1209264>
- Kumar, V., and Agrawal, S., 2023. Urban modelling and forecasting of land use using SLEUTH model. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **20(6)**, 6499-6518.
<https://doi.org/10.1007/s13762-022-04331-4>
- Li, X., Zhang, X., Yeh, A., & Liu, X., 2010. Parallel cellular automata for large-scale urban simulation using load-balancing techniques. *International Journal of Geographical Information Science*, **24(6)**, 803-820.
<https://doi.org/10.1080/13658810903107464>
- Portugali, J., and Stolk, E., 2016. Complexity, cognition, urban planning and design. In *Post-Proceedings of the 2nd Delft International Conference*. Switzerland: Springer.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-32653-5_12
- Saxena, A. and Jat, M. K., 2019. Capturing heterogeneous urban growth using SLEUTH model. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, **13**, 426-434.
<https://doi.org/10.1016/j.rsase.2018.12.012>
- Yakup, A. E. and Ayazlı, İ. E., 2021. SLEUTH İle Arazi Örtüsü Değişimi Simülasyon Modelinin Oluşturulması, İstanbul İli Örneği. *Türkiye Coğrafi Bilgi Sistemleri Dergisi*, **3(1)**, 40-47.
- Waddell, P., 2000. UrbanSim: Modeling Urban Development for Land Use, Transportation, and Environmental Planning. *Journal of the American Planning Association*, **68(3)**, 297-314.
<https://doi.org/10.1080/01944360208976274>

Determining Residential Areas Based on Bioclimatic Conditions in Kahramanmaraş, Türkiye

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 12.02.2024

Kabul/Accepted: 04.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Biyoklimatik Koşullara Dayalı Yerleşim Alanlarının Belirlenmesi Kahramanmaraş, Türkiye

Ahmet Doğan DOĞRULUK^{1*}, Semih EKERCİN², Abdullah VARLIK³

¹ Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Antakya Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Hatay, Türkiye

² Antalya Bilim Üniversitesi, Rektörlük, Antalya, Türkiye

³ Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

**This study is derived from a section of the doctoral thesis titled "Determination of Suitable Settlement Areas with Multi-Hazard and Bioclimatic Assessments" which is prepared by Ahmet Doğan Doğruluk under the supervision of Assist. Prof. Dr. Abdullah Varlık and Prof. Dr. Semih Ekercin.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Abstract

Bioclimatic comfort refers to the climatic conditions that contribute to individuals' physiological and psychological well-being. Criteria such as temperature, relative humidity and wind speed are pivotal in determining bioclimatic comfort. Bioclimatic areas should be taken into consideration in urban planning studies for both human well-being and energy saving. This study endeavors to identify bioclimatic comfort areas tailored for Kahramanmaraş. 57 years of climate data obtained from 32 meteorological stations were used. These data were imported into ArcGIS 10.8 geographic information systems (GIS) software. Bioclimatic comfort levels were analyzed on a monthly, seasonal, and annual basis, employing the Discomfort Index (DI), Heat Index (HI), and Wind Chill Index (WCI). The findings revealed that the optimal bioclimatic conditions fell within specific ranges: a temperature range of 18-25°C, relative humidity between 32-48%, and a wind speed of 1.25 – 2.75 m/s. Ten classes were generated based on bioclimatic suitability. The areas characterized by almost unsuitable bioclimatic comfort cover are 426 km² and 2.93%, less suitable areas encompass 9106 km² and 62.69%, and moderately suitable bioclimatic comfort areas span 4993 km² and 34.38%.

Keywords: Geographic information systems; Bioclimatic comfort; Discomfort index; Landscape planning; Climatic parameters.

Öz

Biyoklimatik konfor insanlar için hem fizyolojik hem de psikolojik olarak kendilerini sağlıklı hissettikleri iklim koşullarıdır. Biyoklimatik konforun belirlenmesinde sıcaklık, bağıl nem ve rüzgâr hızı gibi kriterler kullanılmaktadır. Hem insan sağlığı hem de enerji tasarrufu için biyoklimatik alanlar şehir planlama çalışmalarında dikkat edilmelidir. Bu çalışmada Kahramanmaraş ili için biyoklimatik konfor alanlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. 32 meteoroloji istasyonundan 57 yıllık iklim verileri kullanılmıştır. Bu veriler ArcGIS 10.8 coğrafi bilgi sistemleri (CBS) yazılımına aktarılmıştır. Discomfort Index (DI), Heat Index (HI) ve Wind Chill Index (WCI) kullanılarak biyoklimatik konfor aylık, mevsimlik ve yıllık olarak belirlenmiştir. Bu araştırma ile biyoklimatik koşulların en uygun olduğu zamanlarda sıcaklık 18-25°C, nispi nem %32-48 ve rüzgâr hızı ise 1.25-2.75 m/s olarak hesaplanmıştır. Biyoklimatik açıdan uygunluk durumuna göre on sınıf oluşturulmuştur. Biyoklimatik konforun neredeyse uygun olmadığı alanlar 426 km² ve %2.93, biyoklimatik konforun az uygun olduğu alanlar 9106 km² ve %62.69, biyoklimatik konforun orta uygun olduğu alanlar 4993 km² ve %34.38 oranındadır.

Anahtar Kelimeler: Coğrafi bilgi sistemleri; Biyoklimatik konfor; Rahatsızlık indeksi, Yerleşim alanı belirleme; İklim parametreleri.

1. Introduction

Throughout history, the climate has been a significant and intriguing concern for humanity. It directly influences fundamental human needs such as shelter and nutrition. Optimal climatic conditions contribute to both physiological and psychological well-being, promoting a sense of health. Today, the notion of bioclimatic comfort is defined as the suitability of natural climatic conditions for human health. Parameters affecting human well-being, such as temperature, humidity, wind speed and radiation, are evaluated in the assessment of bioclimatic comfort status (Ekercin and Örmeci 2010, Orhan et al.

2014). The energy people use today is predominantly derived from non-renewable sources, particularly coal, oil and natural gas. A substantial part of this energy is consumed for heating in cold climates and cooling in hot climates. Bioclimatic conditions play a direct or indirect role in various aspects of human life, such as well-being, habitat selection and nutrition (Roshan et al. 2019). In a world with finite settlement possibilities, bioclimatic evaluations must be considered in the planning phase of the cities for sustainable human living (Cetin et al. 2018, Nouri et al. 2023, Oliveira and Andrade 2007, Toy et al. 2007). Research on bioclimatic conditions and their effects on humans has been a focal point for researchers

over many years. In the early stages, Haldane (1905) examined the psychological states of people working in extreme temperatures, exploring the effects of bioclimatic conditions on human well-being. Today, one of the most widely used indices for gauging bioclimatic comfort is the Bioclimatic Comfort Chart developed by Olgyay (1963). Olgyay notes that optimal bioclimatic comfort conditions outdoors entail a temperature range of 21 - 27.5°C, relative humidity between 30% and 65%, and wind speed less than 5 m/s. Some of the indices developed to calculate bioclimatic comfort are as following; Effective Temperature (ET), Temperature Humidity Index (THI), Discomfort Index (DI) (Thom 1959), Wind Chill Index (WCI) (Osczevski 1995), Physiological Equivalent Temperature (PET) (Mayer and Höpfe 1987) and Heat Index (HI) (Steadman 1979).

When analyzing the research on the determination of bioclimatic comfort in recent years Adiguzel *et al.* (2020), Çalışkan *et al.* (2012), Cetin (2015, 2020), Cetin *et al.* (2018, 2019), Evrendilek and Berberoglu (2008), Gungor *et al.* (2021), Kargioğlu *et al.* (2009), Mansuroğlu *et al.* (2021), Metin and Çağlak (2022), Ozyavuz *et al.* (2018), Topay (2007), Toy *et al.* (2007, 2022), it becomes evident that comfort zones are identified through a single index, with the results not converted into an annual format.

This study employed DI, HI and WCI to delineate bioclimatic comfort areas in Kahramanmaraş. Detailed information regarding the indices is presented in the material and methods section. Hence, the study seeks to;

- Produce temperature, relative humidity and wind speed maps for Kahramanmaraş.
- Compare the results for DI and HI, which depend on temperature and humidity variables.
- Evaluate the effect of cold conditions on bioclimatic comfort areas using WCI.
- Compare DI, HI and WCI maps with those derived from DI+HI+WCI.
- Determine monthly and seasonal bioclimatic comfort areas for sectors like tourism.
- Identify new bioclimatically suitable residential areas to minimize energy consumption for heating and cooling purposes.

2. Materials and Methods

2.1 Study Area

Kahramanmaraş was chosen as the study area due to its status as a growing city characterized by diverse climate characteristics. Located in the southern region of Turkey, the city center is situated at coordinates 37° 34' 59" North

and 36° 55' 59" East (Figure 1). With an average altitude of 568 meters above sea level, the city encompasses northern regions involving mountainous terrain. The altitude of the land varies between 350 and 3000 meters. Due to its geographical location, Kahramanmaraş exhibits both Mediterranean and continental climate characteristics. The city experiences an average annual temperature of 17.2°C, with an average of 76.4 rainy days and a monthly total precipitation averaging 750.9 mm. Over the period from 1930 to 2022, the highest recorded temperature in the city reached 45.2°C, while the lowest temperature was -9.6°C.

The city has a surface area of 14525 km², 59.7% of which is covered with mountains, 24% plateaus and 16.3% plains. Besides, it sustains a growing population of 1,178,619 people. It continues to receive immigration due to factors such as the economy, climate and transportation (Int. Ref. 1, Meteorology 2022).

2.2 Field study and modeling of bioclimatic variables

This study used data obtained from 32 meteorological stations and field studies administered by the State Meteorology Affairs General Directorate (SMAGD) covering the entire city (Meteorology 2022). The observations (temperature, relative humidity and wind speed) and environmental data carried out by these stations from 1965 to 2022 were organized in a computerized environment. Meteorological parameters for the entire city were derived from the measured stations using Kriging Interpolation in ArcGIS 10.8 software. Monthly average temperature distributions (Figure 3), monthly average relative humidity distributions (Figure 4) and monthly average wind speed distributions (Figure 5) were modeled for all months.

2.3 Selection and calculation of bioclimatic comfort indices

The use of a single index in determining bioclimatic comfort zones in cities with diverse climate characteristics, like Kahramanmaraş, is both uncontrolled and insufficient. Therefore, it is essential to employ multiple bioclimatic comfort indices to systematically assess various climate effects in a controlled and nuanced manner. This study utilized DI and HI indices based on temperature and relative humidity variables and WCI indices to account for the coldness effect (Thom 1959, Steadman 1979, Osczevski 1995). The formulas for these indices and their bioclimatic classifications (Table 1), (Table 2), (Table 3) are displayed as follows:

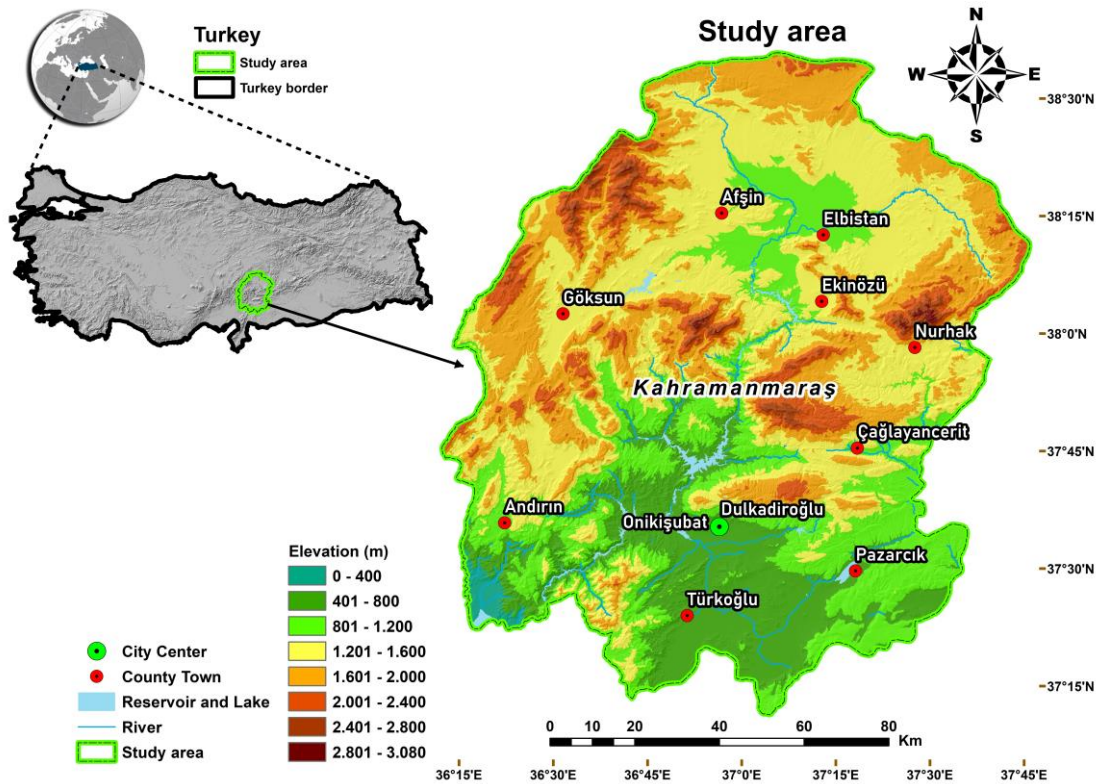


Figure 1. Location of study area

Table 1. Classes of the discomfort index (Thom 1959).

DI	Comfort sensation	Point
Less than 10	Discomfort feeling	0
10 – 18	Moderate discomfort feeling	1
18 – 21	No discomfort feeling	2
21 – 27	Moderate discomfort feeling	1
More than 27	Discomfort feeling	0

$$DI = T - (0,55 - 0,0055RH)(T - 14,5) \quad (1)$$

Here, DI represents the discomfort index, T signifies the temperature (°C) and RH (%) refers to the relative humidity.

Table 2. Classes of the heat index (Fotso-Nguemo et al. 2023).

HI	Comfort sensation	Point
Less than 15	Discomfort feeling	0
15 – 17	Moderate discomfort feeling	1
17 – 25	No discomfort feeling	2
25 – 28	Moderate discomfort feeling	1
More than 28	Discomfort feeling	0

$$HI = 0,5 * \left\{ \begin{array}{l} T + 61 + [(T - 68) * 1.2] \\ + (R * 0.0094) \end{array} \right\} \quad (2)$$

Here, HI represents temperature index, T signifies the temperature (°F) and RH (%) refers to the relative humidity.

Table 3. Classes of wind chill index (Blazejczyk et al. 2012).

WCI	Comfort sensation	Point
Less than (-10)	Discomfort feeling	0
0 – (-10)	Moderate discomfort feeling	1
More than 0	No discomfort feeling	2

$$WCI = 13.12 + 0.6215T - 11.37V^{0.16} + (0.3965T * V^{0.16}) \quad (3)$$

Here, WCI refers to the Wind Chill index, T points the temperature (°C) and V (km/h) is the wind speed.

Monthly thematic maps for DI, HI and WCI were generated from the monthly average temperature (Figure 3), monthly average relative humidity (Figure 4) and monthly average wind speed (Figure 5) maps using the raster calculator function, which facilitates pixel-based calculations. These maps were classified through the reclassify function. In this process, bioclimatically unsuitable areas were assigned 0 points, moderately suitable areas 1 point, and very suitable areas 2 points. Thus, maps were created for monthly and seasonal evaluations (Figure 6), (Figure 7), (Figure 8).

2.4 Determining suitable settlement areas on a monthly and annual basis from a bioclimatic perspective

The cell statistics function can calculate across the same pixels in various layers. Using this function, a monthly bioclimatic comfort zones map, represented as DI + HI + WCI, was generated by averaging the monthly maps produced for DI, HI and WCI (Figure 9). In this comprehensive city-wide modeling study, the monthly DI + HI + WCI map was divided into 10 classes, prioritizing more suitable areas over unsuitable ones to make a thorough analysis of bioclimatic comfort areas.

Monthly bioclimatic comfort zone maps may be insufficient for a comprehensive assessment of suitable settlement areas. Thus, annual DI, HI and WCI bioclimatic comfort zone maps were generated by averaging the respective monthly maps, using the cell statistics function. Besides, an annual DI+HI+WCI bioclimatic comfort zone map (Figure 10) was produced by averaging these maps through the same cell statistics function. This resulting map was categorized into 10 distinct classes, ranging from unsuitable to very suitable areas, for more detailed analysis. In this way, bioclimatically suitable areas for settlement were determined by combining three different indices for Kahramanmaraş.

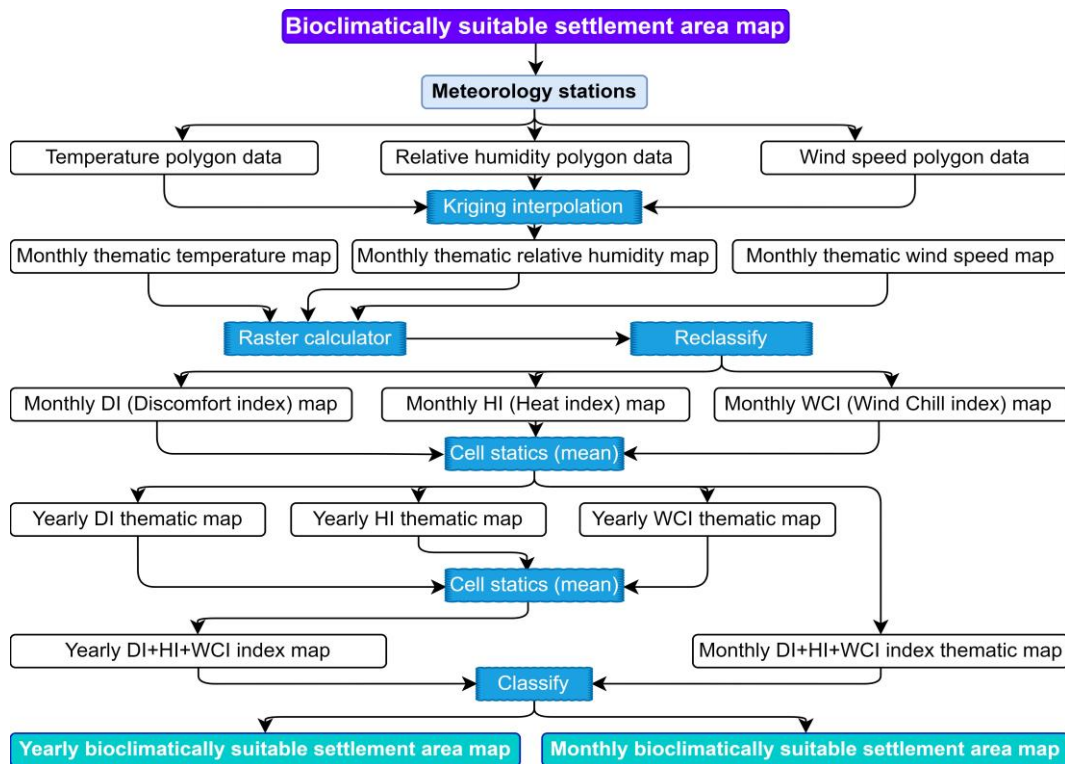


Figure 2. Study flow diagram

3. Results and Discussions

The findings revealed that the optimal bioclimatic conditions for Kahramanmaraş fell within specific ranges: a temperature range of 18-25°C, relative humidity between 32-48%, and a wind speed of 1.25 – 2.75 m/s. The value ranges of bioclimatic variables (temperature, relative humidity and wind speed) were calculated through analyzing the monthly average temperature (Figure 3), monthly average relative humidity (Figure 4) and monthly average wind speed (Figure 5) maps for Kahramanmaraş.

The coldest season in Kahramanmaraş is winter and the hottest season is summer. Winter is characterized by increased humidity levels, which subsequently decrease

during the summer months. In addition, the annual temperature average is calculated at 10.75°C, with an annual relative humidity average of 57.83% and an annual wind speed average of 2.31 m/s. The average temperature increases from January to August, with August being the hottest month and January the coldest. The highest humidity is observed in January, while the lowest humidity in September. Humidity is quite high in winter and lowest in summer. Considering wind speed, the months display general similarities despite an increase during the summer months. The effect of high temperatures in summer is lessened by winds coming from the north.

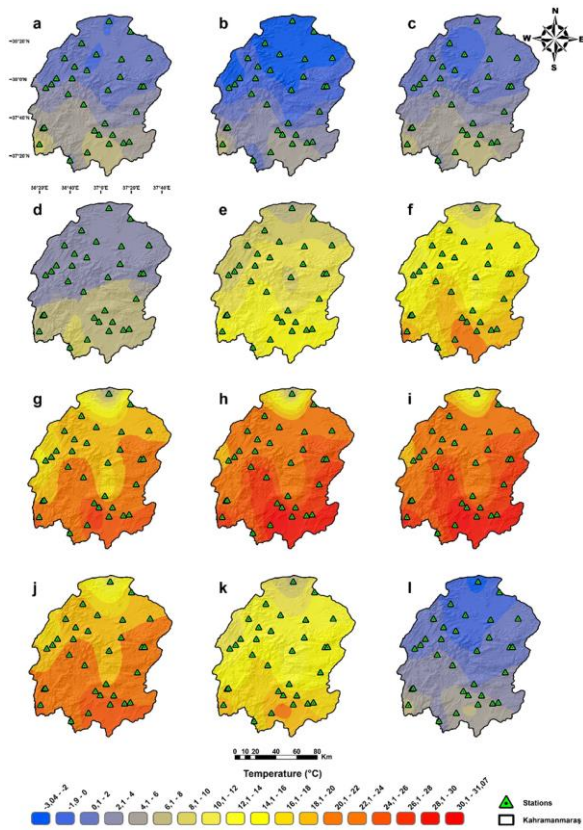


Figure 3. Average monthly temperature (from 1965 to 2022): a December, b January, c February, d March, e April, f May, g June, h July, i August, j September, k October, l November.

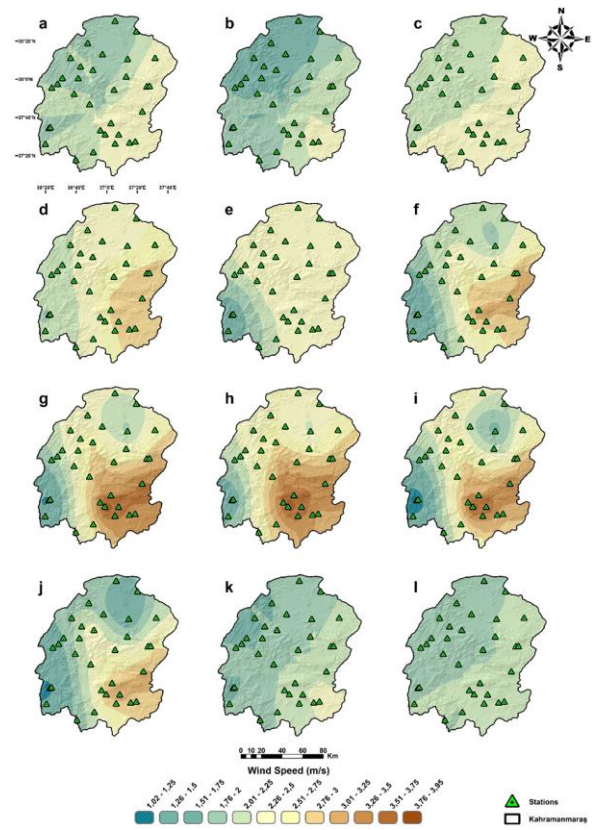


Figure 5. Average monthly wind speed (from 1965 to 2022): a December, b January, c February, d March, e April, f May, g June, h July, i August, j September, k October, l November.

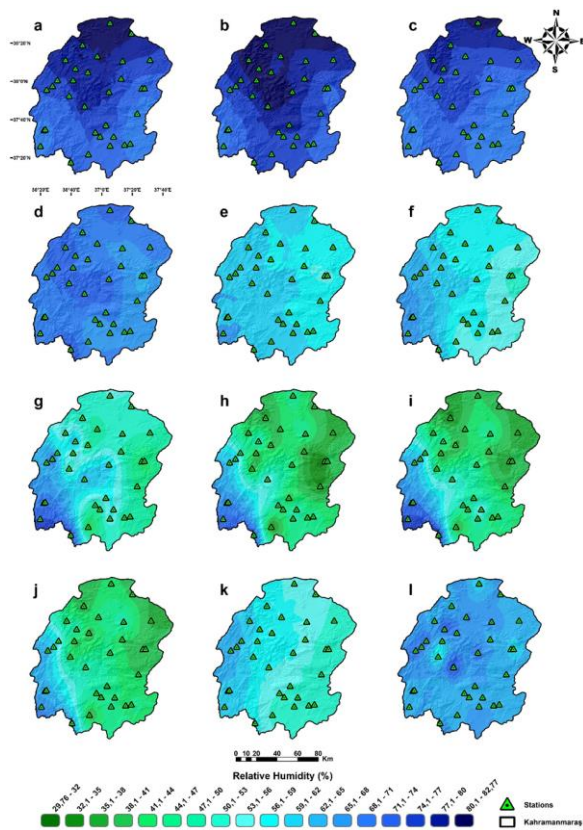


Figure 4. Average monthly relative humidity (from 1965 to 2022): a December, b January, c February, d March, e April, f May, g June, h July, i August, j September, k October, l November.

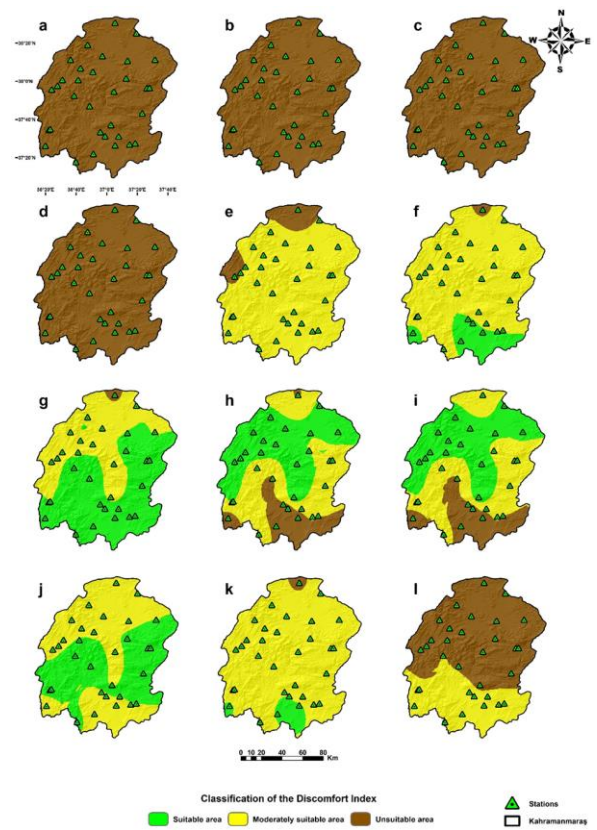


Figure 6. Monthly bioclimatic comfort areas according to discomfort index: a December, b January, c February, d March, e April, f May, g June, h July, i August, j September, k October, l November.

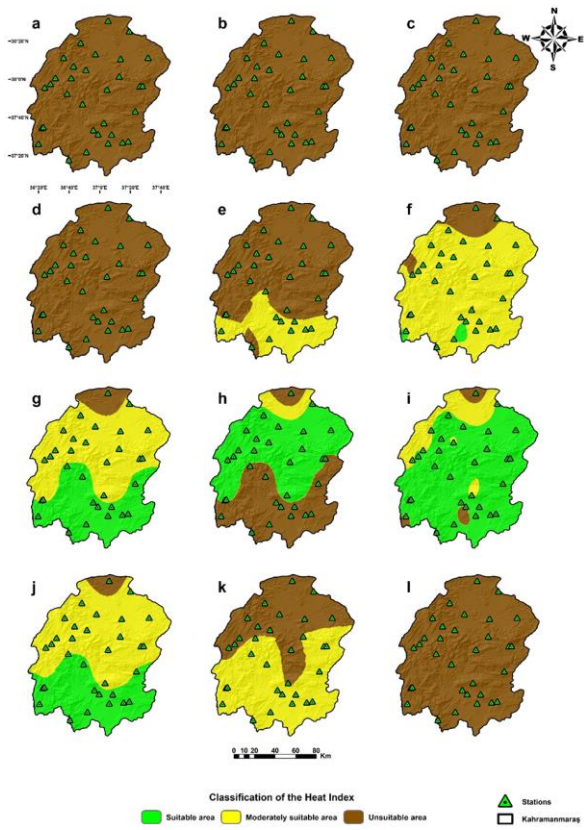


Figure 7. Monthly bioclimatic comfort areas according to heat index: **a** December, **b** January, **c** February, **d** March, **e** April, **f** May, **g** June, **h** July, **i** August, **j** September, **k** October, **l** November.

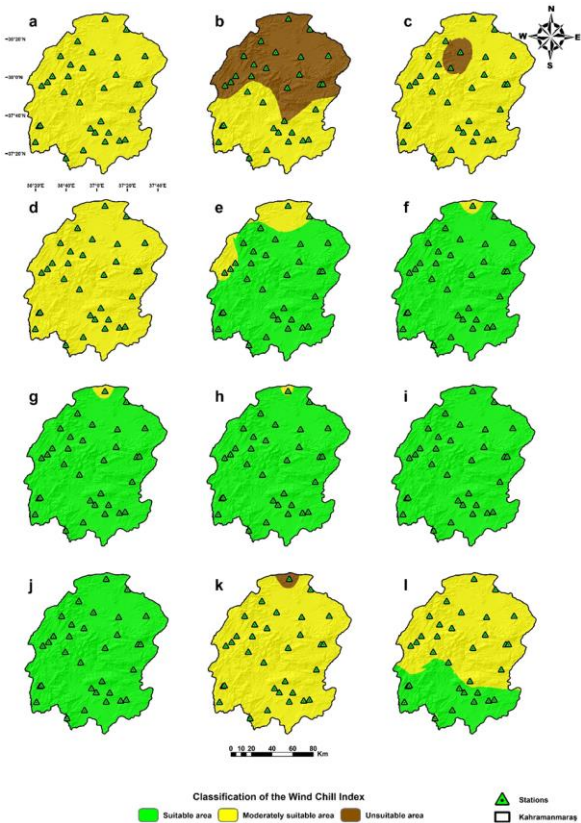


Figure 8. Monthly bioclimatic comfort areas according to wind chill index: **a** December, **b** January, **c** February, **d** March, **e** April, **f** May, **g** June, **h** July, **i** August, **j** September, **k** October, **l** November.

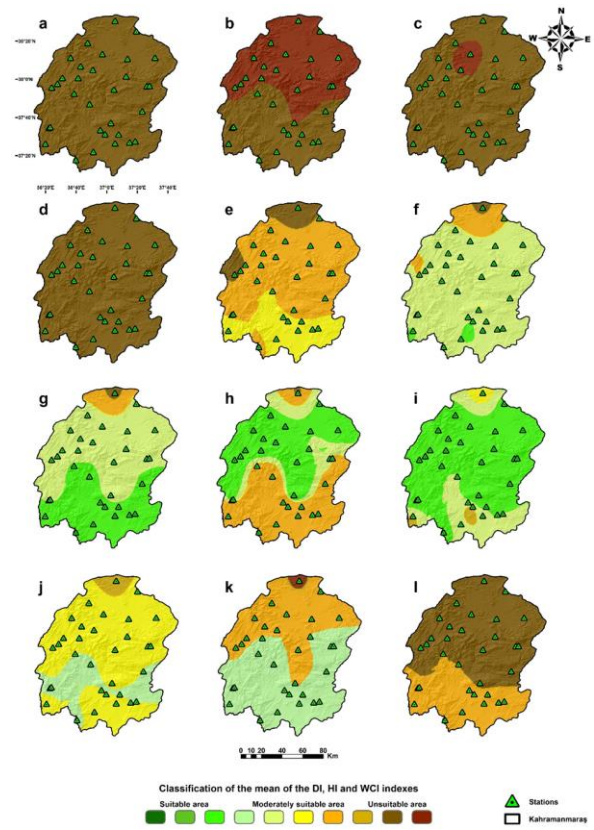


Figure 9. Monthly DI+HI+WCI bioclimatic comfort areas: **a** December, **b** January, **c** February, **d** March, **e** April, **f** May, **g** June, **h** July, **i** August, **j** September, **k** October, **l** November.

Table 4. Seasonal and regional classification of bioclimatic comfort areas for Kahramanmaraş.

Seasons	Regions	DI	HI	WCI
Winter	North	1	1	2
	East	1	1	2
	South	1	1	2
	West	1	1	2
Spring	North	1	1	2
	East	2	1	3
	South	2	2	3
Summer	West	2	1	3
	North	3	2	3
	East	2	3	3
Autumn	South	1	2	3
	West	3	3	3
	North	1	1	2
Autumn	East	2	2	2
	South	2	2	3
	West	2	2	2

*Suitability ranking: 1-Unsuitable-3-Suitable

Monthly DI (Figure 6), monthly HI (Figure 7) and monthly WCI (Figure 8) maps generated from temperature,

relative humidity and wind speed maps were examined (Table 5). Bioclimatically, the most favorable season is summer, while the least suitable is winter. A regional analysis of comfort areas reveals that the west and south regions are the most suitable, whereas the east and north regions are identified as the least suitable areas.

Upon comparing DI and HI with the same variables seasonally and regionally, the similarity rate was identified as 69%. In contrast to previous studies Cetin (2015), Oliveira and Andrade (2007), Ozyavuz et al. (2018), Toy et al. (2007) that employed a single index, this study demonstrated that the use of a single index was not controlled and the results showed significant differences. Moreover, the study's scope was expanded by incorporating the calculation of the coldness effect during winter months with WCI. Areas identified as bioclimatically unsuitable through WCI were found to align with unsuitable areas in both DI and HI maps.

In the initial phase of the study, monthly bioclimatic comfort zone maps for DI, HI and WCI were divided into three categories: unsuitable, moderately suitable and suitable. A similar study divided bioclimatic comfort areas Adiguzel et al. (2020) into two classes as suitable and unsuitable areas. Increasing the number of classes in this study offered a notable advantage in determining a more nuanced the order of preference.

Upon analyzing the monthly DI+HI+WCI map (Figure 9), the effects of the continental climate in the northern regions of the province were evident throughout the year. Generally, the city does not exhibit a favorable bioclimatic comfort conditions in December, January, February and March, while the summer months (June, July, August) are more suitable for tourism and nature-related activities. These maps can be used as a foundational tool for settlement planning, and areas can be selected for seasonal residences, holidays and temporary accommodation.

Table 5. The annual and regional suitability for settlement in Kahramanmaraş in terms of bioclimatic conditions.

Regions	DI	HI	WCI	DI+HI+WCI
Northwest	3	2	5	4
North	2	1	4	4
Northeast	3	2	5	4
East	3	2	5	4
Southeast	3	3	5	5
South	3	3	5	5
Southwest	3	3	5	5
West	3	2	5	4

*Suitability ranking: 1-Unsuitable-10-The Most Suitable

Annual maps for DI, HI, WCI and DI+HI+WCI (Figure 10) were generated by averaging monthly produced DI (Figure 6), HI (Figure 7), WCI (Figure 8) and DI+HI+WCI (Figure 9) maps. This annual map was divided into 10 classes and analyzed regionally (Table 5).

The northern regions of Kahramanmaraş exhibit a significantly unfavorable bioclimatic comfort due to the continental climate effect. The southern regions are relatively more suitable areas due to the influence of the Mediterranean climate. No region within the city attains uniform suitability scores across all indexes. Besides, no region in the city is bioclimatically suitable. On the other, the expansion of class categories is advantageous in determining the appropriate settlement area

Considering the suitability classes across regions, notable differences emerged. A substantial difference of 63% was identified between DI and HI, while a complete 100% difference was found between DI and HI, as well as DI and DI+HI+WCI. Similarly, a 100% difference was calculated between HI and WCI, and HI and DI+HI+WCI. A 50% difference was noted between WCI and DI+HI+WCI.

Table 6. Annual classification of bioclimatic comfort areas in Kahramanmaraş based on indices.

Suitability Ranking	DI (km ²)	HI (km ²)	WCI (km ²)	DI+HI+WCI (km ²)
1	144	960	–	–
2	1023	6153	–	426
3	13358	7412	93	9106
4	–	–	217	4993
5	–	–	14215	–
6	–	–	–	–
7	–	–	–	–
8	–	–	–	–
9	–	–	–	–
10	–	–	–	–

*Suitability ranking: 1-Unsuitable-10-The Most Suitable

Bioclimatic comfort areas were analyzed annually using various indices (Table. 6). Generally, categories suitable for settlement could not be conclusively determined for DI, HI and WCI. When comparing DI and HI, it is evident that there is a density in the 2nd and 3rd degree suitability categories. Substantial differences were observed on an area basis between these indices based on the same variables. The WCI is an index mostly related to coldness. Areas in the 5th degree suitability category have been determined due to the absence of very high cold temperatures across the province. The DI index showed the most similarity with the DI+HI+WCI index in terms of appropriate class areas.

Upon the examination of the annual bioclimatic comfort areas for Kahramanmaraş (Figure 10), the bioclimatic conditions are not generally favorable across the city. From a bioclimatic perspective, the southern regions of the province appear to be more suitable in the newly

determined settlement areas. The primary limitation of the study is due to the scarcity of meteorological stations in the region and the inadequate number of sensors within these stations.

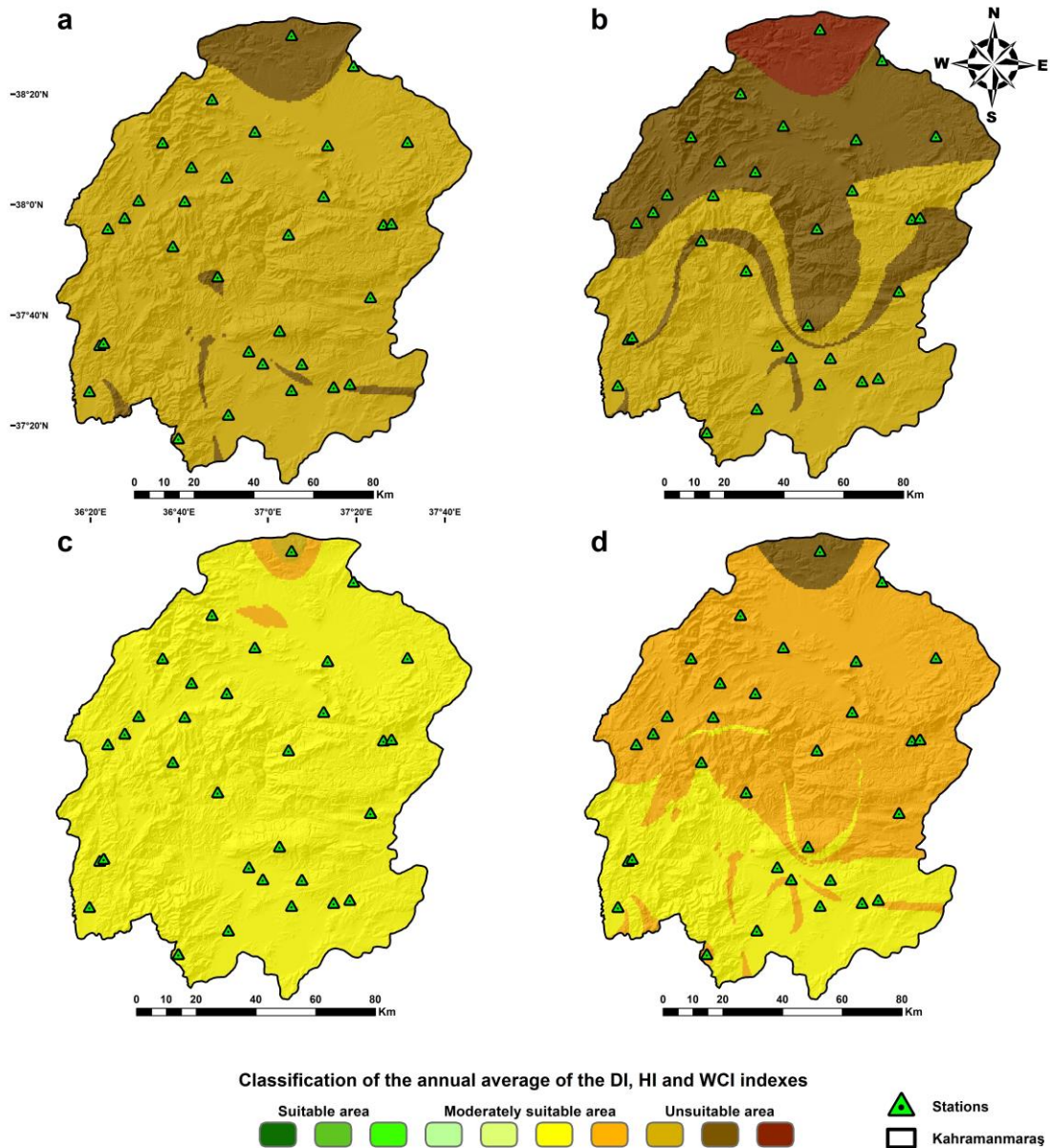


Figure 10. Annual bioclimatic comfort areas for Kahramanmaraş: a DI, b HI, c WCI, d DI + HI +WCI

4. Conclusion

This study employed data from 32 meteorological stations to model temperature, relative humidity and wind speed. Bioclimatic comfort areas for Kahramanmaraş were identified in both monthly and annual formats with DI, HI, WCI and DI+HI+WCI.

The western and southern regions of Kahramanmaraş are bioclimatically more comfortable on both a monthly and seasonal basis compared to the eastern and northern

regions. The most favorable months for outdoor activities and tourism are June, July and August. On comparing DI and HI results based on temperature and humidity variables in a monthly format, a notable difference of approximately 30% was observed. This suggests that relying on a single index for determining bioclimatic comfort zones is uncontrolled and inaccurate.

This study confirmed the necessity of deploying distinct indices to calculate both the effects of temperature and

coldness in cities such as Kahramanmaraş, where four seasons and different climates are experienced.

A bioclimatically very suitable and suitable settlement area was not determined in Kahramanmaraş. It consists of unsuitable areas due to the continental climate effect of the northern regions. However, the southern regions are moderately suitable for settlement due to the Mediterranean climate.

This study conducted specifically for Kahramanmaraş highlights that bioclimatic comfort areas can be determined through the simultaneous application of various indices. To enhance the efficiency of future research, it is recommended to increase sampling points, incorporate more bioclimatic indexes, and expand suitability classes. Besides, criteria such as regional radiation, number of cloudy days, rainy and snowy days may also be included in the calculation process.

Decision makers must take natural climatic conditions into account when determining settlement areas to promote sustainable human living and optimize the accurate use of finite energy resources. Thus, the amount of energy spent for cooling in hot seasons and heating in cold seasons will decrease and energy efficiency will be ensured.

Declaration of Ethical Standards

This study is derived from a section of the doctoral thesis titled "Determination of Suitable Settlement Areas with Multi-Hazard and Bioclimatic Assessments" which is prepared by Ahmet Doğan DOĞRULUK under the supervision of Assist. Prof. Dr. Abdullah VARLIK and Prof. Dr. Semih EKERCİN.

The authors declare that they comply with all ethical standards.

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.

Credit Authorship Contribution Statement

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

Author-2: Conceptualization, methodology, supervision and review.

Author-3: Conceptualization, supervision, writing – review and editing.

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.

Acknowledgement

We would like to thank the Turkish State Meteorological Service for their support in providing the data needed for this study.

5. References

- Adiguzel, F., Cetin, M., Kaya, E., Simsek, M., Gungor, S. and Bozdogan Sert, E., 2020. Defining suitable areas for bioclimatic comfort for landscape planning and landscape management in Hatay, Turkey. *Theoretical and Applied Climatology*, **139**, 1493–1503.
<https://doi.org/10.1007/s00704-019-03065-7>
- Blazejczyk, K., Epstein, Y., Jendritzky, G., Staiger, H. and Tinz, B., 2012. Comparison of UTCI to selected thermal indices. *International Journal of Biometeorology*, **56**, 515–535.
<https://doi.org/10.1007/s00484-011-0453-2>
- Çalışkan, O., Çiçek, İ. and Matzarakis, A., 2012. The climate and bioclimate of Bursa (Turkey) from the perspective of tourism. *Theoretical and Applied Climatology*, **107**, 417–425.
<https://doi.org/10.1007/s00704-011-0489-6>
- Cetin, M., 2015. Determining the bioclimatic comfort in Kastamonu City. *Environmental Monitoring and Assessment*, **187**, 1–10.
<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4861-3>
- Cetin, M., 2020. Climate comfort depending on different altitudes and land use in the urban areas in Kahramanmaraş City. *Air Quality, Atmosphere & Health*, **13**, 991-999.
<https://doi.org/10.1007/s11869-020-00858-y>
- Cetin, M., Adiguzel, F., Kaya, O. and Sahap, A., 2018. Mapping of bioclimatic comfort for potential planning using GIS in Aydin. *Environment, Development and Sustainability*, **20**, 361–375.
<https://doi.org/10.1007/s10668-016-9885-5>
- Ekerin, S. and Örmeci, C., 2010. Evaluating climate change effects on water and salt resources in Salt Lake, Turkey using multitemporal SPOT imagery. *Environmental Monitoring and Assessment*, **163**, 361–368.
<https://doi.org/10.1007/s10661-009-0840-x>
- Evrendilek, F. and Berberoglu, S., 2008. Quantifying spatial patterns of bioclimatic zones and controls in Turkey. *Theoretical and Applied Climatology*, **91**, 35–50.
<https://doi.org/10.1007/s00704-006-0294-9>
- Fotso-Nguemo, T. C., Weber, T., Diedhiou, A., Chouto, S., Vondou, D. A., Rechid, D. and Jacob, D., 2023. Projected impact of increased global warming on heat stress and exposed population over Africa. *Earth's Future*, **11**.
<https://doi.org/10.1029/2022EF003268>
- Gungor, S., Cetin, M. and Adiguzel, F., 2021. Calculation of comfortable thermal conditions for Mersin urban city planning in Turkey. *Air Quality, Atmosphere & Health*, **14**, 515–522.
<https://doi.org/10.1007/s11869-020-00955-y>

- Haldane, J. S., 1905. The influence of high air temperatures No. I. *Epidemiology & Infection*, **5**, 494-513.
<https://doi.org/10.1017/S0022172400006811>
- Kargioğlu, M., Şenkul, Ç., Serteser, A. and Konuk, M., 2009. Bioclimatic requirements of *Quercus vulcanica* Boiss et Heldr. Ex Kotschy an endemic species in Turkey. *Polish Journal of Ecology*, **57**, 197–200.
- Mansuroğlu, S., Dağ, V. and Kalaycı Önaç, A., 2021. Attitudes of people toward climate change regarding the bioclimatic comfort level in tourism cities; evidence from Antalya, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, **193**, 1–16.
<https://doi.org/10.1007/s10661-021-09205-9>
- Mayer, H. and Höppe, P., 1987. Thermal comfort of man in different urban environments. *Theoretical and Applied Climatology*, **38**, 43–49.
<https://doi.org/10.1007/BF00866252>
- Meteorology, 2022. Kahramanmaraş city for 1970–2022 meteorological data. General Directorate of Meteorology.
- Metin, A. E. and Çağlak, S., 2022. Assessment of the effect of land use change on bioclimatic comfort conditions in Uşak Province. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, **46**, 632–641.
<https://doi.org/10.55730/1300-011X.3032>
- Nouri, A. S., Rodriguez-Algeciras, J. and Matzarakis, A., 2023. Establishing initial urban bioclimatic planning recommendations for Ankara to address existing and future urban thermophysiological risk factors. *Urban Climate*, **49**, 101456.
<https://doi.org/10.1016/j.uclim.2023.101456>
- Olgay, V., 1963. Design with Climate: Bioclimatic Approach to Architectural Regionalism. Princeton University Press, Princeton.
- Oliveira, S. and Andrade, H., 2007. An initial assessment of the bioclimatic comfort in an outdoor public space in Lisbon. *International Journal of Biometeorology*, **52**, 69–84.
<https://doi.org/10.1007/s00484-007-0100-0>
- Orhan, O., Ekercin, S. and Dadaser Celik, F., 2014. Use of Landsat Land Surface Temperature and Vegetation Indices for Monitoring Drought in the Salt Lake Basin Area, Turkey. *The Scientific World Journal*, **2014**.
<https://doi.org/10.1155/2014/142939>
- Osczevski, R. J., 1995. The basis of wind chill. *Arctic*, **48**, 372–382.
<https://doi.org/10.14430/arctic1262>
- Ozyavuz, M., Aytin, B. K. and Ertin, D. C., 2018, Analysis of Bioclimatic Comfort of Tekirdag (Turkey) Province with Geographical Information Systems. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, **19**, 407–416.
- Roshan, G., Almomenin, H. S., da Silveira Hirashima, S. Q. and Attia, S., 2019. Estimate of outdoor thermal comfort zones for different climatic regions of Iran. *Urban Climate*, **27**, 8–23.
<https://doi.org/10.1016/j.uclim.2018.10.005>
- Steadman, R. G., 1979. The assessment of sultriness. Part I: A temperature-humidity index based on human physiology and clothing science. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, **18**, 861–873.
- Thom, E. C., 1959. The discomfort index. *Weatherwise*, **12**, 57–61.
<https://doi.org/10.1080/00431672.1959.9926960>
- Topay, M., 2007. The importance of climate for recreational planning of rural areas: case study of Muğla Province, Turkey. *Developments in Tourism Climatology* (Edited by: A. Matzarakis, CR de Freitas and D. Scott), **29**, 36.
- Toy, S., Çağlak, S. and Eringü, A., 2022. Assessment of bioclimatic sensitive spatial planning in a Turkish city, Eskisehir. *Atmósfera*, **35**, 719–735.
<https://doi.org/10.20937/ATM.52963>
- Toy, S., Yilmaz, S. and Yilmaz, H., 2007. Determination of bioclimatic comfort in three different land uses in the city of Erzurum, Turkey. *Building and Environment*, **42**, 1315–1318.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.10.031>

Internet References

- 1- <https://kahramanmaras.bel.tr>, (08.09.2023)

Sulardan Boyar Madde Giderimi için PVDF Temelli Filtre Üretimi ve Deneysel Optimizasyon ile Adsorpsiyon Etkinliğinin Belirlenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 03.01.2024

Kabul/Accepted: 29.06.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Production of PVDF-Based Filters for Dye Removal From Water and Determining Its Effectiveness Through Experimental Optimization for The Adsorption

Ayşenur KATIRCI ^{*} , Seniyecan KAHRAMAN , Filiz UĞUR NİĞİZ 

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çanakkale, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada, elektro eğirme tekniği ile nanofiber poliviniliden florür (PVDF) membranlar üretilmiş ve membranların adsorpsiyon performansları incelenmiştir. Membranların ayırma performanslarını iyileştirmek için içerisine doğal zeolit (klinoptilolit) %0, 2, 4 oranında eklenmiştir. Membran ayırma sırasında, membranın malzemeyi adsorplama mekanizması deneysel optimizasyon ile belirlenmiştir. Deneysel optimizasyonda boyar madde konsantrasyonu (5-10-15 mg/L), doğal zeolit (klinoptilolit) oranı (%0-2-4) ve adsorbent dozajının (0.01-0.015-0.02 g) etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar 10 mg/L boya konsantrasyonu, 0,02 g adsorbent miktarı ve %2 katkı oranı olarak belirlenmiştir. Yapılan izoterm çalışmaları Langmuir izotermine uyum göstermiştir. Dolayısıyla PVDF adsorbent yüzeyindeki aktif noktalar homojen dağılımlıdır ve tek katmanlı adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliviniliden florür membrane; Metilen mavisi giderimi; Elektro eğirme; Deneysel optimizasyon.

Abstract

In this study, Nanofiber Polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes was produced by electron spinning method and examined by adsorption performances. To improve membranes' separation performances, natural zeolite (clinoptilolite) was used in 0, 2, 4% rates. In membrane separation progress, membranes' material adsorption mechanism was set on with experimental optimization. In experimental optimization dyed matter concentration (5-10-15 mg/L), natural zeolite (clinoptilolite) rate (0-2-4%) and adsorption dosage (0.01-0.015-0.02 g) effect was examined. Optimum conditions was set as 10 mg/L dye concentration, 0,02 g amount of adsorption and 2% as contribution rate. It is approved that these isotherm tests were compatible with Langmuir isotherm. Therefore, active points in PVDF adsorption surface were homogenous and single layered adsorption was occurred.

Keywords: Polyvinylidene fluoride membrane; methylene blue removal; Electrospinning; Experimental optimization.

1. Giriş

Su, yeryüzündeki en değerli doğal kaynaklardan biridir. Hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme doğal kaynaklar için sorun yaratmaktadır (Kumar vd. 2022). Yeryüzünde bulunan suyun %97'si denizler ve okyanusları, %2,97'si kutup buzulları ve %0,03'ü yüzey sularını oluşturmaktadır. Günümüzdeki su kıtlığı sorunun azaltılması için su tasarrufu, tuzdan arındırma ve geri dönüşüm gibi yöntemler vardır (Manouchehri vd. 2017). Membran ayırma prosesleri, akışkan sistemlerinin separasyonu için yakın zamanda kullanılmaya başlanan güvenilir ve verimli proseslerdir. Membran prosesleri, ürün için daha yüksek standartlara ulaşmak, atık suyun yıkıcı çevresel etkisini azaltmak ve daha az alan gerektirmek gibi avantajlara sahiptir (Kumar vd. 2022). Evsel veya endüstriyel atıksulardaki önemli bir sorun atık

suyun boyar madde içermesidir. Boyar maddeler çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Sentetik boyalar, tekstil ve boya işleme endüstriyel atık sularında büyük miktarlarda bulunur ve önemli bir çevresel tehdit oluşturur. Tekstil, baskı, kâğıt ve plastik dahil olmak üzere birçok endüstri bu boyaları üretmektedir (Ngulube vd. 2017).

Boyaların mutajenik ve kanserojen özellikleri nedeniyle, sentetik boyaların yaygın su kirliliği, felaketle sonuçlanabilen bir çevre sorunudur. Ayrıca, yüksek molar kütleleri, karmaşık yapıları ve düşük biyobozunurlukları nedeniyle sentetik boyalar dirençli organik moleküllerdir (Hosseini vd. 2019). Renkli atıksuların biyolojik bozunma, pıhtılaşma, oksidasyon, fotokatalitik bozunma gibi yaygın yöntemlerle arıtılması son derece zordur. Adsorpsiyon ve nanofiltrasyon işlemleri, boyanın uzaklaştırılması için en umut verici yöntemlerdir. Elektrospon nanofiltre

malzemeler, yüksek gözeneklilik, küçük lif çapları, gözenekler ara bağlantısı, geniş özgül yüzey alanı, yüzey işlevselliğinde esneklik ve mükemmel gözenek boyutu ayarlanabilirliği gibi spesifik özellikleri nedeniyle membran olarak kullanıldığında benzersiz avantajlar sunar (Li vd. 2016). Bu özellikler, elektro eğrilmiş nanolifli membranların düşük basınç düşüşü, yüksek geçirgenlik ve düşük işletme maliyeti gibi avantajlı özelliklerine katkı sağlar. Atık suların arıtılması ve geri dönüştürülmesinde büyük avantajlara ve potansiyele sahiptir. Şu anda, sentetik ve doğal polimer, poliakrilonitril (PAN), poliimid (PI), poli(vinil alkol)(PVA), poli(viniliden florür)(PVDF), selüloz asetat(CA), polilaktik asit (PLA), poliüretan (PU), polikaprolakton (PCL), polietilen oksit (PEO) gibi nanofiber membranlar başarıyla elde edilmiştir (Cui vd. 2020).

Yarı kristal bir yapıya sahip poliviniliden florür (PVDF), membran malzemesi olarak yaygın olarak kullanılan olağanüstü ve ayırt edici bir polimerdir. PVDF, iyi membran oluşturma kabiliyeti, termal stabilite, mükemmel kimyasal direnç, iyi mekanik mukavemet ve membran biliminde büyük ilgi görmesine neden olan antioksidasyon aktivitesi dahil olmak üzere birçok benzersiz ve belirgin avantaj sunar (Nikooe vd. 2017). Bununla birlikte, PVDF'nin ideal özelliklere sahip olmasına rağmen, hidrofobik bir malzeme olarak bilinir. Literatüre dayanarak, su arıtma membran teknolojisinde geniş uygulamalara sahip çoğu polimerik malzeme özünde hidrofobiktir (Liang vd. 2014). Çok sayıda çalışma, membranın hidrofilik modifikasyonu ile membran kirlenme direncinin arttırılabileceğini doğrulamıştır (Xu vd. 2012). Hidrofilik bir zarda, membran yüzeyine organik/inorganik nanopartiküller ile modifiye edilerek bu özellikler iyileştirilmiştir.

Literatürde membranların belirtilen tüm özelliklerini arttırmak ve eş zamanlı birçok kirliliğin deşarja geçmesini engellemek için kullanılabilecek ucuz ve fonksiyonel malzeme klinoptilolittir. Klinoptilolit, çok uzun yıllardır su arıtımında, basınçlı-basınçsız filtrasyonda, adsorpsiyon işlemlerinde suyu temizlemek için kullanılan bir malzemedir. Kristal yapıları, termal kararlılıkları, katalitik özellikleri, mekanik dayanımları, elek ve iyon değiştirme özelliklerinin yanı sıra moleküllerinin kafes yapılarından dolayı, bilim ve endüstriyel araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda sadece adsorbent olarak kullanıldığında toplam demir, arsenik, amonyak, krom, boyar madde ve yağ gibi birçok kirliliği yüksek verimle ayırdığı rapor edilmiştir (Babazadeh-Mamaqani vd. 2023). Bunun yanı sıra polimerik malzemelere eklendiğinde ise onların mekanik dayanımını (Puszka vd. 2023), antimikrobiyal özelliğini, hidrofilitisini, gözenekliliğini eşzamanlı arttırdığı belirtilmektedir.

Metilen mavisi (MB) giderimi için literatürde birçok araştırmada; farklı polimer ve katkı malzemeleri ile atık suda arıtmalar yapılmıştır. PVDF ve kopolimeri, tekstil atık sularını arıtmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Zhang vd. (2019), fotokatalitik bozunma yoluyla MB boyasını çıkarmak için bir PVDF/grafen oksit (GO)/Çinko oksit (ZnO) kompoziti üreterek %86,84'lük bir giderme verimliliği elde etmişlerdir. Vecino vd. (2015), atık sudaki boyayı ortadan kaldırmak için kalsiyum aljinat hidrojel boncuklara hapsolmuş bağ atıklarından biyokompozitler sentezlenmiş ve %74,6 boya giderme verimliliği elde edilmiştir. Patel vd. (2022), yılında eski membranlardan aldıkları PVDF tabakasını dimetil formamid (DMF) içinde çözmüş ve boncuk olarak yeniden sentezleyip metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada, %99 ayırım performansı elde edilmiştir. Ancak adsorpsiyon daha çok kesikli prosesler için uygun olup, membranların sürekli ayırma rejimlerinin ayırma performansına etkisi belirlenmemiştir.

Deneysel çalışmalarda doğru bir sonuca ulaşabilmek için doğru bir deney tasarımının yapılması, parametrelerin doğru olarak belirlenmesi ve deney sonucundan ne bekleneceğinin doğru olarak bilinmesi gerekir. Deneysel tasarım, deney yapılmadan önce hangi parametrelerde deney yapılacağına karar verilmesidir. Deneysel tasarım deney sayısını azaltır ve edinilen bilgi miktarını artırır. Bu çalışmada; sulardaki boyar madde giderimi için adsorpsiyon yapılmıştır. Adsorpsiyon için farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. PVDF temelli filtrelerin metilen mavisi giderim yeteneği incelenmiştir. PVDF filtreler adsorpsiyonda adsorbent olarak kullanılmıştır.

Elektro eğirme tekniği ile nanofiber filtreler üretilmiş ve filtrelerin hem adsorpsiyon hem de ayırma performansları incelenmiştir. Filtrelerin ayırma performanslarını iyileştirmek için içerisine doğal zeolit %0-2-4 oranlarında eklenmiştir.

Filtrenin boyayı adsorplama kapasitesi deneysel optimizasyon ile belirlenmiştir. Deneysel optimizasyonda boyar madde konsantrasyonu (5-10-15 mg/L), doğal zeolit (klinoptilolit) oranı (%0-2-4) ve adsorbent dozajının (0.01-0.015-0.02 g) etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi yapılmış ve optimum deneysel koşulları belirlemek için adsorpsiyon testleri kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

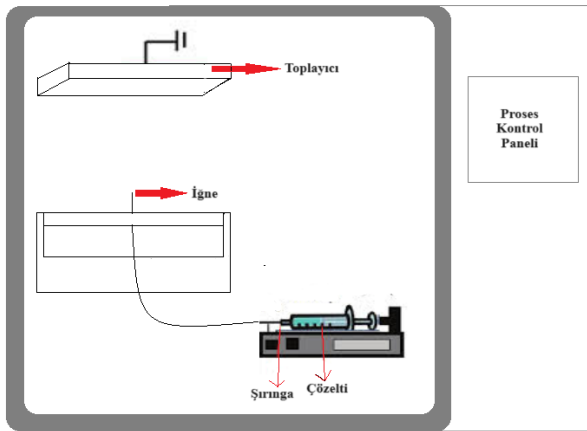
2.1 Malzeme

Poliviniledien florür (PVDF) (ortalama mol ağırlığı 275,000) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Dimetil formamid (DMF), İsolab firmasından %99,0 saflıkla temin edilmiştir.

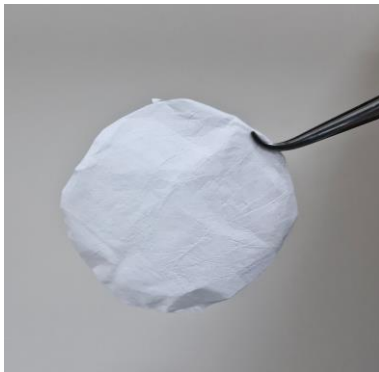
Aseton Merck firmasından temin edilmiştir. Polivinilpirolidon (PVP) (ortalama mol ağırlığı 360,000) Sigma firmasından temin edilmiştir. Doğal zeolit (klinoptilolit) Rota Maden firmasından temin edilmiştir.

2.2 Filtre üretimi

Bu çalışmada membran filtreler elektro eğirme tekniği ile üretilmiştir. Bunun için, kütlece %25 oranında PVDF, %2,5 PVP içeren PVDF-DMF-aseton çözeltisi hazırlanmıştır. Bu sayede saf filtreler için homojen haline getirilen çözelti 10 ml şırıngaya alınmış, elektro eğirme sistemine yerleştirilmiş ve 16 kV, %50 nemlilik koşullarında, plakaya toplanmıştır. Plakanın şırınga ucundan uzaklığı 18 cm'de sabit tutulmuştur. Üretilen her filmin kalınlığı 150 µm olarak belirlenmiştir. Deneysel film üretim sistemi Şekil 1'de görülmektedir. Klinoptilolit katkılı filtreler içinse homojen çözelti şırıngaya alınmadan önce, önceden ultrasonik banyoda DMF ile homojen bir şekilde çözdürülmüş klinoptilolit çözeltisine homojen saf çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde karışım halindeyken yavaşça eklenmiştir. Çözelti karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve şırıngaya alınmıştır. Diğer deneysel koşullar saf filtrelerle aynı belirlenmiştir. Üretilen %2 klinoptilolit katkılı PVDF membranın örnek görüntüsü Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Film üretiminin şematik gösterimi.



Şekil 2. Üretilen %2 klinoptilolit katkılı PVDF membranın görüntüsü.

2.3 Karakterizasyon testleri

Filtrelerin karakterizasyonu FTIR, SEM ve gözeneklilik (ampirik) testleri ile yapılmıştır. Bağ yapılarını incelemek için FTIR analizi yapılmıştır. SEM ile gözenek yapısı, dağılımı, polimer-katkı maddesi uyumu incelenmiştir. Gözeneklilik (ampirik) analizi için ise her bir gözeneklilik değeri, üç farklı ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Bunun için aşağıdaki denklemden yararlanılmıştır (Badini Pourazar vd. 2020):

$$\text{Gözeneklilik (\%)} = \left(\frac{\frac{Ma-Mb}{\rho a}}{\frac{Ma-Mb}{\rho a} + \frac{Mb}{\rho p}} \right) \times 100 \quad (1)$$

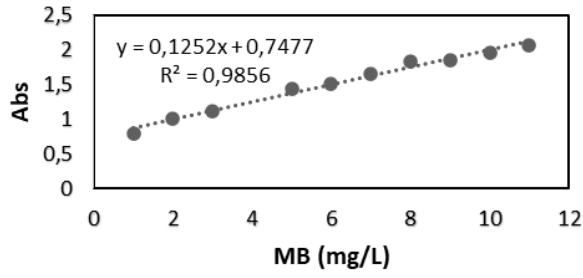
Burada Ma , membranların suyla ıslatıldıktan sonraki kütlesi, Mb , membranların suyla ıslatılmadan önceki kütlesi, ρa , suyun yoğunluğu ve ρp , polimer yoğunluğudur.

2.4. Kesikli adsorpsiyon testleri

Yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarımına göre proses parametreleri değiştirilerek on yedi farklı deney düzeneği tasarlanmıştır. Deneysel tasarım Design Expert 12 programından yararlanarak oluşturulmuştur. Boya giderim deneyleri için metilen mavisini (MB) seçilmiştir ve farklı konsantrasyonlarda (5-10-15 mg/L) metilen mavisini 1000 mg/L stok metilen mavisinin seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Farklı miktarlarda (0.01-0.015-0.02 g) adsorbentler (%2 ve %4 doğal zeolit (klinoptilolit) katkılı ve saf PVDF membran adsorbentler) 10 mL metilen mavisini çözeltisi eklenen erlenmeyerlerde 75 rpm'de 90 dakika boyunca çalkalanmıştır. Süre sonunda UV-Vis spektrofotometrede (Shimadzu 1280), 650 nm dalga boyunda UV-Probe programı yardımı ile kalibrasyon eğrilerine göre doğrudan konsantrasyonlar okunmuştur. Metilen mavisini için kalibrasyon grafiği Şekil 3'te gösterilmiştir. PVDF adsorbent üzerindeki giderilme yüzdesi (%) aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır:

$$R = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Bu eşitlikte R (%) metilen mavisinin ayrılma yüzdesi, C_0 (mg/L) adsorplanan çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonu, C_s (mg/L) deney sonunda elde edilen çözeltideki konsantrasyondur. İzoterm grafiklerini oluşturabilmek için 0,015g sabit adsorbent miktarı ve sabit %2 klinoptilolit katkı oranıyla farklı konsantrasyonlarda (2-5-8-10-13-15 mg/L) metilen mavisini ile adsorpsiyon yapılmıştır.



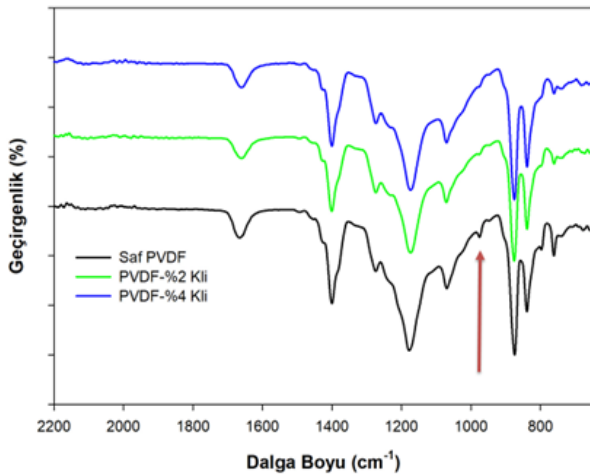
Şekil 3. Metilen mavisi kalibrasyon grafiği.

2.5. Deneysel optimizasyon ile kesikli adsorpsiyon testleri

Yanıt yüzey metodu faktörlerin farklı seviyelerinden oluşan deney kombinasyonlarından elde edilen sonuçlara bağlı olarak yanıtlar ve faktörler arasındaki ilişkinin matematiksel modellemesi ve optimizasyonu için kullanılan bir deneysel tasarım metodudur. Bu çalışmada yanıt yüzey metodunun uygulanması için bir deneysel tasarım programı olan Design Expert 12 kullanılmıştır. Çalışma kapsamında yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarım tekniği tercih edilmiştir. Adsorpsiyona etki eden faktörler ve faktörlerin seviyeleri literatür verileri dikkate alınarak oluşturulmuştur. Sonuç olarak üç faktör ile üç seviyeden oluşan tasarım oluşturulmuştur. Faktörler ve seviyeleri Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Deneysel optimizasyon parametreleri.

Faktörler	Seviyeler	-alfa	+alfa
A-Adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/L)	5, 10, 15	1.59	18.41
B-Adsorbent miktarı (g)	0.01, 0.015, 0.02	0.06	0.23
C-Katkı oranı (%)	0, 2, 4	0.34	1.34



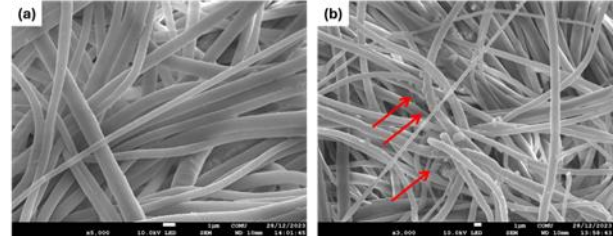
Şekil 4. Saf, %2 klinoptilolit ve %4 klinoptilolit katkılı PVDF membranlarının FTIR analiz sonuçları.

Belirlenen değerler için Design Expert 12 programı farklı kombinasyonlarda toplam 17 adet deneyden oluşan bir tasarım oluşturmuştur. 17 adet deney oluşturulmasının nedeni merkez noktalarının 3 adet seçilmesidir. Merkez noktanın 3 adet seçilmesi nedeniyle 10 mg/L, 0.015 mg ve %2 koşulları 3 kez tekrarlanmıştır. Belirtilen deney parametrelerinde adsorpsiyon 25°C’de sıcaklıkta yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri ölçülmüş ve MB konsantrasyonuna göre 7-7.35 arasında olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon çözelti hacmi 10 mL ve çalkalama hızı 75 rpm’de sabit tutulmuştur.

3. Bulgular

3.1. Karakterizasyon

Şekil 4’te Saf, %2 klinoptilolit ve %4 klinoptilolit katkılı PVDF membranlarının ATR-FTIR spektrumları gösterilmiştir. FTIR analizleri yapılırken filtreler önce suda bekletilmiş ardından kurutulmuştur. Filtrede gözenek oluşturucu olarak kullanılan PVP’nin tamamen çözünmesi beklenmektedir. Şekilde 870 cm⁻¹ ve 1170 cm⁻¹ bölgesinde görülen pikler PVDF’in organik yapısında bulunan C-C ve C-C-C bağlarından kaynaklanmaktadır (Chan vd. 2024). 1670 cm⁻¹ bölgesinde görülen pikler PVP’nin tamamen suda çözünmediğini ve içindeki karboksil C=O bağlarını göstermektedir bağı temsil etmektedir (Hassan vd. 2022). Bu bağda özellikle yüksek zeolit eklendiğinde hazırlanan filmlerde artış görülmesine rağmen bu çalışmada belirgin bir artış görülmemektedir.



Şekil 5. Saf PVDF (a) ve %4 klinoptilolit katkılı PVDF (b) filtrelerin SEM analiz görüntüleri.

Bunun nedeni, elektro eğirme prosesi gereği oluşan alfa, beta ve gama fazların doğası gereği katkı oranına bağlı farklılık çok fazla görülmemektedir (Lopes vd. 2014). Lopez vd. (2014)’nin yaptıkları çalışmada, PVDF içine %4 içerikli NaY zeoliti katılmış, film olarak hazırlanan membranlarda, silisyum temelli bağlar net görülmüşken, aynı membran elektro eğirme ile hazırlandığında katkılı ve katkısız membranların görüntüsünün tamamen aynı olduğu görülmüştür (Lopes vd. 2014). 1400 cm⁻¹deki pik PVDF yapısındaki CF₂ bağının C-F titreşiminden kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit eklenmesiyle şiddette bir azalma meydana gelmiştir. Benzer bir durum literatürde grafen oksit eklenen membranlarda da görülmektedir (Hassan vd. 2022).

Şekil 5'de ise saf (a) ve %4 katkılı (b) fiber filtrelerin SEM analizlerine yer verilmiştir. Fiber yapı çapları homojen ve herhangi bir birikim veya boncuklaşma görülmemesi filtrelerin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. Şekil 5b'de ise klinoptilolitler açık bir şekilde görülmektedir.

Membranların gözeneklilik testleri ampirik olarak hesaplanmıştır. Saf PVDF (%0), %2 ve %4 klinoptilolit katkılı membranların gözeneklilik sonuçları Çizelge 2'de listelenmiştir. Görüldüğü gibi gözeneklilik değerleri klinoptilolit oranı arttıkça artmaktadır. Bunun temel nedeni klinoptilolit su tutma kapasitesinin yüksek olması ve suyla oluşturduğu hidrojen bağlarıdır. Klinoptilolit miktarı arttıkça gözenekliliğin artması literatür ile de uyumludur (Badini Pourazar vd., 2020).

Çizelge 2. Saf PVDF (%0), %2 ve %4 klinoptilolit katkılı membranların gözeneklilik sonuçları.

Katkı Oranı (%)	Gözeneklilik (%)
0	77.27
2	82.23
4	83.21

3.2. Kesikli adsorpsiyon testleri ve izoterm modelleri

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları farklı konsantrasyonlardaki 10 mL metilen mavisi çözeltileriyle sabit miktarda (0,015 g) ve %2 katkılı klinoptilolit katkılı PVDF adsorbent ile gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi ve PVDF yüzeyi arasındaki etkileşimi tanımlamak ve analiz etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri üzerinde çalışılmıştır. Bu izoterm modellerinin doğrularlaştırılmış formları aşağıdaki şekildedir:

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

Bu eşitlikte C_e (mg/L), adsorplanan çözeltideki denge konsantrasyonu, q_e (mg/g) adsorplama kapasitesi, q_{max} (mg/g) maksimum adsorplama kapasitesi ve K (mg/g) adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili bir sabittir.

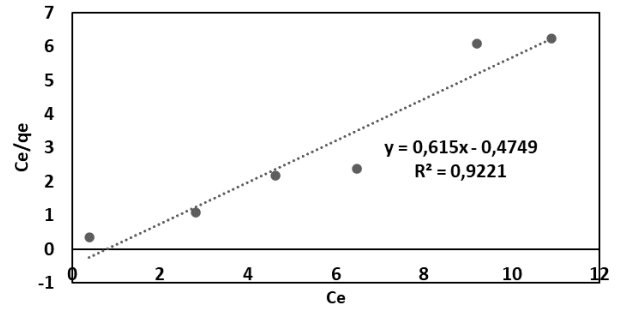
$$q_e = (C_0 - C_e) * \left(\frac{V}{m}\right) \quad (4)$$

Bu eşitlikte C_0 (mg/L) adsorplanan çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonu, V (L) adsorplanan çözeltinin hacmi ve m (g) adsorbent miktarıdır. Buna göre C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla q_{max} ve K değerleri hesaplanabilir.

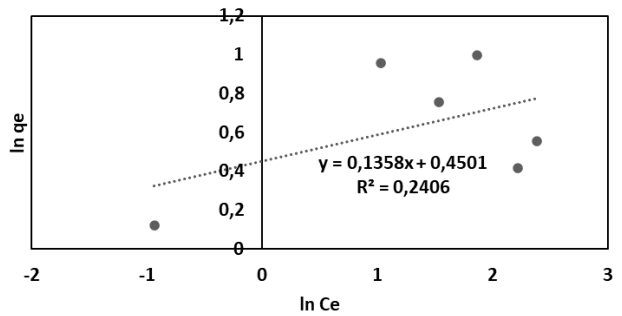
$$\text{Freunlich: } \ln(q_e) = \ln(Kf) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (5)$$

Bu eşitlikte q_e ve C_e ifadeleri Langmuir izotermdeki ifadelerle aynıdır. K_f (mg/L) adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçütü olan Freundlich sabiti iken n boyutsuz bir Freundlich sabitidir. Bu eşitlikten yararlanarak $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ 'in

grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla $1/n$ ve $\ln K_f$ değerleri bulunur (Şekil 6 ve Şekil 7).



Şekil 6. %2 Klinoptilolit katkılı PVDF adsorbent için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 7. %2 Klinoptilolit katkılı PVDF adsorbent için Freunlich izoterm grafiği

Metilen mavisinin adsorpsiyonu için izoterm parametreleri Çizelge 3'te listelenmiştir. Sonuçlar Langmuir izoterminden elde edilen korelasyon katsayısının (R^2) Freundlich izoterminden elde edilen korelasyon katsayısından daha büyük olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla Langmuir izotermi metilen mavisinin PVDF üzerinden adsorpsiyonunu daha iyi tanımlamaktadır. Langmuir izotermi adsorbent yüzeyinin homojen dağılımlı olduğunu kabul ettiği için bu çalışmada Langmuir izoterminden daha iyi uyum göstermesi PVDF adsorbent yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağıldığını göstermektedir (Türkyılmaz 2018). Ayrıca Langmuir izotermi metilen mavisinin PVDF adsorbent üzerine tek katmalı adsorpsiyon gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Rafatullah vd. 2010).

Çizelge 3. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için izoterm parametreleri.

İzoterm	Parametreler	Değer
	Q_{max}	0,61
Langmuir	K	-0,47
	R^2	0,92
Freundlich	N	7,36
	K_f	1,57
	R^2	0,24

3.3. Deneysel optimizasyon modelleri

Merkezi kompozit tasarımına göre belirlenen deney sonuçlarına göre yapılan optimizasyon sonucunda elde edilen ayırma yüzdeleri Çizelge 4'te listelenmiştir ve boyar madde giderimi adsorpsiyon testinin model istatistikleri Çizelge 5'te listelenmiştir. Boyar madde konsantrasyonu 15 mg/L iken en düşük ayırma yüzdeleri gözlenmiştir. Ayırma yüzdesi %0-1,5 arındayken doğal zeolit (klinoptilolit) katkısı %2 olduğunda yaklaşık %20'ye yükselmiştir. Boyar madde konsantrasyonu 10 mg/L'ye düşürüldüğünde ayırma yüzdesi yaklaşık %20-50'ye yükselmiştir. Ancak katkı oranı %0 ve %4 iken ayırma yüzdesi yaklaşık %20-30 aralığında kalırken katkı oranı %2 iken bu aralık yaklaşık %30-50 civarına kadar yükselmiştir. Boyar madde konsantrasyonu 5 mg/L'ye düşürülmesine rağmen katkı oranı %0 ve %4 iken ayırma yüzdesi %12 ila %26 arasında kalmıştır. Ancak katkı oranı %2 iken bu oran %58,17'ye kadar yükselmiştir. Bu durumda optimum katkı oranının %2 olduğu söylenebilir. Adsorbent miktarının ve boyar madde konsantrasyonunun ayırma yüzdesi üzerindeki etkileri ise 3D yüzey grafikleri üzerinden incelenmiştir.

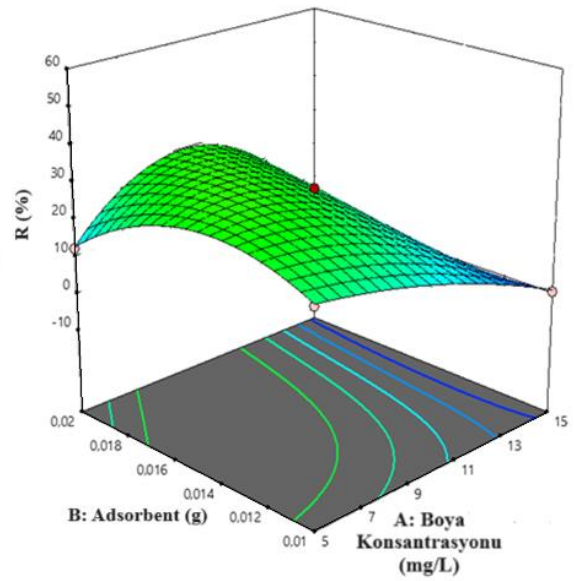
Çizelge 4. Design Expert 12 programının oluşturduğu deneysel tasarım ve metilen mavisi ayırma yüzdeleri.

Adsorplanan Madde Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorbent Miktarı (g)	Katkı Oranı (%)	Ayırma Yüzdesi (%)
5	0.01	4	25.54
15	0.015	2	19.36
5	0.01	0	22.93
15	0.02	4	0,59
10	0.015	2	38.56
10	0.015	2	38.59
5	0.015	2	58.17
15	0.01	4	1.17
10	0.02	2	49.89
10	0.01	2	30.02
10	0.015	2	38.57
10	0.015	4	19,51
5	0.02	0	12.46
15	0.01	0	0,59
10	0.015	0	28.73
5	0.02	4	36.93
15	0.02	0	0,59

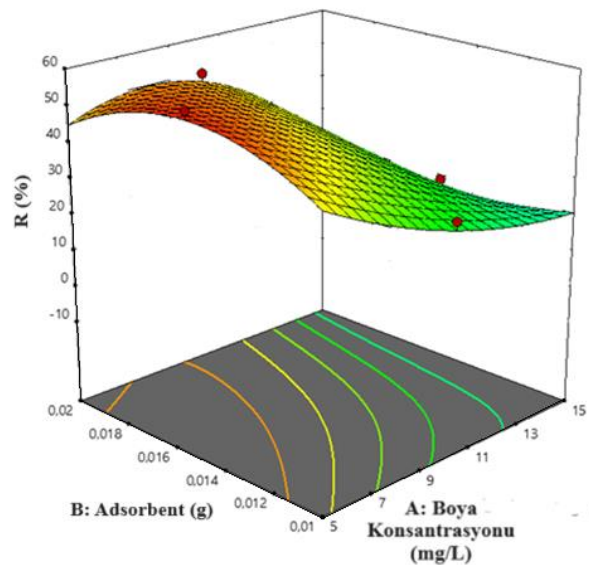
3D yüzey grafikleri Şekil 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilmiştir. Her üç grafikte de adsorbent miktarı

arttıkça ve boya konsantrasyonu düştükçe ayırma yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorbent yüzeyindeki gözeneklerin dolmasından kaynaklanır (Çatioğlu 2019).

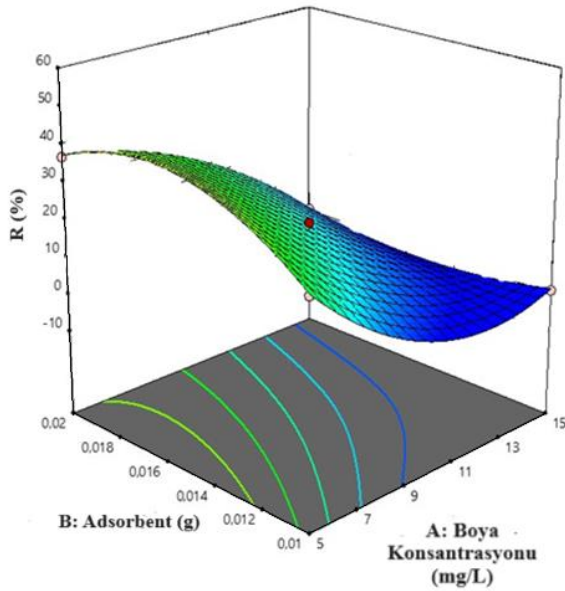
Boyar madde oranı sabit (10 mg/L) sabit tutulup katkı oranı da %2'de sabit tutulduğunda adsorbent miktarı 0,01 g iken ayırma yüzdesi %30,02 iken adsorbent miktarı iki katına çıkarılıp 0,02 g'a yükseltildiğinde ayırma yüzdesi %49,89'a yükselmiştir. Adsorbent miktarı yükseldikçe ayırma yüzdesinin artmasının nedeni adsorbent miktarıyla birlikte yüzey alanının artarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmasıdır. Ancak belli bir noktadan sonra adsorbent miktarı artsa bile adsorpsiyon artmaya devam etmez (Çatioğlu 2019).



Şekil 8. Katkı oranı %0 için 3D yüzey grafiği.



Şekil 9. Katkı oranı %2 için 3D yüzey grafiği.



Şekil 10. Katkı oranı %4 için 3D yüzey grafiği.

Çizelge 5. Boyar madde giderimi adsorpsiyon testinin model istatistikleri.

Kaynak	Standart Sapma	R ²	Ayarlanmış R ²
Lineer	15,61	0,3703	0,2250
İkincil derece	8,22	0,9060	0,7851
Kübik	4,41	0,9884	0,9383

Çizelge 7. Kübik modele göre ANOVA analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	4973,38	13	382,57	19,71	0,0158
A-Boya konsantrasyon	753,11	1	753,11	38,80	0,0083
B-Adsorbent miktarı	197,41	1	197,41	10,17	0,0497
C-Katkı oranı	42,60	1	42,60	2,19	0,2351
AB	0,2813	1	0,2813	0,0145	0,9118
AC	87,78	1	87,78	4,52	0,1234
BC	56,60	1	56,60	2,92	0,1862
A ²	66,21	1	66,21	3,41	0,1619
B ²	38,30	1	38,30	1,97	0,2547
C ²	1030,42	1	1030,42	53,09	0,0053
ABC	62,94	1	62,94	3,24	0,1695
Lack of Fit	58,23	1	58,23	5,82E+05	<0,0001
Hata	0,0002	2	0,0001		

Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki denklem elde edilmiştir:

$$R = + 41,52 - 19,40 A + 9,93 B - 4,61 C - 19,61 C^2$$

Modelin geçerliliğini ve anlamlılığını ifade eden korelasyon katsayısı (R²) dikkate alınarak model kaynağı olarak "kübik" model seçilmiştir. Buna göre R² değeri %98,84 bulunmuştur. Fit istatistikleri Çizelge 6'da gösterilmiştir. Yeterli hassasiyet sinyal/gürültü oranını ölçer ve bu oranın 4'ten büyük olması istenmektedir. Bu oran 13.708 olup "kübik" modelin kullanılabilirliğini göstermektedir.

Çizelge 6. Fit istatistikleri

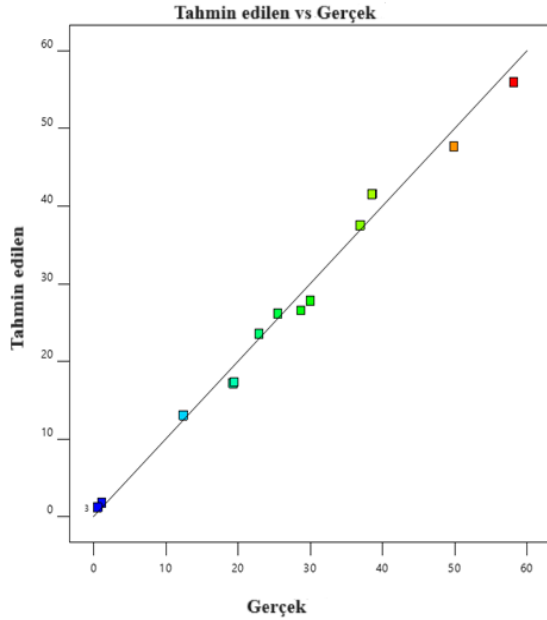
Standart Sapma	4,41	R ²	0,9884
Ortalama	24,83	Ayarlanmış R ²	0,9383
C.V. %	17,74	Yeterli Hassasiyet	13,7082

Kübik modele göre ANOVA analizi Çizelge 7'da gösterilmiştir. Buna göre, model F değerinin 19,71 olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu kadar büyük bir F değerinin gürültü nedeniyle oluşma ihtimali yalnızca %1,58'dir. 0,0500'den küçük P değerleri model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda A, B, C² önemli model terimleridir. 0,1000'den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir. 582306,34'lük Uyum Eksikliği F değeri, Uyum Eksikliğinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu kadar büyük bir Uyum Eksikliği F değerinin gürültüden kaynaklanma ihtimali yalnızca %0,01'dir.

Bu denkleme göre boya konsantrasyonunun negatif etkisinin adsorpsiyon üzerine etkisinin oldukça büyük olduğu görülmektedir. Adsorbent miktarının ise pozitif yönde etkisinin dikkate değer olduğu görülmektedir. Katkı

oranının etkisinin ise oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Gerçek deneysel verilerin ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 11'de gösterilmiştir. Grafik, tahmin edilen verilerin gerçek deneysel verilerle birbirine oldukça yakın olduğundan dolayı gerçek ve tahmini değerlerin uyumlu olduğunu göstermektedir ve %98,84 olan R² değeri bunun kanıtıdır.



Şekil 11. Gerçek deneysel veriler vs tahmin edilen değerler grafiği.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada boyar madde giderimi için PVDF temelli membran filtrelerin boyar madde adsorpsiyonu, deneysel tasarım metotlarından biri olan yanıt yüzey metodu ile gerçekleştirilmiştir. Adsorbentlerin etkinliğini belirlemek için başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve adsorbent içindeki katkı maddesi olan doğal zeolitin (klinoptilolit) katkı oranı değiştirilerek deneysel tasarım kurularak kapsamlı bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, artan boyar madde konsantrasyonunun ayırımda negatif etki gösterirken, adsorbent miktarının pozitif etki gösterdiğini kanıtlamıştır. Klinoptilolit katkı oranı için ise en iyi sonuçlar %2 katkı oranına sahip adsorbentlerde gözlenmiştir. En fazla uzaklaştırılma litre başına 4,55 mg ile %2 katkı oranına sahip ve 0,02g adsorbentle 10mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltinde elde edilmiştir. En iyi ikinci koşul ise 10 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltisinde, 0.015g ve %2 klinoptilolit katkı adsorbent ile elde edilmiştir. Litre çözelti başına uzaklaştırılan boyar madde yaklaşık 4,07 mg'dır. Bu durumda optimum koşullar, 10 mg/L boya konsantrasyonu, 0,02 g adsorbent miktarı ve %2 katkı oranı olarak belirlenmiştir.

Boyar madde ve %2 klinoptilolit katkı PVDF yüzeyi arasındaki etkileşimi tanımlamak ve analiz etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri üzerinde çalışılmıştır. Çalışmalar Satkan (2023) ve Akdeniz (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda olduğu gibi PVDF adsorbentlerin Langmuir izotermine uyumlu olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon, adsorbentlerin yüzey özellikleri ve adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Dolayısıyla Langmuir izotermine daha iyi uyum göstermesi PVDF adsorbent yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağıldığını ve tek katmanlı adsorpsiyon gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileşime girmediğini göstermektedir. Dolayısıyla sonuçlar %2 klinoptilolit katkı PVDF membranının metilen mavisinin adsorpsiyonunda etkili olduğunu göstermiştir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazar Katkı Beyanı

Yazar 1: Deneysel çalışma, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme

Yazar 2: Deneysel çalışma, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme

Yazar 3: Deneysel tasarım ve çalışma, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Kaynak sağlama, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Denetleme/danışmanlık, Proje yönetimi

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 çalışma, TÜBİTAK tarafından 123Y119 numaralı proje desteği ile gerçekleştirilmiştir.

5. Kaynaklar

Akdeniz, A., 2022. Boyarmadde adsorpsiyonunda polivinilden florür-grafen oksit kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 48.

Babazadeh-Mamaqani, M., Roghani-Mamaqani, H., Alidaei-Sharif, H., & Salami-Kalajahi, M., 2023. Development of pH sensing colloidal nanoparticles and oil/water separating electrospun membranes containing oxazolidine from functional polymers. *Journal of Materials Chemistry C*, **11(2)**, 685-697. <https://doi.org/10.1039/D2TC04546J>

Badini Pourazar, M., Mohammadi, T., Jafari Nasr, M. R., Bakhtiari, O., & Javanbakht, M., 2020. Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)-13X

- zeolite mixed matrix membranes for lithium ion batteries' separator with enhanced performance. *Journal of Applied Polymer Science*, **137(44)**, 49367. <https://doi.org/10.1002/app.49367>
- Chan, M. K., Tan, S. J., Yeow, A. T., Ng, S. C., & Lau, W. J., 2024. Zeolite-Based Poly (vinylidene fluoride) Ultrafiltration Membrane: Characterization and Molecular Weight Cut-Off Estimation with Support Vector Regression Modelling. *Membranes*, **14(4)**, 91. <https://doi.org/10.3390/membranes14040091>
- Cui, J., Li, F., Wang, Y., Zhang, Q., Ma, W., & Huang, C. 2020. Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications. *Separation and Purification Technology*, **250**, 117116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117116>
- Çatıoğlu, F. N., 2019. Ultrasonik ortamda manyetik nanopartiküller kullanarak sulu çözeltiden boya giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, 72.
- Hassan, F., Mushtaq, R., Saghar, S., Younas, U., Pervaiz, M., Muteb Aljuwayid, A., ... & Sillanpaa, M., 2022. Fabrication of graphene-oxide and zeolite loaded polyvinylidene fluoride reverse osmosis membrane for saltwater remediation. *Chemosphere*, **307**, 136012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136012>
- Hosseini, S. A., Vossoughi, M., Mahmoodi, N. M., & Sadrzadeh, M., 2019. Clay-based electrospun nanofibrous membranes for colored wastewater treatment. *Applied Clay Science*, **168**, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.003>
- Kumar S, Mostafazadeh AK, Kumar LR, Tyagi RD, Drogui P, Brien E., 2022. Advancements in laundry wastewater treatment for reuse: a review. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, **57(11)**, 927-946. <https://doi.org/10.1080/10934529.2022.2132076>
- Li, L., Li, Y., & Yang, C., 2016. Chemical filtration of Cr (VI) with electrospun chitosan nanofiber membranes. *Carbohydrate polymers*, **140**, 299-307. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.067>
- Liang, S., Qi, G., Xiao, K., Sun, J., Giannelis, E. P., Huang, X., & Elimelech, M., 2014. Organic fouling behavior of superhydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles: Implications for organic fouling in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, **463**, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.037>
- Lopes, A. C., Ribeiro, C., Sencadas, V., Botelho, G., & Lanceros-Méndez, S., 2014. Effect of filler content on morphology and physical-chemical characteristics of poly (vinylidene fluoride)/NaY zeolite-filled membranes. *Journal of Materials Science*, **49**, 3361-3370. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8043-4>
- Manouchehri, M., Kargari, A., 2017. Water recovery from laundry wastewater by the cross flow microfiltration process: A strategy for water recycling in residential buildings. *Journal of Cleaner Production*, **168**, 227-238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.211>
- Ngulube T., Gumbo J. R., Masindi V. & Maity A., 2017. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review. *Journal of Environmental Management* **191**, 35-57. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>
- Nikooe, N., & Saljoughi, E., 2017. Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution. *Applied Surface Science*, **413**, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.029>
- Patel, R. V., Raj, G. B., Chaubey, S., & Yadav, A., 2022. Investigation on the feasibility of recycled polyvinylidene difluoride polymer from used membranes for removal of methylene blue: experimental and DFT studies. *Water Science and Technology*, **86(1)**, 194-210. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.193>
- Puszka, A., Kneć, M., Franus, W., Podkościelna, B., 2023. Preparation and Thermo-Mechanical Characteristics of Composites Based on Epoxy Resin with Kaolinite and Clinoptilolite. *Polymers* **15(8)**, 1898. <https://doi.org/10.3390/polym15081898>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, **177(1-3)**, 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Satkan, M., 2023. Döplanmış polibenzoksazol (PBO) ve grafen katkılı pvdf nanofiberin sulu çözeltilerde boyarmadde giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 69.
- Türkyılmaz, A., 2018. Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **20(2)**, 413-424.
- Vecino X., Devesa-Rey R., Cruz J. M. & Moldes A. B., 2015. Study of the physical properties of calcium alginate hydrogel beads containing vineyard pruning waste for dye removal. *Carbohydrate Polymers*, **115**, 129-138. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.088>
- Xu, C., Huang, W., Lu, X., Yan, D., Chen, S., & Huang, H., 2012. Preparation of PVDF porous membranes by using PVDF-g-PVP powder as an additive and their antifouling property. *Radiation Physics and Chemistry*, **81(11)**, 1763-1769. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.07.001>
- Zhang D., Dai F., Zhang P., An Z., Zhao Y. & Chen L., 2019. The photodegradation of methylene blue in water

with PVDF/GO/ZnO composite membrane. *Materials Science and Engineering*, **96**, 684–692.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.049>

Modifiye Hummers Yöntemi ile Grafen Oksit Sentezinde Bor Bileşiklerinin Kullanılması

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 20.12.2023

Kabul/Accepted: 02.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Use of Boron Compounds in Graphene Oxide Synthesis via the Modified Hummers Method

Esra YILMAZ MERTSOY , Haluk KORUCU * 

Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çankırı, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Özet

Bu çalışmada grafitten Hummers Tour metodu ile grafen oksit sentezinin performans değerlendirilmesi üzerinde durulmuştur. Hummers Tour metodunda tüm şartlar aynı kalacak şekilde sadece fosforik asit, borik asit veya boraks dekahidrat bileşikleri değiştirilerek, bu kimyasalların grafen oksit sentezi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Grafen oksit örneklerinde; BET analizi ile yüzey alan (YA), FTIR ile yapı karakterizasyonu, ZETA-SIZER ile Zeta Potansiyeli (ZP) ve Parçacık boyut dağılımı (PB), SEM+EDS ile oksidasyon dereceleri (C/O), XRD analizi ile kristal boyutu (KB) ve Raman analizi ile yapıdaki kusur oranı (ID/IG) analiz edilerek, örnekler arasındaki iyileşme oranları belirlenmiştir. İyileşme oranları grafit örneğinin özellikleri referans alınarak belirlenmiştir. İyileşme oranları için en iyi sonuçlar; YA için % 7,7 ve PB için %37,9 ile fosforik asit ile sentezlenen grafen oksit örneğinde ve C/O oranı için %97,4, ZP için %100,5 ve KB için ise % 84,30 ile boraks dekahidrat ile sentezlenen grafen oksit örneğinde elde edilmiştir. D/G için iyi iyileşme oranı % 67,85 ile borik asit le sentezlenen grafen oksit örneğinde elde edilmiştir. Çalışma sonuçları göstermiştir ki grafen oksit sentezinde fosforik asit yerine bor bileşiklerinin kullanılması avantajlı olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit ; Hummers metodu; Borik asit; Boraks deka hidrat; BET yüzey alanı; Parçacık boyutu

Abstract

In this study, the performance evaluation of graphene oxide synthesis from graphite by the Hummers Tour method was focused on. In the Hummers Tour method, it was aimed to evaluate the effects of these chemicals on graphene oxide synthesis by changing only phosphoric acid, boric acid, or borax decahydrate compounds so that all conditions remain the same. In graphene oxide samples; Surface area (YA) by BET analysis, structure characterization by FTIR, Zeta Potential (ZP) and Particle size distribution (PB) by ZETA-SIZER, oxidation degrees (C/O) by SEM+EDS, crystal size (KB) by XRD analysis and defect rate in structure (ID/IG) by Raman analysis were analyzed and the recovery rates between the samples were determined. The recovery rates were determined by reference to the characteristics of the graphite sample. The best results for recovery rates; It was obtained in the graphene oxide sample synthesized with phosphoric acid with 7.7% for YA and 37.9% for PB, and in the graphene oxide sample synthesized with borax decahydrate with 97.4% for C/O ratio, 100.5% for ZP and 84.30% for KB. The recovery rate for D/G was obtained in the graphene oxide sample synthesized with boric acid at 67.85%. The results of the study have shown that it is advantageous to use boron compounds instead of phosphoric acid in the synthesis of graphene oxide.

Keywords: Graphene oxide ; Hummers method; Boric acid; Borax deca hydrate; BET surface area; Particle size

1. Giriş

Grafenin iletkenlik, mekanik, mukavemet ve sertlik gibi olağanüstü özelliklere sahip olması sebebiyle, son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Farjadian *et al.* 2020, Gao *et al.* 2024). Grafen bazlı malzemelerin biyosensörler, yakıt hücreleri, enerji depolama cihazları, ilaç/gen dağıtım sistemleri gibi biyomedikal uygulamalar ve atık su yönetimi dahil olmak üzere bir çok alanda kullanımı mümkün olmaktadır (Bai *et al.* 2020, Korucu 2022, Jia *et al.* 2022, Song *et al.* 2019). Grafen oksidin sentezi için bir oksitleyici ajan varlığında konsantre asit üzerine grafit eklenmesi ile grafitin oksidasyonunu içerir. Grafen oksidin hazırlanmasına yönelik metotlarda, Brodie kuvvetli

oksidan olarak dumanlı nitrik asit ve potasyum klorat kullandı (Brodie 1859). Staudenmaier ise sülfürik asit ve nitrik asit kombinasyonunu potasyum klorat ile birlikte kullandı (Staudenmaier 1898). Hummers ve Offemann'ın (1958) geliştirdiği yöntemde sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat kullanıldı (Hummers and Offeman 1958). Hummers yöntemi ile birlikte, patlama riski, asit sisi (ClO₂), zehirli gazların salınması (NO₂ ve N₂O₄), uzun reaksiyon süreleri, zahmetli saflaştırma işlemlerinin önüne geçilmektedir (Korucu *et al.* 2018). Tour, Hummers metodunu geliştirerek sodyum nitrat yerine fosforik asit kullanması ile NO_x gazı oluşumunu engelleyerek farklı bir yaklaşım getirmiştir. Araştırmacılar

grafen oksitin kullanımının yaygınlaşması ile daha çevreci ve verimli yöntemler üzerine çalışmalar yapmaktadır (Marcano *et al.* 2010). Bu hedefle Hummers yönteminde borik asidin kullanıldığı bir çalışmada, borik asidin grafen oksitin yapısına ait kusurlarının giderimin de olumlu etki göstermiştir (Zhang *et al.* 2022). Ülkemizde de bor bileşiklerinin yaygın bir şekilde üretilmesi, bor bileşiklerinin Hummers yönteminde NaNO_3 veya H_3PO_4 yerine kullanılmasının önünü açmaktadır. Literatürde yaygın olarak grafen oksit sentezi sonrası süspansiyon çözeltiler hazırlanarak borik asidin, grafen oksidin yapısı içerisine katkı edilmesi çalışılmıştır (Banu and Ayça 2022, Mannan *et al.* 2018). Ancak, Hummers yönteminde grafen oksit sentezinin bor bileşikleri kullanılarak karakterizasyonunun yapıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada Hummers yönteminde grafen oksitin özellikleri iyileştirme hedefi ile, aynı şartlar altında fosforik asit, borik asit veya boraks dekahidrat kullanımının performanslarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada Modifiye Hummers metoduyla grafen oksit sentezinde, fosforik asit, borik asit ve boraks dekahidratın performanslarının değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedefle tüm deney şartları ve kimyasal oranları aynı kalmak şartıyla, fosforik asit, borik asit ve boraks dekahidratın üç farklı deney için kullanılarak, bu üç kimyasalın grafen oksit sentezi üzerine performansları değerlendirilmiştir. Kullanılan fosforik asit referans deney alınarak borik asit ve boraks dekahidratın performansları kıyaslanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler çift cidarlı cam reaktör içerisinde, sıcaklık kontrolü ise sirkülasyonlu su banyosuna bağlı çift cidarlı cam reaktörler ile gerçekleştirilmiştir. Her deney için, 2g grafit örneği üzerine 50mL sülfürik asit alınmış, üzerlerine 20mL fosforik asit (birinci deney için) veya 20g borik asit (ikinci deney için) veya 20g boraks dekahidrat (üçüncü deney için) eklenmiş ve üzerlerine her deney için 6g potasyum permanganat eklenmiş ve 16 saat boyunca 5 °C’de karıştırılmıştır. Daha sonra karışımların her birinin üzerine 50 mL distile su ilave edilerek reaksiyon sıcaklığı 95°C çıkarılmış 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Süre sonunda karışım soğumaya bırakılarak üzerlerine 5 mL hidrojen peroksit ve 5 mL hidroklorik asit ilavesi yapılarak reaksiyon sonlandırılmıştır. Her bir deney çözeltisi 5 L kaplara alınarak pH 3 oluncaya kadar dekantasyon işlemi ile yıkama yapılmıştır. Örnekler, santrifüj edilerek son yıkaması yapılmış ve 60 °C’de etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen grafen oksit örneklerini performanslarının değerlendirilmesi amacıyla Zeta Sizer analizi ile Zeta Potansiyeli ölçümü ve Parçacık boyut dağılım analizi gerçekleştirilmiştir.

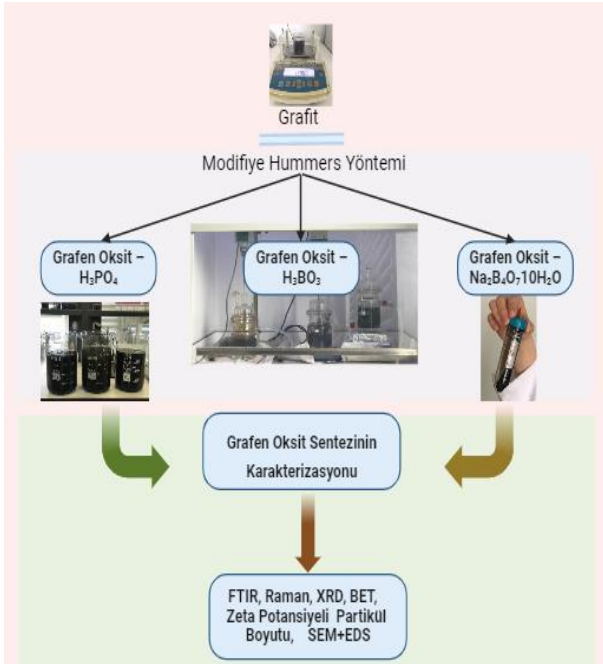
Zeta Potansiyeli ile örneklerin dispersiyon ve çözünebilme özellikleri, Parçacık Boyut Dağılımı ile de örneklere ait nano boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Zeta Potansiyeli değeri -30 mV ile -60 mV arasındaki değerleri dispersiyon özellikte olduğunu ve bu değer -60 mV yaklaştıkça daha iyi dispersiyon kabiliyetinde olduğunu gösterir (Şimşek *et al.* 2018). Parçacık boyut analizinde ise ortalama parçacık boyut değeri ve dağılımlar verilmektedir. Grafen oksidin nano özelliğe olması istendiği için parçacık boyut dağılımı ortalaması küçük değer hedeflenir (Korucu *et al.* 2023). FTIR analizi ile oksijen içerikli fonksiyonel grup karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Grafitin yapısına ait olmayan oksijen gruplarının yapıya ilave olarak grafen oksidin sentezinin gerçekleştirilmesi gerekir. BET analizi ile yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Grafen oksidin kullanım alanları sebebiyle yüzey alanının da büyük değerler hedeflenir. SEM+EDS ile oksidasyon derecesinin bir ölçüsü olan C/O oranı hesaplanmış ve yapıya ilave olan oksijen içerikli gruplardan dolayı düşük değerler hedeflenmiştir. Raman analizi ile yapıdaki kusur derecesine ifade eden D/G pik oranı hesaplanmış, yapıdaki kusur az olması istendiği için düşük değerler hedeflenmiştir. XRD analizi ile kristal boyutu sonuçları elde edilerek, tabakalar arası mesafe azalarak küçük kristal boyutu değerleri elde edilmesi hedeflenmiştir (Guliyeva *et al.* 2023). Grafen oksit örnekleri Hummers yöntemi ile incelenen üç deney için, yedi farklı kriter ile karakterize edilmiştir.

Çalışmada grafen oksit malzemelerin karakterizasyonu için, BET analizi Quantachrome - Nova Touch LX⁴ ile, FTIR analizi Bruker–Tensor 2 ile, SEM+EDS analizi Carl Zeiss-Sigma 300 VP ile, Zeta Potansiyeli ve Parçacık Boyut Dağılımı analizi Malvern - Zetasizer Nano ZS ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Raman analizleri Thermo DXR cihazı ile Namık Kemal Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında, XRD analizleri ise Bruker D8 Discover cihazı ile Bayburt Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

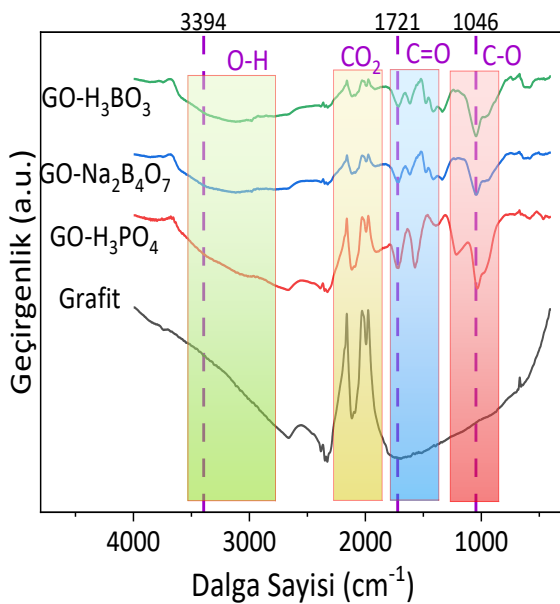
Çizelge 1’de grafen oksidin karakterizasyonu için belirlenen kalite kriterlerine ait özellikler açıklanmaktadır. Seçilen kalite kriterlerine göre yöntemler arasında performans değerlendirilmesi yapılmıştır. Şekil 1’de ise çalışmaya ait akış diyagramı verilmiştir.

Çizelge 1. Grafen oksite ait kalite kriterleri

No	Sembol	Açıklama	Bilgi	Hedef Dğer
1	FTIR	Yapı analizi	Fonksiyonel gruplar	
2	PB	Zeta Sizer	Partikül Boyutu	En küçük en iyi
3	ZP	Zeta Potansiyeli	Dispersiyon özelliği	En küçük en iyi
4	D/G	Raman	Yapıdaki kusur	En küçük en iyi
5	KB	XRD	Kristal boyutu	En küçük en iyi
6	YA	BET	Yüzey alanı	En büyük en iyi
7	EDS	C/O oranı	Oksidasyon Derecesi	En küçük en iyi



Şekil 1. Deney sistemine ait akış diyagramı

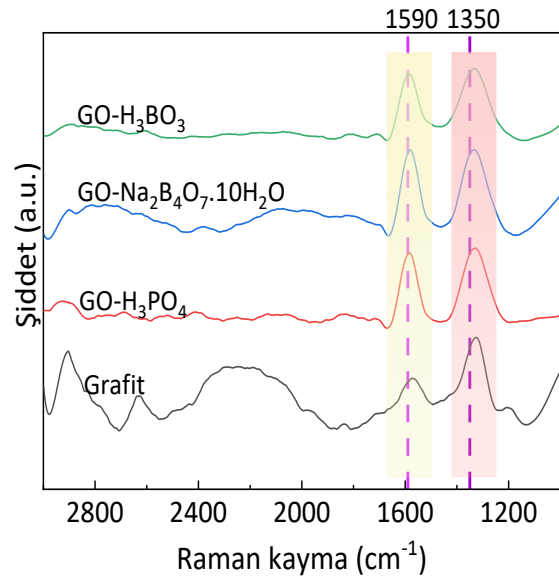


Şekil 2. Grafite ve grafen oksit örneklerine ait FTIR spektrumları

3. Bulgular

Şekil 2'de FT-IR analizi grafiklerinde görüldüğü üzere, sentezlenen grafen oksit örneklerinde, grafitin yapısına ait

olmayan, O-H pikleri 3391 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} de, C=O piki 1721 cm^{-1} de, C=C piki $1680 - 1620\text{ cm}^{-1}$ de, C-O piki 1221 cm^{-1} ve 1046 cm^{-1} de, gözlenmiştir. FTIR analizi sonuçları, grafitten Hummers-TUOR metodu ile borik asit, boraks dekahidrat ve fosforik asit kullanımı ile grafen oksit sentezinin başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir. Bor bileşikleri kullanılarak sentezlenen grafen oksit örneklerinde O-H piklerinin fosforik asit ile sentezlenen grafen oksit piklerine göre yaygın ve geniş olduğu görülmüştür. Buda bor bileşikleri kullanılarak sentezlenen grafen oksit piklerinde O-H gruplarının fazla olduğunu göstermektedir. Ayrıca bor bileşikleri kullanılarak sentezlenen grafen oksit örneklerinin fosforik aside göre daha yoğun C=O ve C-O piklerin görülmesi yapıya ilave olan oksijen içerikli fonksiyonel grupların daha fazla olduğunu göstermiştir.

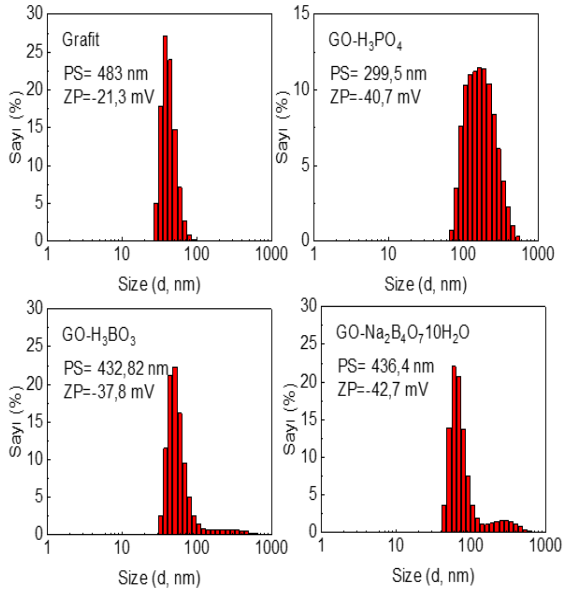


Şekil 3. Grafite ve grafen oksit örneklerine ait Raman grafikleri

Şekil 3'de, Raman spektroskopisindeki ID/IG oranı, grafen oksit için kritik bir parametredir. ID bandındaki (yaklaşık 1350 cm^{-1}) şiddetin artması, grafitin yapısına eklenen fonksiyonel grupların ilave olması ile yapıda meydana gelen kusurları göstermektedir. IG bandına (yaklaşık 1590 cm^{-1}) oluşumu ise yapıdaki sp^2 karbon çiftlerinin bağ gerilmesinden kaynaklanan birinci dereceden saçılmalarıdır. ID/IG pik oranındaki artış, yapıya bağlanan

fonksiyonel gruplara ilave olarak kusurlu grafen oksit yapısına da işaret etmektedir. Raman grafikleri analizi, grafitten Hummers-Tour metodu ile borik asit, boraks dekahidratın ve fosforik asit kullanımı ile ID pikine ait şiddetin artışı ve IG pikinin dikey olarak şiddetinin artışı gözlenmiştir. Buda yöntemlere ait grafen oksit sentezinin başarılı olduğu göstermiştir (Chaloupkova et al. 2023).

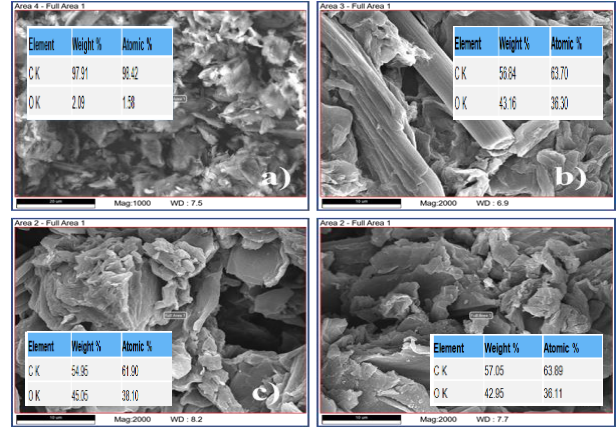
Şekil 4'de Zeta Potansiyeli ve Parçacık boyutu analizi sonuçları verilmiştir. Grafen oksidin suyu seven ve suda dağılılabile özelliğinden dolayı zeta potansiyeli değerleri önem arz etmektedir. Değerlerin eksi yönde azalması dispersiyon özelliğinin iyileşmesine yorumlanır. Grafen oksit örneklerinin Zeta potansiyeli değerlerinde grafitte göre bir düşüş gözlenmiştir. Yöntemler arasında en iyi değeri boraks dekahidrat vermiştir. Parçacık boyutu değerlerinde, boyut dağılımı ve ortalama parçacık boyutu olarak verilmiştir. Parçacık boyut dağılımında 100nm altında taneciklerin içermesi malzemenin nano özellikte olduğunu gösterir (Sanchez et al. 2024). Sentezlenen grafen oksit örneklerinin grafitte göre daha fazla nano tanecikler içerdiği deney sonuçlarından da görülmektedir.



Şekil 4. Grafite ve grafen oksit örneklerine ait ZETA-SİZER sonuçları

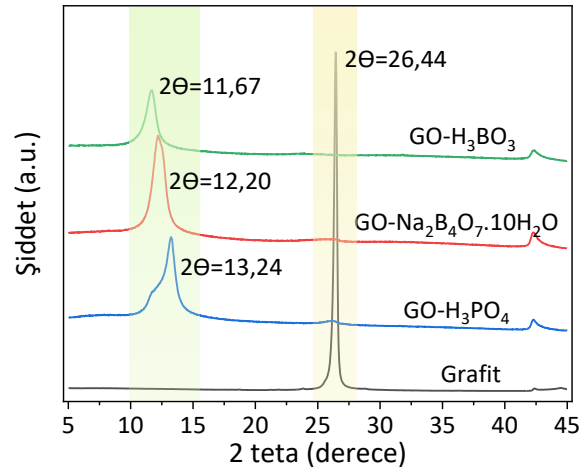
Şekil 5'de grafite ve grafen oksit örneklerine ait SEM görüntüleri ve Çizelge 2'de EDS sonuçları verilmiştir. SEM görüntülerinde iki boyutlu grafen oksit tabakalarının düzlemler halinde kıvrılmış, katlanmış şekilde olduğu görülmektedir. Bu kıvrımların oluşmasının sebebi grafen oksidin oluşumu sırasında ortaya çıkan oksijen içeren fonksiyonel gruplardan ve bunun sonucu oluşan yapısal kusurlardan kaynaklanmaktadır (Muniyalakshmi et al. 2020). EDS analizi verilerine göre ise grafitte ait C:O oranı 62,29 değerinden, grafen oksit örnekleri sentezi ile 1,77 ile 1,65 arasında değişmiştir. Çizelge 2'deki SEM+EDS

sonuçları, boraks dekahidrat kullanarak sentezlenen grafen oksit örneklerinin oksidasyon performansının en iyi olduğunu, borik asit ve fosforik asit ile sentezlenen grafen oksit örneklerinde ise birbirine yakın sonuçlar elde edildiğini göstermiştir.



Şekil 5. a) Grafite b) GO-H₃PO₄ c) GO-Na₂B₄O₇.10 H₂O d) GO-H₃BO₃ ait SEM+EDS sonuçları

Şekil 6'da grafit ve grafen oksit örneklerine ait XRD grafikleri verilmiştir. Saf grafit, XRD deseninde 002 düzleminde 2θ =26° de bir pik gösterir. Oksidasyon sonrası (002) düzlem piki oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle daha düşük açılara (9-13° civarına) kayar. Grafitin yapısının tamamen grafen okside dönüştüğünün bir göstergesi olarak bu pik kaybolur. Sentezlenen grafen oksitlere ait olan piklerim 9-13° civarında ortaya çıktığı görülmüştür (Surekha et al 2020). Bu çalışmada X-ışını kırınım desenlerinden anlaşıldığı üzere; grafitten, grafen oksidin sentezinin her metot için başarılı olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6. Grafite ve grafen oksit örneklerine ait XRD grafikleri

X ışını kırınım düzeninde, hesaplanan kristal boyut değerinin küçük olması arzu edilir. Kristalin boyutu azaldıkça, az tabakalı düzenli plakaların oluştuğunu gösterir. Grafen oksit örneklerinde kristal boyutu Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır (Abdel-Aal et al. 2020).

$$\tau (002) = \frac{0,9*\lambda}{\beta*\cos(\theta)} \quad (1)$$

$\tau (002)$ yönündeki kristal boyutu, λ ise x-ışını dalga boyu 0,15406 nm'dir, β maksimum kırınım genişliğinin yarısıdır, θ ise kırınım açısıdır. Grafit ve grafen oksit örneklerine ait hesaplanan kristal boyut değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2'de grafit ve grafen oksit örneklerine ait BET yüzey alanı ölçümleri verilmiştir. BET ölçümlerinde (m^2/g) amaçlanan değer maksimumdur. Yüksek yüzey alanı, kütle aktarım hızını, adsorpsiyon kapasitesini, mikro gözenekleri ve lamel boyutunu olumlu yönde etkiler. Sentezlenen grafen oksit örneklerinin YA değerlerinin 11,14 ile 13,36 arasında değerler elde edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmamızdaki Şekil 2'deki FTIR sonuçlarından anlaşılmaktadır ki, Modifiye Hummers yönteminde grafen oksit sentezinde borik asit ve boraks dekahidrat kullanımının başarılı olduğu görülmüştür. Çizelge 2'deki EDS sonuçlarındaki incelendiğinde boraks dekahidratın, mevcut yöntemde kullanılan fosforik aside göre daha fazla oksijen içeren grupları içermesinden dolayı C/O oranları düşük çıkarak oksidasyon performansının daha iyi olduğu görülmektedir. FTIR analizinde boraks dekahidrat ve borik asitteki pik şiddetlerinin, mevcut yöntemde kullanılan fosforik aside göre daha baskın ve yaygın olduğu, bu da yapıya bağlanan fonksiyonel grupların daha fazla olduğuna işaret etmektedir. Boraks dekahidrat ve borik asidin yapısında içermiş olduğu oksijen içerikli gruplar grafen oksidin yapısına yerleşerek oksidasyon performansını artırmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri birbirine yakın değerler verse de, parçacık boyutu sonuçlarında grafen oksidin yapısına bor bileşiklerinin yerleşmesinden ötürü, borik asit ve boraks dekahidratın kullanılarak sentezlenen grafen oksit örneklerinin

parçacık boyutunda bir artış gerçekleşmiştir. Raman analizleri incelendiğinde borik asit kullanılarak sentezlenen grafen oksit örneklerinin daha az kusurlu yapı içerdiği, ID/IG değerlerinin düşük çıkmasından anlaşılmıştır. Borik asit grafen oksidin yapısındaki kusurlu bölgelere yerleşerek kusur oranını azaltmıştır. XRD analizleri ile borik asit ve boraks dekahidratın kullanılarak sentezlenen grafen oksit örneklerinin fosforik aside göre daha küçük kristal boyutuna sahip örnekler elde edildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 2 de grafit referans alınarak hesaplanan iyileşme oranları incelendiğinde, yüzey alanı (BET) ve parçacık boyutu (ZETA-SIZER) için en iyi değer sırasıyla % 7,7 ve % 37,9 ile fosforik asit ile sentezlenen grafen oksit örneği vermiştir. Zeta Potansiyeli, kristal boyutu (XRD) ve C/O (EDS) ait iyileşme oranları değeri sırasıyla % 100,5 , %84,30 ve % 97,4 ile boraks dekahidrat ile sentezlenen grafen oksit örneği vermiştir. Yapıdaki kusur oranı D/G (Raman) ait iyileşme oranı % 67,85 ile borik asit le sentezlenen grafen oksit örneğinde elde edilmiştir.

Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezinde fosforik asit yerine boraks dekahidrat veya borik asit kullanımı başarılı olmuştur. Ülkemizde bor yataklarının fazla olması ve bor bileşiklerine yönelik üretim yapan tesislerin olması sebebiyle, bu ürünlerin katma değere sahip proseslerde kullanılabilir ve uygulanabilirliğini gösteren çalışmalar büyük önem taşımaktadır (Guliyev 2015). Boraks dekahidrat doğal bir bor bileşiği olması ve daha önceden grafen oksit sentezinde kullanılan bir çalışmaya rastlanılması sebebiyle sonuçlar ilgi çekici olmuştur. Çalışmamızda Hummers yönteminde fosforik asit yerine alternatif olarak boraks dekahidrat ve borik asit kullanımı ile grafen oksidin özelliklerini iyileştirmede daha başarılı olduğunu göstermiştir.

Çizelge 2. Modifiye Hummers yöntemleri ile sentezlenen grafen oksit örneklerine ait iyileşme oranları

Yanıtlar	Ref ^a Grafit	GO-H ₃ PO ₄	GO-Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	GO-H ₃ BO ₃	İyileşme Oranı % GO-H ₃ PO ₄	İyileşme Oranı (%)GO- Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	İyileşme Oranı % GO-H ₃ BO ₃
BET (YA-m ² /g)	12,41	13,36	12,52	11,14	7,7 ^b	0,9	-10,2
ZP (ZP-mV)	-21,3	-40,7	-42,7	-37,8	91,1	100,5	77,5
ZP (PB-nm)	483	300	436	433	37,9	9,7	10,4
Raman (D/G)	2,83	0,97	0,99	0,91	65,72	65,01	67,85
XRD (KB-nm)	40,51	8,42	6,36	7,56	79,11	84,30	81,33
SEM-EDS (C/O)	62,29	1,75	1,63	1,77	97,2	97,4	97,2

Grafit^a göre % iyileşme oranlarının kalite kriterlerine göre hesaplanması

Yüzde değişim = (((Yeni değer/Eski değer)-1)*100

^b ((13,36/12,41)-1)*100 =7,65

Kısaltmalar

GO: Grafen Oksit

GO-H₃PO₄ : Grafen oksit fosforik asit sentezi

GO-Na₂B₄O₇·10H₂O: Grafen oksit boraks sentezi

GO-H₃BO₃: Grafen oksit borik asit sentezi

KB: Kristal boyutu

PB: Parçacık boyutu

YA: Yüzey alanı

ZP: Zeta Potansiyeli

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Analiz ve Yorumlama, Yazma – orijinal taslak
Yazar 2: Araştırma, Fikir Sahibi, Deney tasarımı, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, 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

Bu araştırma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: MF081123B33)

5. Kaynaklar

- Abdel-Aal, S. K., Beskrovnyi, A. I., Ionov, A. M., Mozhchil, R. N., & Abdel-Rahman, A. S. (2021). structure investigation by neutron diffraction and x-ray diffraction of graphene nanocomposite CuO–rGO prepared by low-cost method. *physica status solidi* 218(12):2100138.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202100138>
- Bai Y., Xu T., and X. Zhang, 2020. “Graphene-based biosensors for detection of biomarkers,” *Micromachines* 11(1):60
<https://doi.org/10.3390/mi11010060>
- Banu, E. T., and Ayça, D. (2022). An Alternative Pre-Treatment Sterilization Solution Synthesis Utilizing Boric Acid Doped Graphene Oxide. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 41(11):3718-3725
<https://doi.org/10.30492/IJCCCE.2022.532683.4806>
- Brodie, B. C. 1859. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the royal society of London*, 149: 249-259.
<https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
- Chaloupková, Z., Belza, J., & Poláková, K. (2023). Detection of Graphene Oxide in Single HeLa Cells based on MCR-Raman Spectroscopy. *Automation, Robotics & Communications for Industry* 4(5):186-196
<https://doi.org/10.1039/D3AY01122D>
- Farjadian F. et al. 2020,, “Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review,” *ChemistrySelect*, 5(33): 10200–10219
<https://doi.org/10.1002/slct.202002501>
- Gao, B., Feng, X., Zhang, Y., Zhou, Z., Wei, J., Qiao, R., ... & Zhang, X. (2024). Graphene-based aerogels in water and air treatment: a review. *Chemical Engineering Journal*, 484:149604.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149604>
- Guliyev, R. (2015). An investigation of borogypsum utilization for the production of triple superphosphate containing boron fertilizers. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(3):748-754.
<https://doi.org/10.30728/boron.311162>
- Guliyeva, N. A., Abaszade, R. G., Khanmammadova, E. A., & Azizov, E. M. (2023). Synthesis and analysis of nanostructured graphene oxide. *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 15(1):23-30.
<https://doi.org/10.15251/JOBM.2023.151.23>
- Hummers, W. S. and Offeman, R.E. 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6): 1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Jia Y., Zhang, J., Zhang C., Han D., Han J., Tao Y., 2022. Practical Graphene Technologies for Electrochemical Energy Storage, *Advanced Functional Materials*, 32(42), 1–17.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202204272>
- Korucu, H. 2022. Evaluation of the performance on reduced graphene oxide synthesized using ascorbic acid and sodium borohydride: Experimental design-based multi-response optimization application. *Journal of Molecular Structure*, 1268:133715.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133715>
- Korucu, H., Mohamed, A. I., Yartaşı, A., & Uğur, M. 2023. The detailed Characterization of graphene oxide. *Chemical Papers*, 1-20.
<https://doi.org/10.1007/s11696-023-02897-y>
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., 2010. Berlin, J.M., Sinitkii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8): 4806-4814.
<https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Mannan, M. A., Hirano, Y., Quitain, A. T., Koinuma, M., & Kida, T. (2018). Boron doped graphene oxide: synthesis and application to glucose responsive reactivity. *J. Mater. Sci. Eng*, 7(5):1-6.
<https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000492>
- Muniyalakshmi, M., Sethuraman, K., & Silambarasan, D. (2020). Synthesis and characterization of graphene oxide nanosheets. *Materials Today: Proceedings*, 21, 408-410.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.375>
- Sanchez, S. N. B., da Silveira Salla, J., Cesconeto, L. P., da Rocha, G. L., Virmond, E., & Moreira, R. D. F. P. M. (2024). Synthesis of multi-layer graphene oxide from HCl-treated coke and Brazilian coals by sulfuric acid thermal exfoliation and ozone oxidation. *Heliyon*, 10(9):30546
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30546>
- Song, S., Shen, H., Wang, Y., Chu, X., Xie, J., Zhou, N., & Shen, J. (2020). Biomedical application of graphene:

From drug delivery, tumor therapy, to theranostics. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **185**: 110596. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110596>

Staudenmaier, L. 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **31(2)**: 1481-1487.

Şimşek, B., Ultav, G., Korucu, H. and Yartaşı, A., 2018. Improvement of the graphene oxide dispersion properties with the use of TOPSIS based Taguchi application. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **62(3)**: 323-335 <https://doi.org/10.3311/PPch.11412>

Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., & Suvarna, R. P. (2020, March). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. In *Journal of Physics: Conference Series* 1495(1):012012 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>

Zhang, Q., Yang, Y., Fan, H., Feng, L., Wen, G., & Qin, L. C. (2022). Synthesis of graphene oxide using boric acid in hummers method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **652 (2022)**: 129802 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129802>

Doğru Akım Özdirenç Verilerinin İki-Boyutlu Ters Çözümü ile Yeraltı Suyu Araştırması; Abant/Bolu Örneği

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 02.04.2024

Kabul/Accepted: 03.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Groundwater Investigation by Two-Dimensional Inversion of Direct Current Resistivity Data; A Case Study from Abant/Bolu

Özcan ÖZYILDIRIM^{1*} , Can BAŞARAN² 

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Jeotermal ve Maden Kaynakları Araştırma Merkezi Müdürlüğü, Afyonkarahisar, Türkiye

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada Bolu Abant sahasındaki bir tatil köyünün su ihtiyacının giderilmesi amacıyla doğru akım özdirenç çalışması yapılmıştır. Çalışmanın gerçekleştirilmesinden önce bölgede mevcut olan sondaj litolojileri ve jeolojik bilgiler kullanılarak sahanın kavramsal modeli oluşturulmuştur. Kavramsal model üzerinde modelleme çalışması yapılarak, saha çalışması öncesinde hangi veri toplama geometrisinde hedeflenen model bileşenlerinin çözümünde daha başarılı olacağı belirlenmiştir. Pol-dipol elektrot dizilimleri kullanılarak, ikisi mevcut sondajlarla kesişen, altı profilde doğru akım özdirenç verileri toplanmıştır. Verilerin iki boyutlu ters çözümü gerçekleştirilerek, özdirenç kesitleri elde edilmiştir. Sondajların kesiştiği iki profildeki özdirenç kesitleri referans alınarak sahada en uygun konumda sondaj yeri önerisi yapılmış ve ihtiyacı karşılayacak yeraltı suyuna ulaşılmıştır. Sonuçların başarısı ortamın jeolojisine göre yöntemin belirlenmesi ve seçilen yöntemin kavramsal model üzerinde denenmesine dayanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Abant, Hidrojeoloji, Doğru Akım, Özdirenç, Yeraltı Suyu, Ters Çözüm

Abstract

In this study, a direct current resistivity study was carried out to solve the potable water needs of a holiday resort in the Bolu Abant field. Before carrying out the study, a conceptual model of the field was created based on the drilling lithology and geological information available in the region. By carrying out a modeling study on the conceptual model before the survey, it was determined which data acquisition geometry would be more successful in the resolution of the component of the models. Direct current resistivity data were collected in six directions using pole-dipole electrode arrays, two of which intersect the existing drillings. By performing two-dimensional inversions of the data, resistivity sections were obtained. Taking as a reference the intersection of two profiles, a drilling location was recommended, and drilling obtained water. The success of the results relied on the determination of the method according to the geology of the environment and testing the proposed method over a conceptual model.

Keywords: Abant, Hydrogeology, Direct Current, Resistivity, Groundwater, Inversion.

1. Giriş

İklim değişikliğinin bir sonucu olarak içilebilir su sıkıntısı dünyada son 20 yıldır oldukça artmaya başlamıştır. Gelecek son 50 yılda ise kuraklığın getireceği sonuçlar ve dünyanın hem tarım hem de içecek temiz/tatlı su bulmakta sıkıntı çekeceği açıktır. Dünyada Tatlı su kaynaklarının büyük bir kısmını buzullar ve sürekli karlar oluşturmaktadır (Gelişi ve Babacan, 2021). Diğer tatlı su kaynakları ise yüzey suları olup miktarları oldukça azdır. Ülkemizin kişi başı yıllık su miktarı 1313 m³ olup, bu miktar 1000 m³'ün altına düştüğünde ülkemiz su kıtlığı çeken ülkeler sınıfına girecektir (İnt. Kyn. 1). 2022 yılında ülkemizdeki tatlı su kaynaklarından çekilen su miktarı 8.3 milyar m³ olup bu miktarın 4.24 milyar m³'ü yeraltı sularından, 4.06 milyar m³ lük bölümü ise yüzey sularından elde edilmiştir (TUİK, 2023). Yüzey sularının kirlilik ve buharlaşma gibi çevresel etkenlere daha açık olması, gün geçtikçe artan su ihtiyacı gibi nedenler yeraltı

sularına olan ihtiyacında artmasına neden olmaktadır. Yer altı su araştırması için öncelikle sahanın genel jeolojisinin ve hidrojeolojisinin iyi bilinmesi gereklidir. Bu sayede suyun tespitine yönelik hangi çalışmaların yapılacağına karar verilmektedir. Aramalarda doğru yöntemin seçilmesi, sonucun başarısını etkileyen en önemli etmenlerdendir.

Yeraltını oluşturan jeolojik birimlerin gözeneklilik, geçirgenlik, kil içeriği ve suya doygunluk gibi özelliklerinin farklı oluşu bu jeolojik birimlerin farklı özdirenç değerleri ile tanımlanabilmesine neden olur. Özellikle boşluk biçimi ve bunları dolduran akışkan özellikleri (sıcaklık, tuzluluk, kirlilik vb.) birimlerin özdirenç değişiminde etkili olur. Bu yüzden elektrik ve elektromanyetik yöntemler temiz ve kirlenmiş yeraltı sularının doğrudan haritalanması ve izlenmesinde daha başarılı sonuçlar vermektedir (Fitterman and Stewart 1986, Buselli and Lu 2001, Hautot et al. 2002, Siemon et al. 2009, Riwayat 2018, Nazifi ve

Gülen 2019). Ülkemizde yeraltı suyu araması genellikle elektrik yöntemlerden doğru akım öz direnç (DAÖ) yöntemi kullanılmaktadır. DAÖ verileri, düşey elektrik sondajı (DES) veya sondaj-profil ölçü alım teknikleri ile ölçülmekte ve ters çözüm yazılımları ile yeraltının bir boyutlu (1-B) veya iki boyutlu (2-B) öz direnç modelleri elde edilmektedir (Bozkurt ve Kurtuluş 2016, Gelişli ve Babacan 2021, Yılmaz ve Yıldırım 2021, Ertekin and Ulugergerli 2022).

Uygulamada DES verileri değerlendirilirken yeraltının 1-B (tabakalı) olduğu varsayımı ile ters çözümü yapılır. Su içeren birimin jeolojisine bağlı olarak çevre kayalara göre daha iletken veya yalıtkan olmasından yararlanılarak hangi derinlikte su içeren birime ulaşılabileceği öngörülmeye çalışılır (Hazell et al. 1988, Wurmstich and Morgan 1994, Hamzah et al. 2007, Coker 2012, Yeşil, 2014, Yüksel ve Hoşkan 2019 Manu et al. 2019). Fakat DES verilerinin 1-B ters çözümde yeryüzü topoğrafyası ve jeolojik birimlerin karmaşık yapısı göz önünde bulundurulduğunda sayısal hatalardan dolayı gerçek modellere uzak yeraltı modellerinin elde edilmesi olasıdır. Bu hataların önüne geçebilmek için belirlenen bir hat boyunca ölçülen DES verilerinin topoğrafya bilgisi de hesaba katılarak 2-B ters çözümü yapılmaktadır (Ertekin and Ulugergerli 2022). Ayrıca, çok elektrotlu çok kanallı öz direnç cihazlarının gelişimine paralel olarak sondaj-profil ölçü alım tekniği ile DAÖ verilerinin ters çözümü için 2-B ve 3-B algoritmalar geliştirilmiştir (Loke vd. 2003, Gündoğdu ve Candansayar 2018, Özyıldırım vd. 2020). Böylece yeraltının öz direnç dağılımı 2-B veya 3-B olarak daha gerçekçi yorumlanabilmektedir.

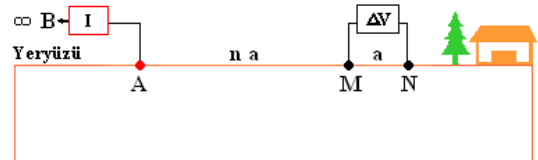
Bu çalışmada Batı Karadeniz Bölgesinde yer alan Bolu ili Abant Bölgesi, Ömerler Köyü yakınlarında su ihtiyacı olan bir tatil köyü için jeoloji ve DAÖ çalışması gerçekleştirilmiştir. Öncelikle var olan sondaj bilgilerinden hareketle sahanın kavramsal modeli oluşturulmuştur. Kavramsal modelden düz çözüm ile pole-dipol elektrot dizilimi ve iki farklı ölçüm geometrisinde yapay veriler elde edilmiştir. Yapay verilerin ters çözümü sonucunda kavramsal modelin daha doğru bulunup bulunamayacağı model çözünürlük (Model Resolution) kesitleri ile değerlendirilmiş ve saha çalışmalarında DAÖ verisinin hangi geometride ölçüleceğine karar verilmiştir.

Saha çalışmasında, iki tanesi var olan sondajların üzerinde olmak üzere toplam altı doğrultu boyunca DAÖ verileri ölçülmüş ve ters çözümleri yapılmıştır. Böylece sondaj litolojisi bilinen iki öz direnç modeli ile karşılaştırmalı olarak tatil köyüne en yakın ve en verimli gerçekleştirilecek sondaj yeri önerilmiştir. Önerilen

sondaj litolojisi sonuçları ile öz direnç kesitleri karşılaştırılmıştır. Böylece yeraltı suyu aramalarında başarılı bir sondaj önerisi için DAÖ yönteminde izlenecek yollar tartışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

DAÖ yöntemi, genel tanım olarak yer altına A ve B noktalarından bir I akımı uygulandığında, M ve N noktalarında oluşan gerilimin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. DAÖ verilerinin 2-B yorumu için, genellikle bir hat boyunca farklı elektrot dizilimleri ile (Wenner, Schlumberger, Dipole-Dipole, Pole-Dipole vb.), sondaj-profil ölçü alım tekniği ile ölçülmekte ve 2-B ters çözüm algoritmaları ile yeraltının düşey ve yanal yönde öz direnç değişimleri elde edilmektedir. Bu çalışmada, AGİ R8 marka çok kanallı öz direnç cihazı kullanılarak 6 doğrultu boyunca, 25 elektrot ve Pole-Dipole elektrot dizilimi ile DAÖ verileri ölçülmüştür. Pole-Dipole diziliminde akım elektrotlarından biri (AM) mesafesine göre sonsuz sayılabilecek bir mesafeye arazinin durumuna göre genellikle profil doğrultusuna dik olacak şekilde konumlandırılır (Şekil 1). Sağ yönlü (MNB) veya sol yönlü (AMN) olabilir. Sahada ölçülen verilerin her biri aletten tekrar okumalardan istatistiksel hesaplanan hata değerine göre sınıflandırılıp hata değeri yüksek olan veriler arazide tekrar edilmiş ve düzeltilen veriler ters çözümde kullanılmamıştır.



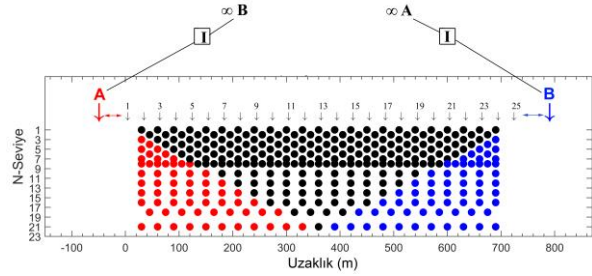
Şekil 1. Sol Yönlü Pole-Dipole Elektrot Dizilimi

Geleneksel 25 elektrot kullanılarak hesaplanan pole-dipol elektrot dizilimi ile elde edilen verilerin geometrileri Şekil 2'de siyah noktalarla verilmiştir. Bu veri ölçüm geometrisiyle elde edilecek veride ilk ve son elektrotların olduğu kısımların altında üçgen alanlar şeklinde bilgi eksikliği olmaktadır. Bu sorunun önüne geçebilmek için, ikinci veri geometrisinde, AMN elektrot diziliminde A elektrotunu 30'ar metre aralık ile -330 metreye kadar ve MNB elektrot diziliminde B elektrotunu 1050 metreye kadar uzatılarak, sırası ile geleneksel pole-dipol elektrot diziliminde bilgi olmayan kırmızı ve mavi ile verilmiş noktalardan bilgiler elde edilmeye çalışılmıştır.

2.1 Yapay veri Uygulaması

Yapay veri uygulamasında, mevcut sondaj ve jeolojik bilgiler temel alınarak araştırma sahasının kavramsal bir modeli oluşturulmuştur. Burada iki farklı ölçüm geometrisinden hangisinin bilinen model için daha iyi

sonuç vereceği araştırılmıştır. Kavramsal modelden önceki bölümde bahsi geçen geometrilerde modelleme yapılarak, yapay verileri elde edilmiştir. Yapay verilerin elde edilmesinde ve gerçek verilerin ters çözümünde Özyıldırım vd. (2020) tarafından geliştirilmiş modelleme ve ters çözüm algoritması kullanılmıştır.



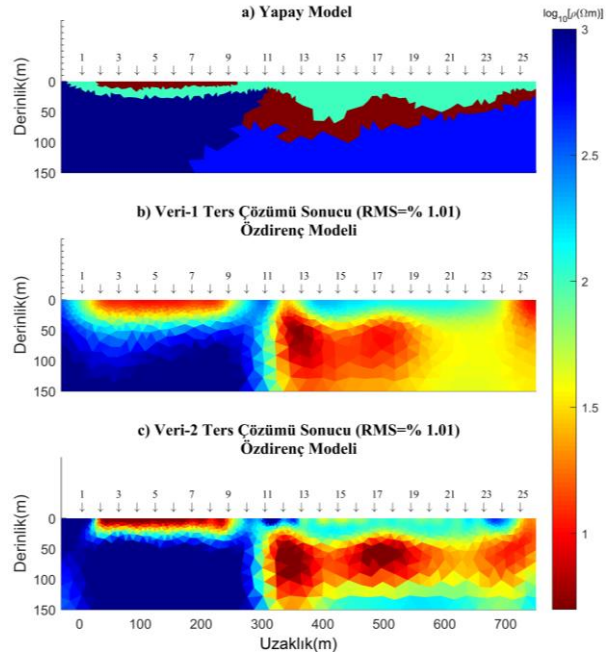
Şekil 2. Pole-dipol elektrot dizilimi ile farklı veri ölçüm geometrileri. (Siyah noktalar AMN veya MNB elektrot diziliminde 25 elektrot kullanılmıştır, kırmızı AMN elektrot diziliminde A elektrotu -330 metre uzatılmıştır, Mavi noktalar B elektrotu 25. Elektrottan itibaren 330 metre daha uzatılmıştır "1050 m").

Yapay verilerin oluşturulmasında kullanılan kavramsal model, Şekil 3a'da sunulmuştur. Modelde 3 birim vardır; yaklaşık 5 Ω m civarındaki özdirençli değerleri filiş (kil silt) içeren birimleri, yaklaşık 100 Ω m civarındaki özdirençli değerler alüvyon birimi ve 500-1000 Ω m özdirenç aralığı kireçtaşı birimleri temsil etmektedir. Model tepkisi, Özyıldırım vd. (2020) 'nin düz çözüm kısmı ile önceki bölümde bahsi geçen iki farklı ölçüm geometrisi ile hesaplanmıştır. İlk veri seti, çalışmada veri-1 olarak anılmakta ve 25 elektrotta AMN veya MNB dizilimi ile hesaplanmıştır. İkinci veri seti ise veri-2 olarak anılmakta sonsuzda olmayan elektrot 25 elektrodun dışında profilin başından ve sonundan ± 330 m daha uzatılarak hesaplanmıştır. Her iki veri setine %1 Gauss gürültüsü (Gaussian noise) eklenerek aynı parametre uzayında ters çözüm yapılmıştır. RMS (Root Mean Square) değeri %1 değerine ulaştığında (7 yinelemede ulaşılmıştır) algoritma durdurulmuştur. Ters çözümlerin sonucu elde edilen modeller, veri-1 ve veri-2 için sırasıyla Şekiller 3b ve 3c 'de sunulmuştur.

Özdirenç modellerinde veri-1'den elde edilen modelde, özellikle iletken yapıların altındaki yalıtkan birimlerin, veri-2'den elde edilen modele nazaran yapay modele daha az benzediği gözle ayırt edilebilmektedir. Veriden model ağındaki parametrelerin çözünürlük kalitesini gözlemlemek için, model çözünürlük matrisi (Model resolution matrix "R") kullanılmaktadır (Newman ve Alumbaugh 2000, Özyıldırım et al. 2017). R değeri izleyen şekilde hesaplanmaktadır (Menke 1989).

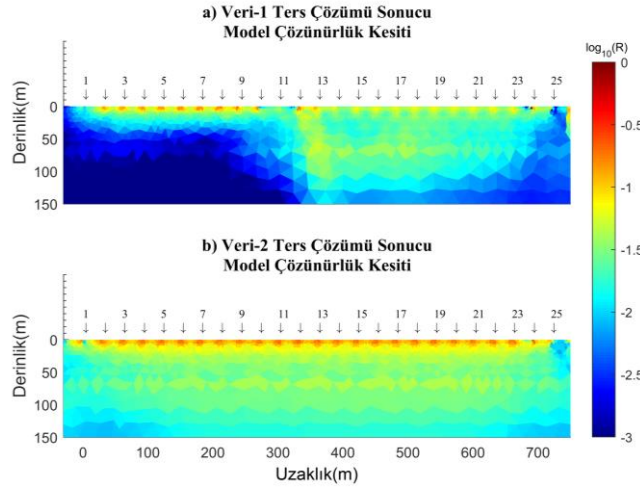
$$R = (A^T W_d^T W_d A + \alpha C^T C)^{-1} \times A^T W_d^T W_d A \quad (1)$$

Burada **A** ters çözümde, son yinelemede hesaplanan Kısmi türevler dizeyi (Jacobian Matrix), **W_d**, Veri ağırlık dizeyi, **C**, Yuvarlatma Dizeyi (Smoothing matrix) ve α düzgünleştirme (regularization) parametresidir.

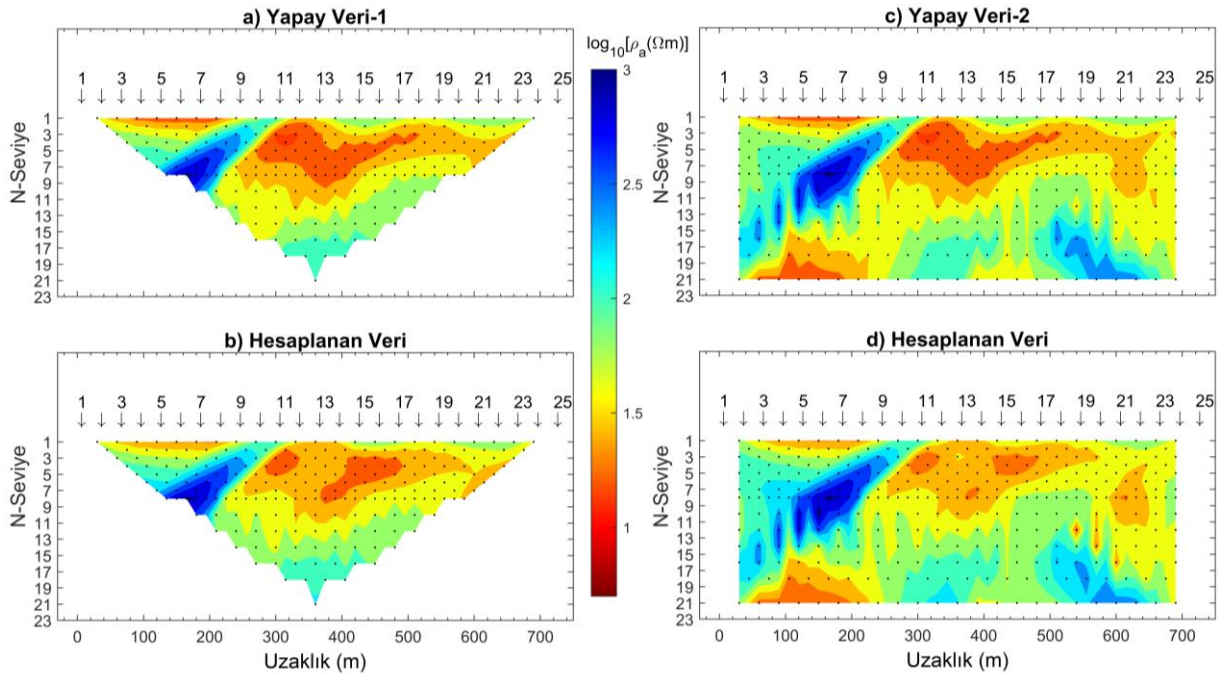


Şekil 3. a) Kavramsal model, **b)** Veri-1 ters çözüm sonucu ve **c)** Veri-2 ters çözüm sonucu, elde edilen özdirenç modelleri.

R matrisinin köşegen elemanları, 2B model kesiti gibi gösterilerek ters çözüm sonucu elde edilen modelin, hangi kısımlarının iyi çözüldüğü hakkında yorumlamalar yapılmaktadır. Şekiller 4a ve 4b'de sırası ile Şekiller 3b ve 3c'de elde edilen özdirenç modellerinin model çözünürlük kesiti sunulmaktadır. En iyi çözüm, model çözünürlük matrisinin köşegen elemanları 1, kalan elemanları sıfır olduğunda bulunmaktadır (Candansayar ve Tezkan 2008, Özyıldırım vd. 2017). Model çözünürlük kesitinde, matrisin köşegen elemanların 10 tabanında logaritması alınarak çizdirilmiştir. Çizilen $\log_{10}(R)$ değeri, -2'den küçük ise model parametresinin kötü çözüldüğünü, -2'den büyük ve 0'a ne kadar yaklaşırsa, model parametresinin o kadar iyi çözüldüğünü göstermektedir. Şekil 4a'da veri-1 'in ters çözümünde, Şekil 5a'da sunulan yapay verinin geometrisine bağlı olarak, ilk ve son elektrotların olduğu kısımlarda simetrik olarak veri olmadığı için orta üçgen alan haricinde kalan bölümlerin çözülemediği gözlemlenmektedir (Şekil 3b). Fakat Şekil 4b 'de, Şekil 5c'de sunulan veri ölçüm geometrisine bağlı olarak, model çözünürlük değerlerinin daha yüksek olduğu ve modelin çözülebildiği dikkat çekmektedir (Şekil 3c). Bu yüzden saha verileri ölçülürken, veri-2 ölçüm geometrisinde verilerin ölçülmesi planlanmıştır. Şekil 5'de yapay veriler ile ters çözüm sonucu hesaplanan veriler, iki veri seti arasındaki çakışmayı gözlemlemek amacı ile sunulmuştur.



Şekil 4. a) Veri-1 ters çözümü sonucu özdirenç modeli (Şekil 3b) ve b) Veri-2 ters çözüm sonucu özdirenç modeli (Şekil 3c) için model çözünürlük matrisi köşegen elemanları.



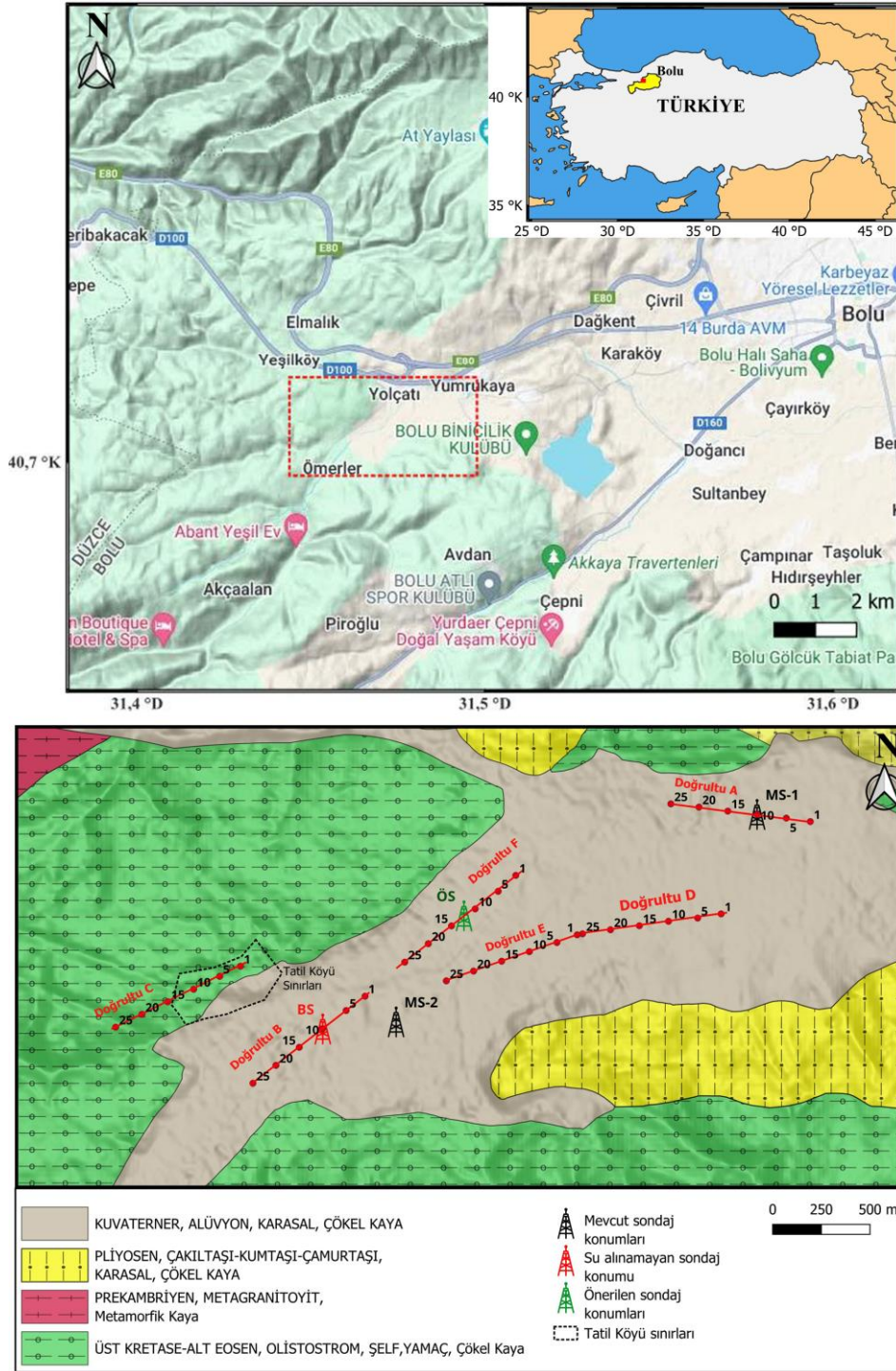
Şekil 5. Tematik modelin düz çözümü sonucu elde edilen a) Yapay veri-1 ve b) ters çözümünde hesaplanan görünür özdirenç verisi, c) Yapay veri-2 ve d) Ters çözüm sonucu hesaplanan görünür özdirenç verisi.

3. Bulgular

Çalışma sahası Bolu (Batı Karadeniz) şehir merkezinin yaklaşık 17 km kuzeybatısında ve 1:25.000 ölçekli G26-C2 paftasında yer almaktadır (Şekil 6a). Çalışma alanı ve yakın çevresinde ise genel olarak ilk kez Yılmaz vd. (1981) tarafından adlandırılan Abant Formasyonu'na ait kayalar ile Neojen yaşlı kırıntılı kayalar ve alüvyon yer almaktadır. Abant formasyonu Üst Kretase-Alt Eosen yaşlı bloklu konglomera, kumtaşı, silttaşı, marndan oluşur ve çalışma alanı içerisinde geniş mostralar verir. Formasyon olistostromal kesimlerden, düzgün filiş istifi özelliği gösteren düzeylerden, karasal-sığ deniz fasiyeslerindeki çökel paketlerinden ve karbonatlı kaya bölümlerinden oluşur (Yılmaz vd. 1981). Birimde granit, gabro, amfibolit,

serpantinit, volkanik ve metamorfik kaya blokları da gözlenir (Yıldırım 2008). Pliyosen yaşlı genç çökeller ve alüvyon bu birimi üzerlemektedir (Şekil 6b).

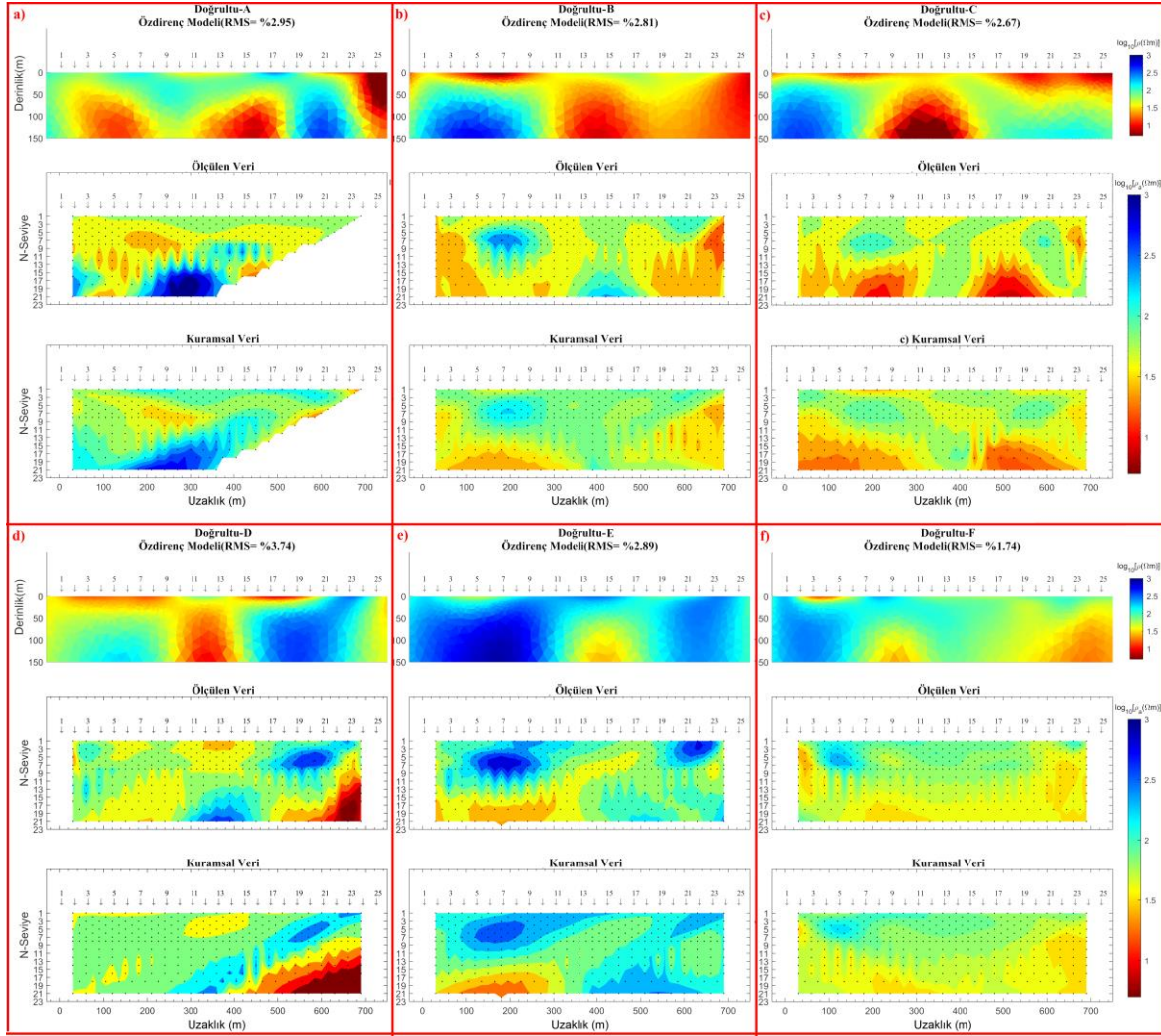
Abant Formasyonu genel anlamda filiş özelliğinde olup, içerdiği kil-silt boyutlu malzemeler nedeniyle hidrojeolojik açıdan genel olarak "Geçirimsiz" özellikte olup, içerdiği kireçtaşı blokları ve kumtaşları boyut ve yapılarına bağlı olarak kısmen yer altı suyu içerebilir. Pliyosen çökel kayalar içerisindeki çakıltaşları ve kumtaşları (pekleşmemiş) nedeniyle yarı geçirimli özelliktedir. Alüvyon ise bölgedeki en önemli akifer olarak göze çarpmaktadır. Bölge genelinde yağış suları genel olarak yüzeysel akışa geçmekte, az bir kısmı ise alüvyon içerisinde yeraltı suyu olarak depolanmaktadır.



Şekil 6. a) Çalışma alanı yer bulduru haritası ve b) inceleme alanının jeoloji haritası (1/25.000 ölçekli MTA jeoloji haritasından basitleştirilmiştir) üzerinde DAÖ verilerinin ölçüldüğü doğrultular

Ölçülen DAÖ verilerinin ters çözümü gerçekleştirilerek ölçülen ve kuramsal verilerin çakışması ile ters çözüm sonucu elde edilen özdirenç modelleri Şekil 7a-f'de sırası ile bütün doğrultular için sunulmuştur. Bütün doğrultularda en üstten başlayarak, ters çözüm sonucu elde edilen özdirenç kesitleri, ölçülen ve kuramsal veri sıralaması ile sunulmuştur. Ters çözüm sonuçlarının güvenilirliği için bir ölçüt olarak ölçülen ve model tepkisi olarak hesaplanan kuramsal verinin uyumuna bakılır. Bütün doğrultular da ölçülen ve kuramsal veri arasında

RMS karekök (Root Mean Squares- RMS) hata değeri %4'ün altındadır. Bu durum iki veri kümesi çakışmalarının yeterli olduğunu göstermektedir. Ters çözüm model ağı, program tarafından elektrot dizilim ve profil uzunluğuna göre optimum ve otomatik olarak ayarlanmıştır (Bölüm 2 'de çözünürlük analizi yapılan model ağı ile aynı). Genel olarak her iki istasyon arası en az dört düzensiz üçgene bölünmüştür. Ters çözümde, başlangıç modeli olarak, ölçülen verilerin aritmetik ortalaması, homojen olarak alınmıştır.



Şekil 7. a-f) Sırası ile, doğrultu A-F boyunca, ölçülen veriler, ters çözüm sonucu elde edilen kuramsal veri ve özdirenç modelleri.

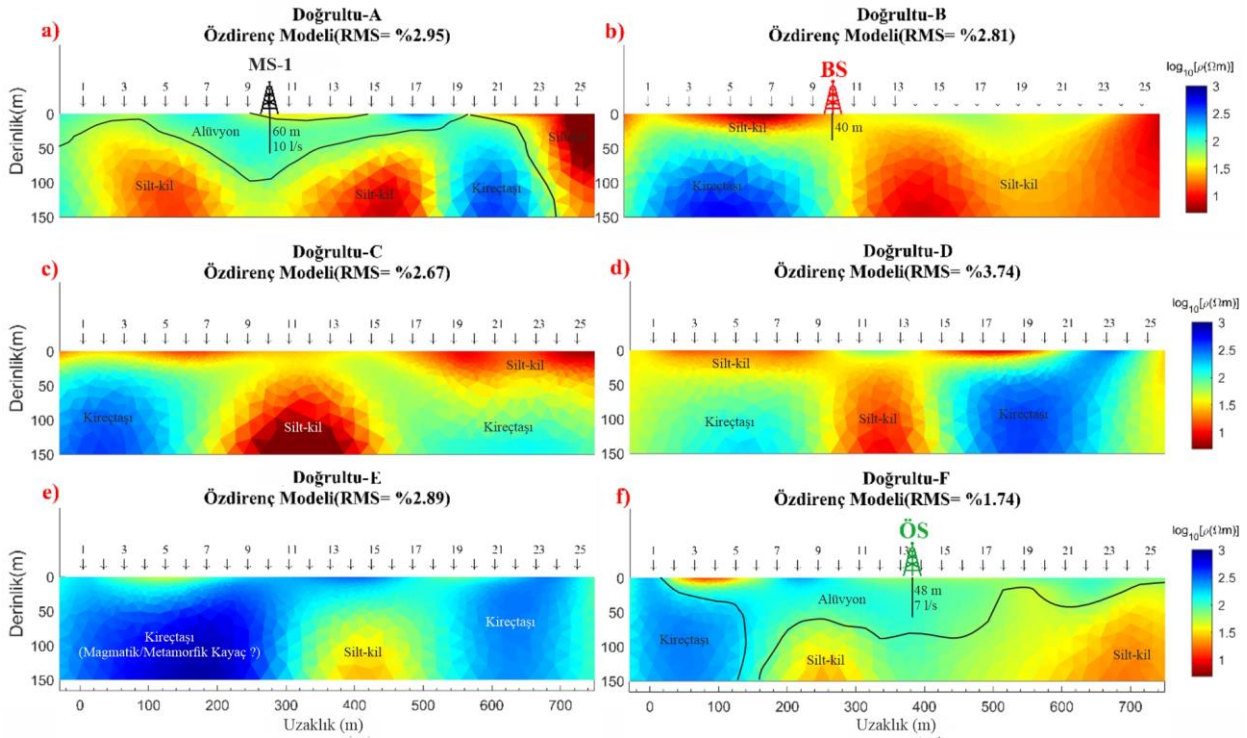
4. Yorum ve Tartışma

Şekiller 9.a ve 9.b 'de sırası ile A ve B doğrultusu özdirenç modelleri sunulmuştur. Her iki doğrultu üzerinde halihazırda önceden yapılmış soğuk su sondajları mevcuttur. Bunlardan birincisi, yaklaşık 60 metre derinliklerden 10 l/s su alınabilen Abant İzzet Baysal Üniversitesine ait bir sondaj kuyusudur (MS-1), kuyu litolojisi Şekil 8a'da sunulmuştur. B doğrultu üzerinde ise, çalışmaya konu olan, tatil köyünün su ihtiyacını karşılama amaçlı açılan fakat su alınamayan bir sondaj yapılmıştır. Şekil 9b'de kuyu litolojisi verilmiştir. Her iki doğrultuda yapılan ölçümler ve elde edilen özdirenç modelleri, yorumlanacak diğer verilere referans olması açısından önemlidir.

YAS araştırmalarında genellikle tatlı suyun iletkenliğinden yararlanılmaktadır. Gözeneklerinde yeraltı suyu içeren kayalar yan kayalara göre daha iletken olabilmektedir. Fakat bu bölgede yüzeyde veya göreceli sıg kesimlerde istiflenen filiş, akifer özelliği gösteren alüvyonlardan daha iletken ($\rho < 20 \Omega m$). Filişin geçirimsiz özelliği hem suyu vermemektedir hem de geçirimli alt tabakalara

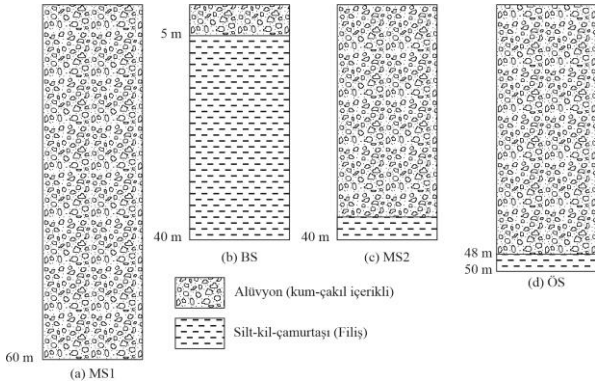
ilerlemesini önlemektedir. Dolayısıyla yüzeyde gözlenen filişlerin olduğu kısımlarda derinlere su iletilmeyecektir. Ayrıca derinlerdeki aşırı yalıtkan kısımlarda da suyun varlığı tartışmalıdır. Bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda filişe göre daha yalıtkan, ama yüzey ile bağlantısı olan alüvyon tabakanın en derin olduğu ve senkinal şeklinde altta filişlerle geçirilmeyen en derine uzanan alüvyon tabaka aranmalıdır. A doğrultusu için verilen model üzerine birimlerin ismi ve sondaj yeri gösterilmiştir. Filiş istifleri, içerisinde barındırdığı kil mineralleri nedeni ile düşük özdirenç ($\rho < 20 \Omega m$) ile tanımlanır.

Üzerindeki işaretlenen çöküntü şeklinde dolmuş, akifer görevi gören alüvyon tabakalar ise daha yüksek özdirençli ($100 \Omega m > \rho > 50 \Omega m$) birimlerdir (Şekil 9a). Bir diğer referans modeli, B doğrultusu için elde edilen model üzerinde birimlerim isimleri ve yapılan sondaj konumu işaretlenmiştir (Şekil 9b). Özdirenç modelinde, yüzeye yakın kısımlar filiş istifi ile kaplıdır ve iletken ($\rho < 20 \Omega m$) bir yapıdadır. Bu yüzden, alt tabakalarda su sızıntısının olmadığı yorumlanmıştır.



Şekil 9. a-f) Sırası ile, doğrultu A-F boyunca, ölçülen veriler, ters çözüm sonucu elde edilen kuramsal veri ve özdirenç modelleri.

Başarısız sondaj litolojisi (Şekil 8b) ve özdirenç modeli karşılaştırıldığında, silttaşı içeren filişten dolayı sonuca ulaşamadığı değerlendirilmiştir. Sahada mevcut olan bir diğer sondaj ise Şekil 6b'de konumu verilen, litolojisi Şekil 8c'de verilen sondajdır (MS-2). Sondaj, yaklaşık 25 yıl önce, tatil köyünün su ihtiyaçlarının karşılanması için yapılmıştır. Fakat şu anda ihtiyaçlar için yetersiz, debisi mevsimsel olarak değişmekte ve derinliği 35 metre ortalama ~ 2 l/s su alınabilmektedir.



Şekil 8. a) Mevcut sondaj-1 (MS-1), b) su alınamayan sondaj (BS), c) mevcut sondaj-2 (MS-2), d) önerilen sondaj, kuyu litolojileri.

C doğrultusunda ölçülen verilerden elde edilen özdirenç model üzerinde filiş birimi konumları işaretlenmiştir (Şekil 9c). C doğrultusunda ölçülen veriler, her ne kadar genel jeoloji bilgisi ve öncel jeoloji çalışmasına göre umutsuz görülsede, tatil köyü sınırları içerisinde su taşıma maliyetinin azaltılabileceği bir sondaj planı için ölçülmüştür. Jeoloji bilgisine uyumlu olarak Şekil 9c'de de

açıkça görüldüğü gibi modelin ilk 5-15 metresi silt ve kil içeren iletken filiş istifi bulunmaktadır.

Bu yüzden modelde akifer görevi görebilecek birimin olamayacağı şeklinde yorumlanmıştır. D Doğrultusu özdirenç modeli de yüzeiden itibaren çok iletken ($\rho < 20 \Omega m$) bir yapıda olup, genellikle yüzeyin yaklaşık tamamı filiş istifi ile kaplıdır. Bu nedenle alt tabakalarda akifer özelliği gösteren birim olmayabilir. Ayrıca 17-23. elektrotların olduğu kısımlarda derinlerde tabakanın tatlı su içermeyecek kadar yüksek özdirençli ($\rho > 100 \Omega m$) olması, jeolojik bilgiler göz önüne alındığında bu blokların su içermeyen kireçtaşı blokları olabileceği yorumuna ulaştırmıştır. E doğrultusu özdirenç modeli yer yer orta iletken ($\sim 100 \Omega m$) ve genellikle yalıtkan ($\rho > 100 \Omega m$) özelliktedir. Model jeolojik olarak anlamlandırıldığında, su içermeyen kireçtaşı veya magmatik/metamorfik kökenli blokların olabileceği yorumlanmıştır. Modelde kireç taşlarının kırık ve çatlaklarından veya yüzeeye yakın akifer özelliği olan alüvyonun bulunması söz konusu olabilir. Referans modeli dikkate alındığında, ikincil sondaj yeri önerisinde bulunulabilir. E doğrultusu özdirenç modeli, A doğrultusu özdirenç modeline en benzer fiziksel özellik göstermektedir. Özellikle 13. ve 14. elektrotların altında mevcut üniversite sondajının bulunduğu yer ile aynı özdirenç yapısını ($100 \Omega m > \rho > 50 \Omega m$) sunmaktadır. Bu yüzden burada $50 \pm 10 m$ yeni bir sondaj yeri önerilmiştir (ÖS). Yapılan sondaj sonucu kuyu litolojisi Şekil 8d 'de sunulmuştur. Sondajda ~ 48 metreye kadar alüvyon

tabaka kesilmiş olup, gerçekleştirilen sondajdan ~7 l/s debisinde tatlı su alınabilmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada doğru akım özdirenç yöntemi verilerinin 2B ters çözümü ile Bolu ili Abant Bölgesindeki bir tatil köyünde YAS araştırması sunulmuştur. Sahada yapılan ön jeoloji çalışmaları ve var olan kuyu litolojileri kullanılarak, sahanın kavramsal bir modeli oluşturulmuştur. Kavramsal model, farklı iki veri ölçüm geometrisi kullanılarak modellenmiş, daha sonra ters çözüm ile aynı özdirenç modelinin bulunup bulunamayacağı, model çözünürlük kesitleri kullanılarak sunulmuştur. Böylece sahada yöntemi uygulamadan önce bulunacak modellerin doğruluğunun sağlanması yapılmıştır.

Sahada bulunan önceden yapılmış iki sondaj yeri (bir tanesi mevcut su alınan, diğeri su alınamayan başarısız sondaj) üzerinde iki DAÖ doğrultusu seçilmiştir. Söz konusu doğrultularda ölçülen verilerin ters çözümü sonucu elde edilen özdirenç modelleri, çalışmada yeni bir sondaj önerisinde bulunmak için referans modeller olarak seçilmiştir. Böylece özdirenç modellerinin jeolojik olarak doğru anlamlandırılması ve yorumlanması sağlanmıştır. Daha sonra araştırmaya konu olan tatil köyünün ihtiyacına yönelik optimum bir yerde sondaj önerisinde bulunulmuştur. Önerilen sondaj yerinde sonucu başarı olarak nitelendirilecek yeterli miktarda yeraltı suyuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak, jeofizik araştırmalarda saha çalışmalarından önce, araştırma yöntemlerinin belirlenmesi için parametrelerin çözülebilirliğinin öncel olarak araştırılması, çalışmanın başarısı için en önemli faktörlerden biridir. Hedeflere yönelik, sondaj başarısını etkileyen diğer bir önemli faktör ise, sahanın jeolojisinin iyi kavranması ve sahada bulunan fiziksel sondaj bilgilerinin referans olarak kullanılmasıdır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Fikir Sahibi, Saha Çalışması, Metodoloji, Yazma – Orijinal Taslak Görselleştirme

Yazar 2: Saha Çalışması, Araştırma, Yazma – Orijinal Taslak Görselleştirme

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

Saha çalışmaları ve lojistik hizmetlerinde verdiği desteklerden dolayı, Ercan şirketler topluluğu işletme müdürü Tuğrul Vedat AKYÜREK 'e teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Buselli, G., and Lu, K., 2001. Groundwater contamination monitoring with multichannel electrical and electromagnetic methods. *Journal of Applied Geophysics*, 48(1), 11-23.
[https://doi.org/10.1016/S0926-9851\(01\)00055-6](https://doi.org/10.1016/S0926-9851(01)00055-6)
- Bozkurt, A. ve Kurtuluş, C., 2016. Başiskele-Kocaeli civarında yer altı suyu akiferlerinin tespiti jeofizik ve sondaj araştırmaları. *Uygulamalı Yerbilimleri Dergisi*, 9(2), 1-9.
- Candansayar, M.E. and Tezkan, B., 2008. Two-dimensional joint inversion of radiomagnetotelluric and direct current resistivity data. *Geophysical Prospecting*, 56, 737-749.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2478.2008.00695.x>
- Coker, J.O., 2012. Vertical electrical sounding (VES) methods to delineate potential groundwater aquifers in Akobo area, Ibadan, South-western, Nigeria. *Journal of Geology and Mining Research*, 4(2), 35-42.
<https://doi.org/10.5897/JGMR11.014>
- Ertekin, C. and Ulugergerli, E.U., 2022. Geoelectrical survey over perched aquifers in the northern part of Upper Sakarya River Basin, Türkiye. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 10(4), 335-352.
<https://doi.org/10.19637/j.cnki.2305-7068.2022.04.003>
- Fitterman, D.V. and Stewart, M.T., 1986. Transient electromagnetic sounding for groundwater. *Geophysics*, 51(4), 995-1005.
<https://doi.org/10.1190/1.1442158>
- Gelişli, K. ve Babacan, A.E., 2021. Yeraltı Suyu Aramalarında Jeofizik Özdirenç Uygulamaları. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 9(2), 535-543.
<https://doi.org/10.21923/jesd.825063>
- Gündoğdu, N.Y. and Candansayar, M.E., 2018. Three-dimensional regularized inversion of DC resistivity data with different stabilizing functionals. *Geophysics*, 83(6), E399-E407.
<https://doi.org/10.1190/geo2017-0558.1>
- Hamzah, U., Samsudin, A.R. and Malim, E.P., 2007. Groundwater investigation in Kuala Selangor using vertical electrical sounding (VES) surveys. *Environmental geology*, 51, 1349-1359.
<https://doi.org/10.1007/s00254-006-0433-8>
- Hautot, S., Tarits, P., Perrier, F., Tarits, C. and Trique, M., 2002. Groundwater electromagnetic imaging in complex geological and topographical regions: A case study of a tectonic boundary in the French Alps. *Geophysics*, 67(4), 1048-1060.
<https://doi.org/10.1190/1.1500365>

- Hazell, J.R.T., Cratchley, C.R. and Preston, A.M., 1988. The Location of Aquifers in Crystalline Rocks and Alluvium in Northern Nigeria using Combined Electromagnetic and Resistivity Techniques. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, **21**, 159-175.
<https://doi.org/10.1144/GSL.QJEG.1988.021.02.05>
- Loke, M.H., Acworth, I. and Dahlin, T., 2003. A comparison of smooth and blocky inversion methods in 2D electrical imaging surveys. *Exploration Geophysics*, **34**(3), 182-187.
<https://doi.org/10.1071/EG03182>
- Manu, E., Agyekum, W.A., Duah, A.A., Tagoe, R. and Preko, K. 2019. Application of vertical electrical sounding for groundwater exploration of Cape coast municipality in the central region of Ghana. *Arabian Journal of Geosciences*, **12**, 1-11.
<https://doi.org/10.1007/s12517-019-4374-4>
- Menke, W., 1989. Geophysical data analysis: Discrete inverse theory: Academic Press.
- Nazifi, H. M. and Gülen, L., 2019. Elektromanyetik ve düşey elektrik sondaj metodu kullanılarak yeraltı suyu araştırması. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, **158**, 333-350.
<https://dx.doi.org/10.19111/bulletinofmre.451557>
- Newman, G.A. and Alumbaugh, D.L., 2000. Three-dimensional magnetotelluric inversion using non-linear conjugate gradients. *Geophysical journal international*, **140**(2), 410-424.
<https://10.1046/j.1365-246x.2000.00007.x>
- Özyıldırım, Ö., Candansayar, M.E., Demirci, İ. and Tezkan, B., 2017. Two-dimensional inversion of magnetotelluric/radiomagnetotelluric data by using unstructured mesh. *Geophysics*, **82**(4), E197-E210.
<https://doi.org/10.1190/geo2016-0378.1>
- Özyıldırım, Ö., Demirci, İ., Gündoğdu, N.Y. and Candansayar, M.E., 2020. Two-dimensional joint inversion of direct current resistivity and radiomagnetotelluric data based on unstructured mesh. *Journal of Applied Geophysics*, **172**, 103885.
<https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2019.103885>
- Riwayat, A.I., Nazri, M.A.A. and Abidin, M.H.Z., 2018. April). Application of electrical resistivity method (ERM) in groundwater exploration. *Journal of Physics: Conference Series*, **995**(1), 012094.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/995/1/012094>
- Siemon, B., Christiansen, A.V. and Auken, E., 2009. A review of helicopter-borne electromagnetic methods for groundwater exploration. *Near Surface Geophysics*, **7**(5-6), 629-646.
<https://doi.org/10.3997/1873-0604.2009043>
- Wurmstich, B. and Morgan, F.D. 1994. Similarities in modeling groundwater flow and DC resistivity. In SEG Technical Program Expanded Abstracts 1994 (pp. 578-579). Society of Exploration Geophysicists.
- Yeşil, B., 2014. Küçük Melen Çayı yatağı civarında yeraltı suyu akiferlerinin tespitinde düşey elektrik sondaj verilerinin kullanılması: Düzce örneği. *Teknik Bilimler Dergisi*, **4**(1), 1-12.
- Yıldırım, C., 2008. Almacık bloku ve yakın çevresinin morfolotektoniği. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Avrasya Yer Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 266.
- Yılmaz, Y., Tüysüz, O., Gözübol, A. M. ve Yiğitbaş, E., 1981. Abant (Bolu)-Dokurcun (Sakarya) arasındaki Kuzey Anadolu Fay Zonunun kuzey ve güneyinde kalan tektonik birliklerin jeolojik evrimi. *İstanbul Yerbilimleri*, **2**, 239-261.
- Yılmaz, S. ve Yıldırım, E. 2021. Emirdağ-Karaağaç yeraltı suyu potansiyelinin elektrik öz direnç yöntemler ile araştırılması. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, **9**(4), 1267-1275.
<https://doi.org/10.21923/jesd.929474>
- Yüksel, F. A. and Hoşkan, N., 2019. Ergene Havzası, Çorlu formasyonu, Sarılar Köyü çevresinde akifer oluşturacak stratigrafik kapanların düşey elektrik sondajları ile görüntülenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **25**(3), 364-372.
<https://doi.org/10.5505/pajes.2018.70457>
- TÜİK, 2023. Su ve Atıksu İstatistikleri, Sayı: 49607

İnternet Kaynakları

- 1- Su Fakirliği,
<https://services.tubitak.gov.tr/edergi/yazi.pdf;jsessionid=dCK1nYJMtKwV6qeWh2DmyvdY?dergiKodu=4&ilt=41&sayi=616&sayfa=56&yaziid=26253,20.04.2024>

Drone'lar için Sensörsüz BLDC Motor Sürücüsü Tasarımı ve Geliştirilmesi

Sensorless BLDC Motor Driver Design and Application for Drones

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 27.01.2024

Kabul/Accepted: 31.07.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

Halis Emir GÜNDOĞDU¹, Ferdi YABANSU², Fatih Onur HOCAOĞLU², Tolga ÖZER¹

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Dronelar, günümüzde çeşitli sektörlerde çeşitli amaçlar için kullanılan hava araçlarıdır. Drone'ların motorlarını kontrol etmek için ESC (Electronic Speed Controller) kartı kullanılır. Bu kart, drone'lardaki motorların hızlarını kontrol ederek hava aracının istenilen yöne ve yüksekliğe çıkmasını sağlar. Drone'larda bulunan motorların hassas hız kontrolü hava aracının kararlı bir şekilde uçuşu için hayati öneme sahiptir. Bu çalışmada 2450 kVa 12 V'luk bir drone motorunun hız kontrolünün gerçekleştirilmesi için Afyon Kocatepe Elektrik Mühendisliği laboratuvarında bir ESC kartı tasarlanmış; tasarlanan kart üretilmiş ve performansı denenmiştir. Makalede bu ESC kartının çalışma algoritması ve performansına ait sonuçlar sunulmuştur. Performans değerlendirmesi yapılırken, belirli aralıklarla hıza bağlı akım değerleri, motor sıcaklık verileri gibi parametreler ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Parametrelerin zamana bağlı değişimleri incelenmiş ve geliştirilen ESC kartının, motoru başarıyla kontrol edebildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Drone; Elektronik Hız Kontrolcü; Atmega 328P; IR2101S Gate Driver; BLDC Motor

Abstract

Drones are aerial vehicles used for various purposes in various sectors today. ESC (Electronic Speed Controller) board is used to control the engines of drones. This card controls the speed of the motors in drones, allowing the aircraft to go in the desired direction and height. Precise speed control of the motors in drones is vital for the stable flight of the aircraft. In this study, an ESC board was designed in Afyon Kocatepe Electrical Engineering laboratory to realize the speed control of a 2450 kVa 12 V drone motor; the designed board was manufactured and its performance was tested. In this paper, the working algorithm and performance results of this ESC board are presented. During the performance evaluation, parameters such as speed dependent current values and motor temperature data were measured and recorded at certain intervals. The time dependent variations of the parameters were analyzed and it was found that the developed ESC card was able to control the motor successfully.

Keywords: Drone; Electronic Speed Controller; Atmega 328P; IR2101S Gate Driver; BLDC Motor

1. Giriş

Günümüzde drone'lar yangın söndürme operasyonları, arama kurtarma faaliyetleri, afet bölgelerindeki keşif çalışmaları, tarım sektöründen coğrafi haritalama alanlarına kadar birçok farklı alanda kullanılmaktadırlar. Drone'lar için en popüler motor olan dıştan rotorlu fırçasız doğru akım (BLDC) motorları yüksek hız, verimlilik, sessizlik ve uzun ömür gibi özelliklere sahiptir. Bu tür motorların kontrol yöntemleri, en önemli parametrelerden biridir. Sensörsüz motor kontrolü için Zıt-EMK yöntemi kullanılmaktadır. Drone uygulamalarında sürücünün üretim maliyetini düşürmek, üreticilerin öncelikli hedeflerindedir. Üretim maliyeti, genellikle rotor konumunun tespitini yapan sensör gibi yardımcı bileşenlerin ortadan kaldırılmasıyla azaltılır. Düşük güçlü anahtarlamalı relüktans motorun (SRM) kontrol sistemi karmaşık olup yaygın olarak kullanılmamaktadır (Ling-Lu, 2015). Otomobil endüstrisinin geleceği olan E-Araç sorunsuz, sessiz ve verimli bir şekilde sağlanan anında güçtür (Zakeer, 2019).

Normalde, zıt-EMK sinyalinde, sinyale bağlanmış tahrik edilen sektörden gelen gürültü vardır. Voltajı ve dolayısıyla motorun hızını değiştirmek için bir PWM sinyali kullanılır. Bu nedenle, birleşik PWM gürültüsü nedeniyle sıfır geçiş olayını tespit etmek zordur. İdeal sinyale daha çok benzeyen filtrelenmiş bir zıt-EMK sinyali üretilebilir ve daha sonra sıfır geçiş olayını tespit etmek daha kolaydır (Mohammed, 2009).

BLDC motorlar kendi içerisinde sensörlü ve sensörsüz olarak iki gruba ayrılır ve uygulamalarda her iki motor türünü de görmek mümkündür. Ancak kontrol kolaylığı ve konum doğruluğu açısından sensörlü BLDC'ler farklı uygulamalarda fazlaca tercih edilmektedir (Tatar, 2017). Son zamanlarda öne çıkan yöntemlerden doğrudan moment kontrolü (DTC) yönteminin, fırçasız DC motorlar için de uygulanabilir olduğu görülmüştür. Bu kontrol ile motorun değişken yüklerle vereceği moment tepkisi en iyi duruma getirilmeye çalışılırken geleneksel DTC'ye göre bileşke akının kontrolünün de yapılması önem arz etmektedir. Elektrikli araçlar için çok önemli bir konu olan

moment ve akının birlikte kontrolü "iyileştirilmiş doğrudan moment kontrolü" ile yapılabilir (Karakaş, 2016). Quad copter drone, yüksek verimlilik ve küçük hacim nedeniyle rotor olarak genellikle Fırçasız Doğru Akım (BLDC) motorunu kullanır. BLDC motor hız kontrolü, drone konumu ve hız tespiti için çok önemlidir. Optik sensör, laboratuvarında test edildiğinde BLDC motorun dönüş hızını ölçmek için kullanılabilir. Dönüş hızının hesaplanması, hız kontrolü için Darbe Genişlik Modülasyonu (PWM) tekniğinin kullanılması ve seri arayüz bir mikrodenetleyici kullanılarak uygulanabilir (Prokosa, 2019). Drone'ların günlük hayatta kullanımı yaygınlaşmaktadır. Tipik dronlar ya da çevremizde gördüklerimiz çoğunlukla hobiyle ilgilidir. Ancak, drone'ların ticari kullanım için kullanılma potansiyeli geçen on yılda başlamıştır. Öncelikle, drone'lar bir kişinin ulaşmakta veya almakta zorluk çekebileceği belirli bir bölgenin kuşbakışı görünümünü alma amacıyla kullanılıyor. Tarımsal üretimden, bina bakımına ve emlak satışına kadar bunu genişletmek mümkündür. Önümüzdeki yıllarda, hiç şüphe yok ki dronelar için birçok yeni kullanım alanı keşfedilecektir. Bu nedenle drone'ların artık gerçek sorunları çözdüğü yolculuk daha yeni başlamıştır ve artık sadece bir oyuncak olarak görülüyor (Mogensen, 2016).

Fırçasız Doğru Akım Motorları düşük ağırlıkları, yüksek verimlilikleri ve bakım maliyetleri nedeni ile uygulamada diğer motorların yerini almaya devam etmektedir. Bu motorun kullanımı yaygınlaşmış olsa da algılayıcıların bu motorda kapladığı alan ve motorun elektronik sürücü devre kartı olmadan sürülememesi bu motor ile oluşturulan sistemlerde maliyeti artırıcı etken olarak ortaya çıkmaktadır. Bu sebepten bu motorlarda algılayıcısız kontrol yöntemleri, maliyeti düşürmek ve algılayıcıların motorda kapladığı alanı ortadan kaldırmak için çalışılmaya devam edilmektedir (Kaplan, 2022). Elektrikli otomobil motosiklet gibi araçların yaygınlaştığı günümüzde, bu araçlarda kullanılan motorların da doğru bir şekilde hızının kontrol edilmesi gerekmektedir. Ayrıca bu kontrol ile bataryalarda depolanan enerjinin en üst düzeyde verimlilikle kullanılması gerekmektedir. Elektrik motoru ile çalışan araçlarda çoğunlukla Fırçasız Doğru Akım Motorları kullanılmaktadır. Bu motorlarda konum bilgisi için ya sincos denilen çözücü, kodlayıcı ya da Hall sensörleri kullanılmaktadır. Sargıların konum bilgisi motoru kontrol edebilmek için önemli bir etkidir. Konum bilgisi alındıktan sonra kontrolör tarafından gerekli anahtarlama elemanları kontrol edilerek motorun sargılarına enerji sağlanır. Bu şekilde mıknatıslar ile sargılar arasında oluşan itme ve çekme kuvveti sonucu motorun hareketi sağlanır (Yavuzarslan, 2019). Fırçasız DA Motorları yüksek verim, yüksek moment, sessiz çalışma ve kolay kontrol edilebilir

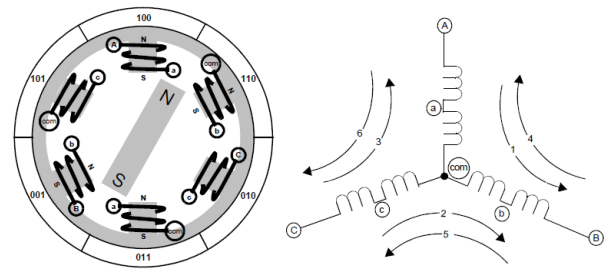
olmalarından dolayı günümüzde önemli hale gelmiştir. Bunların elektromanyetik yapısı senkron makinelere benzer olmasına karşılık, gerilim dalga şekilleri trapezoidal endükleme şekline sahiptir. Sabit mıknatıslı fırçasız doğru akım motorları yüksek güç yoğunlukları ve kolay kontrol edilebilmeleri nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptir (Ulu, 2011).

Bu çalışmada, rotor hızından bağımsız olarak motor giriş terminali akımı ve DC şebeke gerilimi ile zıt-EMK gözlemleyiciye sahip sensörsüz bir dış rotorlu BLDC motor sürücü tasarımı gerçekleştirilmiş ve tasarlanan kontrol kartı laboratuvar şartlarında denenmiştir. Makalenin ileriki kısımlarının planı şu şekildedir: Bölüm 2'de Sensörsüz BLDC motorunun iç yapısı ve özellikleri anlatıldıktan sonra, tasarlanan BLDC sürücü devresi sunulmuştur. Bölüm 3'te ise tasarlanan ve üretilen kontrol kartının laboratuvar şartlarındaki performans testlerine ayrılmıştır. Bu kısımda, gerçekleştirilen test prosedürü ve ölçülen veriler sunulmuştur. Son olarak Bölüm 4'te ise, elde edilen sonuçlar ve ileriki çalışmalar tartışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Sensörsüz BLDC Motorun İç Yapısı ve Özellikleri

Sensörsüz BLDC motorlar, mıknatıs rotorunun pozisyonunu doğrudan ölçmek için sensörlere ihtiyaç duymadan sensörsüz bir şekilde çalışabilme özelliğine sahiptir. BLDC motorları daha verimli ve esnek bir çalışma için tasarlanmış ve üretilmişlerdir. BLDC motorların iç yapısında, bir rotor ve stator bulunur. Rotor, manyetik bir mıknatıs veya manyetik malzemelerden yapılmıştır ve motorun dönme hareketini gerçekleştirmesini sağlar. Stator ise bir dizi sarım veya bobinden oluşur. Dönme hareketini indüklemek için manyetik bir alan oluşturur ve böylece manyetik alan rotorun pozisyonunu algılamak için sensörler yerine geri besleme döngüsü kullanılır. Şekil 1'de BLDC motorun yapısal ve bağlantı şeması gösterilmiştir.

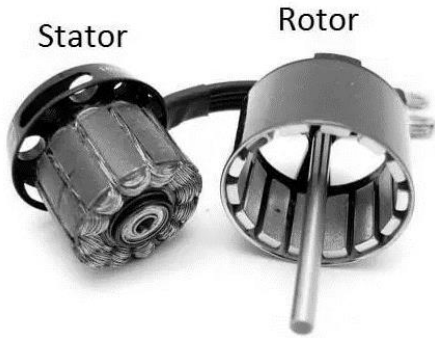


Şekil 1. BLDC Motor Şeması

Genellikle trapezoidal veya sinüzoidal komütasyon teknikleri kullanılarak rotorun konumunu belirlemek için

geri besleme sinyalleri elde edilir. Bu sinyaller, motor kontrol algoritması tarafından işlenir ve motorun hangi bobinlere ne zaman güç uygulanacağı belirlenir. Doğru akım motorlarının yapısında bulunan kolektör ve fırçaların BLDC motorlarında olmayışı onları daha az bakım ve arıza ile avantajlı konuma getirmiştir. Aynı zamanda doğru akım motorlarına göre de daha uzun ömürlü olup, çok az ısınmaları, sessiz çalışmaları, sürtünme ve ark yapmamaları genel üstünlüklerindedir (Dereli, 2020). Aynı zamanda BLDC motor sensörlü motorlara göre daha düşük maliyetlidirler; çünkü, sensörlerin maliyetini ortadan kaldırırlar. Ayrıca, sensörsüz motorlar daha az parça ve kablo içerdiği için daha kompakt bir tasarıma sahiptir. Bu motorlar daha yüksek verimlilik sağlamaktadır. Sensörsüz bir sistemin gerçek zamanlı olarak rotor pozisyonunu hesaplaması, motorun optimum çalışma koşullarında çalışmasını sağlar. Bu da enerji tüketimini azaltır ve motorun daha verimli bir şekilde çalışmasını sağlar.

Bu çalışmada drone'lar için özel tasarlanan ve üretilen A2212 kodlu BLDC motoru kullanılmıştır. Kullanılan motor 2450 KV biriminde olup volt başına 2450 d/dk dönüş hızı sağlamaktadır. Nominal motor gerilimi 11,1 V tasarlanmıştır. Yük altında maksimum 25,2 A akım çekmektedir. Bu veriler ile motor 280 W güç seviyesinde çalışabilmektedir. Şekil 2'de bu çalışmada kullanılan BLDC motorun rotor ve stator yapısı yer almaktadır.



Şekil 2. BLDC Motor Rotor ve Stator

2.2 BLDC Sürücüsü Devresinin Tasarımı

Motor sürücüsü temel olarak üç bölümden oluşmaktadır. Bu devreler kart beslemesi, kontrol sistemi ve 3 faza ait anahtarlama devreleridir.

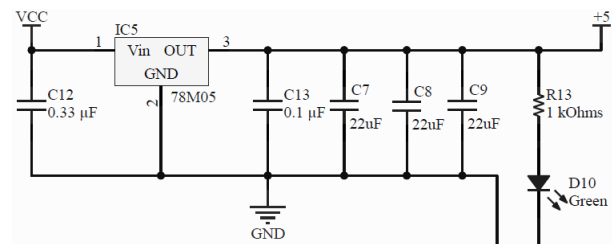
2.2.1 Besleme (Regülasyon) Devresi

Regülasyon katmanı, bir devrenin güç ihtiyacı ve stabil bir şekilde besleme geriliminin karşılanması için önemli bir bileşendir. Regülasyon katmanında kullanılan regülatörler, besleme gerilimini belirli bir düzeyde sabit tutarak çıkış gerilimini istenen seviyeye regüle eder. Regülatörler genellikle voltaj regülatörleri veya güç

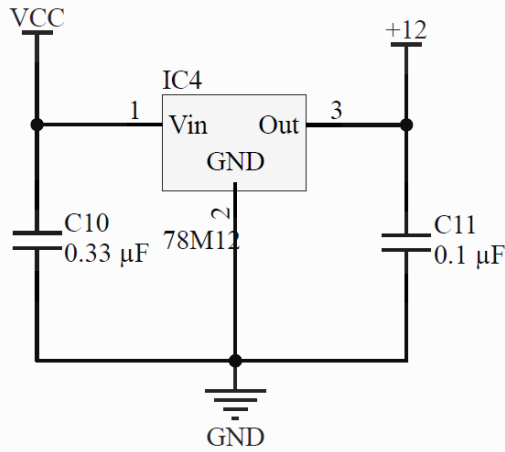
regülatörleri olarak adlandırılır. Bu regülatörler, dalgalanmalara veya değişkenliklere karşı koruma sağlarken devrenin de istikrarlı bir şekilde çalışmasını sağlar. Regülatörler, yüksek giriş gerilimini daha düşük bir çıkış gerilimine düşürmek veya düşük giriş geriliminden daha yüksek bir çıkış gerilimi elde etmek için kullanılırlar. Regülasyon katmanında kullanılan regülatörler, genellikle entegre devreler şeklinde tasarlanmıştır. Bu entegre devreler, bir voltaj regülatörü çipi, MOSFET'ler, kondansatörler ve direnç gibi ek komponentlere de ihtiyaç duyar. Voltaj regülatörü çipi, giriş gerilimini kontrol ederek çıkış gerilimini belirli bir düzeyde sabit tutar. MOSFET'ler ise giriş ve çıkış arasındaki anahtarlama yaparak istenen gerilimi sağlar. Regülatörlerin seçimi, oluşturulan sistemde dikkat edilmesi gereken önemli konulardan biridir. Doğru regülatör seçimi, devrenin güç ihtiyacını karşılamak, ısı üretimini kontrol etmek ve istenilen performansı sağlamak açısından kritik önem taşımaktadır. Ayrıca, regülatörlerin verimliliği, doğruluğu ve düşük giriş-çıkış gerilim farkı gibi özellikler de göz önünde bulundurulmalıdır.

Regülasyon katmanındaki regülatörlerin yerleşimi ve düzenlemesi de önemlidir. İyi bir devre tasarımında, regülatörlerin ısı dağılımı için yeterli alan sağlanmalı ve parazitlerden korunması için uygun kapasitörler tercih edilmelidir. Ayrıca, besleme hatlarının gürültüden korunması için düzgün bir yerleşim ve yönlendirme yapılmalıdır. Bir devrenin regülasyon katmanı için kullanılan regülatörler, devrenin güç ihtiyacını yönetmek ve istikrarlı bir şekilde çalışmasını sağlamak için oldukça önemlidir. Doğru regülatör seçimi ve iyi bir devre tasarımıyla, devre güvenilir bir şekilde çalışabilir ve istenen performansı sağlayabilir.

Bu çalışmada lineer tip regülatör tercih edilmiştir. Uygulanan yüksek giriş gerilimini devrenin çalışabilmesi için ihtiyaç duyduğu seviyeye indirerek stabil bir şekilde besleme sağlar. 6~35 V ve 13~35 V aralığında besleme gerilimine sahip 2 regülatör kullanılmıştır. Kullanılan "LM7805" regülatörü sistemde işlemciyi ve durum LED'lerini beslemek için, "LM7812" ise Gate (Kapı) sürücüsü entegrelerini beslemek için kullanılmıştır. Şekil 3'de LM7805 regülatör bağlantı şeması ve Şekil 4'de LM7812 regülatör bağlantı şeması yer almaktadır.



Şekil 3. LM7805 Regülatör Bağlantı Şeması

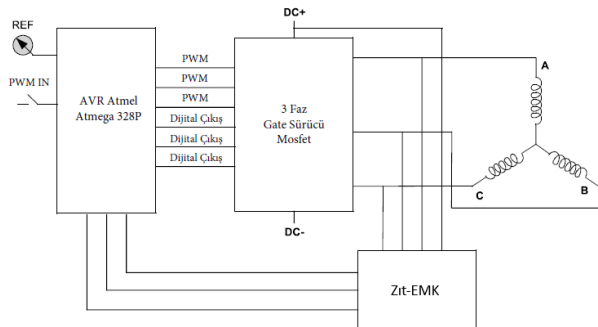


Şekil 4. LM7812 Regülatör Bağlantı Şeması

2.2.2 Kontrol Devresi

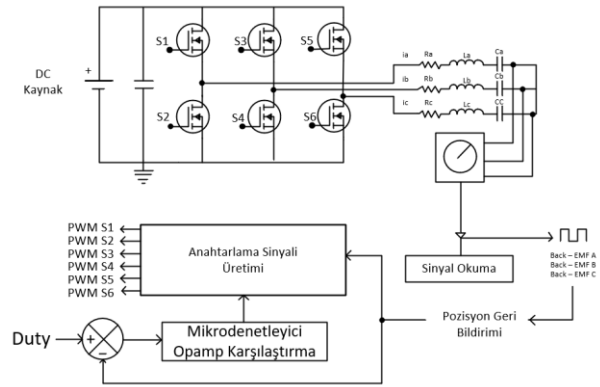
AVR tabanlı Atmel marka Atmega 328P mikroişlemcisi kullanılarak kontrol işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bu işlemci piyasada en çok satışı yapılan ekonomik mikroişlemcilerden biridir. İçerisinde bulunan EEPROM özelliği sayesinde hafızaya değer aldırma işlemi kolaylıkla gerçekleşir ve bu çalışma için pin sayısı yeterlidir. Mikroişlemci üzerindeki bulunan PWM çıkışları sayesinde sürücü için istenilen hızda ve sayıda PWM çıkışları alınabilmektedir.

Mikroişlemcinin PBO pininden dijital olarak giriş yapılan 50 Hz'lik bir Duty cycle (görev perodu) ile karta enerji verildiğinde Duty %99 seviyesinde başlatılmalıdır. Böylece mikroişlemci yazılımsal olarak EEPROM hafızaya kaydetme modunda başlayacaktır. En yüksek seviyede başlatıldıktan sonra Duty kumanda üzerinden en düşük seviyeye direk alınarak EEPROM için hafızaya veri alma işlemi tamamlanmış olacaktır. Mikroişlemci hafızaya alınan bu veriler aralığında en yüksek hız ve en düşük hız ayarını gerçekleştirecektir. Böylelikle oluşan PWM Sinyali Gate sürücülere aktararak anahtarlama işlemleri yapılmaktadır. Şekil 5'de sensörsüz BLDC motorun devre topolojisi blok diyagramı görülmektedir. Fazlar A, B ve C olarak isimlendirilmiş olup kontrol algoritmasında A birinci fazı, B ikinci fazı ve C üçüncü fazı temsil eder.



Şekil 5. Sensörsüz BLDC Motor Devre Topolojisi Blok Diyagramı

Şekil 6' da Back-EMF (Zıt EMK) tarafından gelen dijital darbeler mikrodenetleyicinin karşılaştırma bacakları tarafından işlenir. Üç Back-EMF konum sinyali girişinden herhangi birinin her bit değişiminde harici kesme üretilir. Bit değişiminde özel kesme, motor kontrol algoritmasının tasarımında kullanılan Atmega 328P mikrodenetleyicisinin doğal bir özelliğidir. Üç Hall giriş sinyalinden herhangi birinde herhangi bir bit değişikliği meydana gelir gelmez, program yürütme sırası kesme adresine atlar. Altı PWM sinyali üç fazlı tam köprü invertörün altı MOSFET kapısını sürmek için gereklidir. Bu invertör BLDC motorun üç fazını doğrudan tahrik eder. Rotor konumuna bağlı olarak, ilgili PWM kanalları açılır ve bunlar da BLDC statorun ilgili fazlarını invertörün MOSFET'leri aracılığıyla çalıştırır (Mukherjee, 2014).

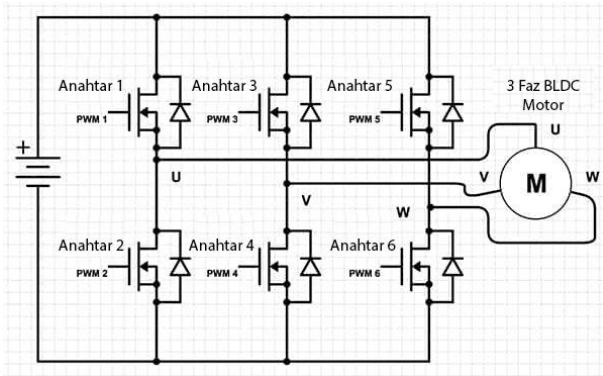


Şekil 6. Sensörsüz BLDC Motor Devre Topolojisi Blok Diyagramı

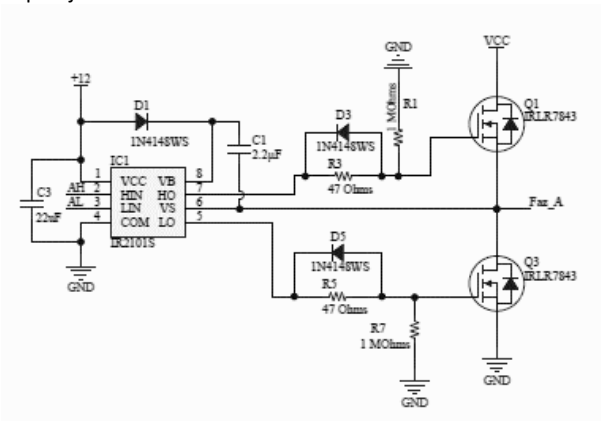
2.2.3 3 Fazlı Anahtarlama Devresi

Bu devre, BLDC motor sürücü devresinde motorun hareketine başlamasını sağlayacaktır. İki temel devreden oluşur. Bu devrelerden biri aşağıda görülen IR2101S MOSFET sürücü devresidir. IR2101S entegresi Boosttrap mantığına dayalı olarak MOSFET'leri anahtarlamaktadır. Şekil 6'da verilen görselde bir faza ait IR2101S devresi yer almaktadır. 12 V ile beslenen Gate sürücü entegresi 22 uF kondansatör ile desteklenmektedir. Entegrenin veri sayfasındaki bağlantı şemasında 2,2 uF Booststrap kondansatör değeri tercih edilmiş ve bu çalışmada da aynı değer ile tasarım gerçekleştirilmiştir. Anahtarlama kısmında; anahtarlama elemanının türü ve değerleri doğru seçilmelidir. Anahtar seçilirken kayıplar, çalışma frekansı, üzerinden geçirebileceği akım, çalışabileceği gerilim, iletim ve kesim süreleri ve soğutulabilme parametreleri oldukça önemlidir. Şekil 7'de bir BLDC motorun 3-fazlı H köprü devresi ile sürülme topolojisinin görseli yer almaktadır. Bu topolojide 6 adet anahtarlama elemanı kullanılmaktadır. Bu çalışma tasarlanırken MOSFET anahtarlama elemanının kullanımı tercih edilmiştir. Komütasyona uygun olarak mikroişlemciden gelen sinyallere göre Gate sürücüde oluşturulan sinyaller High Side ve Low Side kısımlarının kontrolünü bu

çıkışlardan gelen sinyaller ile gerçekleşmektedir. Mikroişlemciden uygulanan bu sinyaller 3 faz Gate sürücü entegrelerine iletilmektedir. Gate sürücü entegresi bu sinyali entegrenin besleme gerilimiyle doğru orantılı olacak şekilde üzerinde yükselterek MOSFET'lerin Gate pinlerine bu PWM'yi uygular. Kontrol mantığında oluşturulan sisteme göre uygulanan bu PWM'le birlikte MOSFET'ler tetiklenmektedir. High Side kısmında bulunan MOSFET'lere PWM sinyali, Low Side tarafında bulunan MOSFET'lere de sadece "0" veya "1" sinyalleri uygulanmaktadır. Yani kesimde veya iletimde olacak şekilde anahtarlanmaktadır. Böylece Low Side tarafında yaşanacak sürekli anahtarlamadan kaynaklanan kayıpların da önüne geçilecektir. Anahtarlama elemanlarına uygulanan bu sinyallerle birlikte motor fazlarına gerilim geçişi olur. Böylece motor dönme hareketine başlar. Bir faz için kurulan bağlantı şeması Şekil 8'de yer almaktadır.



Şekil 7. BLDC Motorun 3-Fazlı H Köprü Devresi ile Sürülme Topolojisi



Şekil 8. Bir Faza Ait IR2101S Bağlantı Şeması

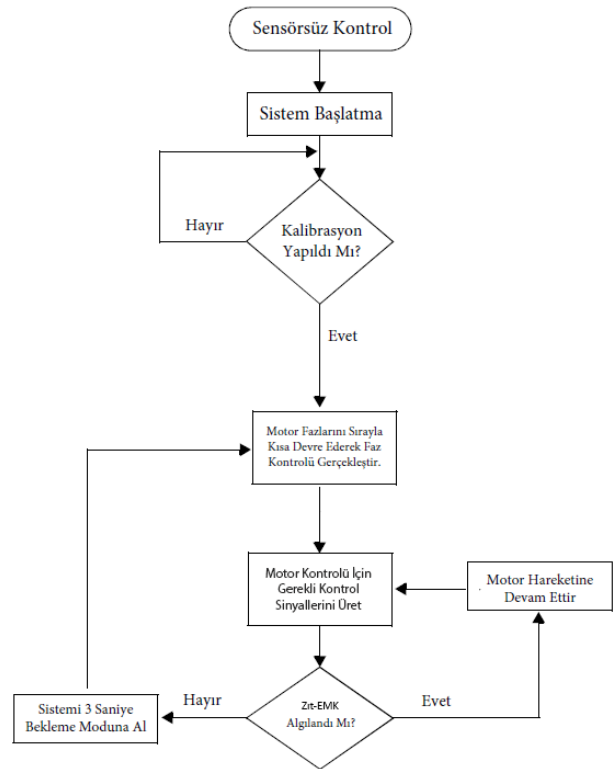
3. Sürücü Devresi Algoritması ve Üretimi

3.1 Kontrol Algoritması

BLDC motor sürücü devresini çalıştırabilmek için bir yazılıma ihtiyaç duyulmaktadır bu yazılımın akış şeması Şekil 9' de yer almaktadır. ESC' lerin kontrol algoritmaları diğer sistemlere göre karmaşık olabilmektedir. Bu yüzden kontrol işlemlerini gerçekleştirirken zorluklar

yaşanabilmektedir. Sistemimizde öncelikle kalibrasyon yapabilmek için kumanda üzerinden gaz Jostick' ini en yüksek seviyedeyken 2S-3S batarya bağlantımızı gerçekleştirip sistemin batarya bağlantısı yapılarak enerjilendirilir. Enerjilenen sistem kalibrasyon modunda açılarak EEPROM için kayıt moduna geçmektedir. Gerekli kayıt işlemini yapabilmek için kumanda üzerinden en yüksek seviyede olan gaz ayarını istenilen en düşük seviyeye çekerek kayıt işlemi gerçekleştirilir. Kayıt işlemi tamamlandıktan sonra yazılım algoritması bir sonraki adıma geçer.

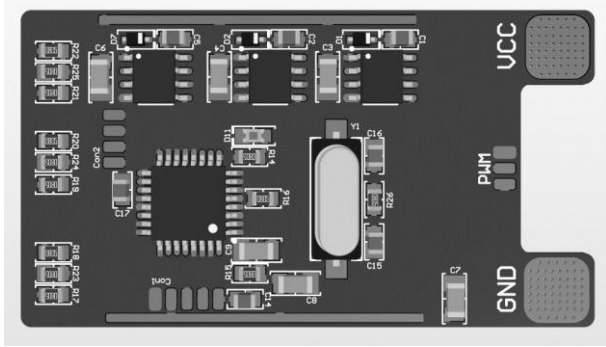
Farklı Duty seviyelerinde PWM sinyali A-B, B-C ve C-A fazlarına bir saniye süreyle eş zamanlı uygulanarak motor fazları kendi aralarında kısa devre edilir. Kısa devre olan fazlar, uygulanan Duty seviyesine bağlı olarak farklı tonlarda motor fazlarından ses oluşturur. Bu sistem fazlarda herhangi bir hata olup olmadığının kontrolünü gerçekleştirir. Bu işlem sırasında sistem Zıt-EMK den de gerilim dönüşünü okuyarak sistemin sağlığını doğrular. Test adımları olumlu tamamlandıktan sonra sistem belirlenen gaz ayarı aralıklarında motoru döndürmeye hazır hale gelmektedir. Herhangi bir test adımında sistem olumsuz bir durum tespit ederse kart üzerinde bulunan led 3 saniye aralıklarla yanarak sistemi 3 saniye bekleme moduna alır ve test adımlarını başa alır. Hata düzelene kadar sistem bu şekilde çalışmasına devam eder.



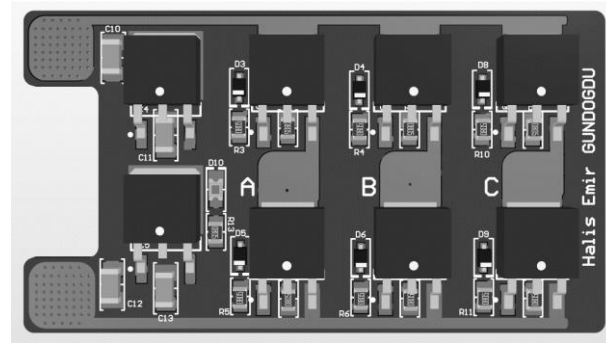
Şekil 9. Yazılım Algoritma Şeması

3.2 ESC Tasarımı ve Üretim Görünümü

Tasarımı ve üretimi gerçekleştirilen ESC devresinin görselleri Şekil 10 ve Şekil 11' de yer almaktadır. Tasarım aşamasında gerekli şematik ve PCB çizimleri Altium Designer PCB çizim programı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında ise Çin menşeli PCB üretim şirketleri tercih edilmiştir. Bir sonraki aşamada tasarlanarak üretilen devre kartının test işlemi aşamasına geçilmiştir. Test aşamasında güç devresinden başlanarak kademeli bir şekilde sürücü devre komponentleri lehilnenerek devreye entegre edilmiştir. Aynı zamanda bu aşamada kısa devre testleri gerçekleştirilerek dizgi süreci tamamlanmıştır ve mikrodenetleyicinin ve sürücü devresinin çalışacağı tasarım çıktısına ulaşılmıştır. Geliştirilen yazılım sürücü devresine yüklenerek sinyal çıktıları kontrol edilmiştir. Son aşamada motora ait bağlantılar gerçekleştirilerek gerçek zamanlı testler yapılmıştır. Böylelikle sistemin uzun süreli sorunsuz çalışmasına yönelik kontrol ve test işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 10. ESC Kartı Ön Yüzü

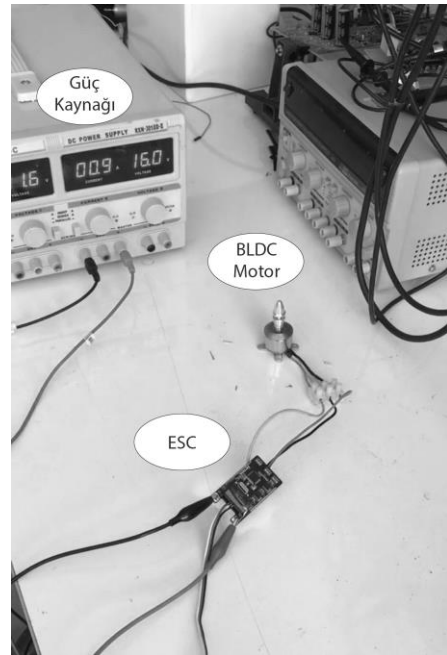


Şekil 11. ESC Kartı Arka Yüzü

3. Bulgular

3.1 ESC Kartının Denemesi

Tasarlanan ve üretimi gerçekleştirilen ESC kartının denemeleri 12 Volt ve 16 Volt olmak üzere iki farklı gerilim kademesinde gerçekleştirilmiştir. Verilerin kayıt altına alınırken güç kaynağı, takometre, termokupl ve kronometre kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 12' de yer almaktadır.



Şekil 12. Deney Düzeneği

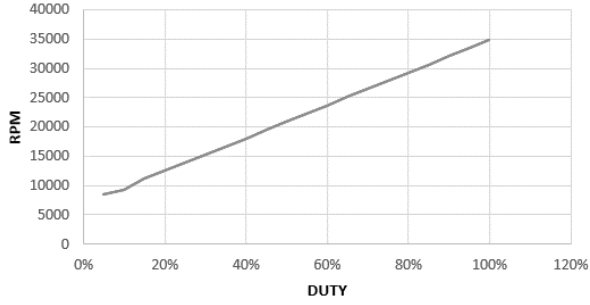
Çizelge 1. 12 Volt Besleme Voltajı İçin

Duty (%)	RPM (devir/dk)	Motor Sıcaklığı (°C)	Mosfet Sıcaklığı (°C)	Akım (A)	Besleme Voltajı (V)	Süre (dk)
5%	8440	25,45	25,77	0,92	12	5
10%	9350	26,32	26,00	1,01	13	5
15%	11268	26,95	26,06	1,10	14	5
20%	12465	27,41	26,21	1,20	15	5
25%	13879	28,16	26,35	1,29	16	5
30%	15278	28,81	26,49	1,38	17	5
35%	16678	29,46	26,63	1,48	18	5
40%	18077	30,11	26,77	1,57	19	5
45%	19476	30,76	26,90	1,66	20	5
50%	20876	31,42	27,04	1,75	21	5
55%	22275	32,07	27,18	1,85	22	5
60%	23674	32,72	27,32	1,94	23	5
65%	25073	33,37	27,45	2,03	24	5
70%	26473	34,02	27,59	2,12	25	5
75%	27872	34,67	27,73	2,22	26	5
80%	29271	35,32	27,86	2,31	27	5
85%	30671	35,97	28,00	2,40	28	5
90%	32070	36,62	28,14	2,50	29	5
95%	33469	37,27	28,28	2,59	30	5
100%	34869	37,93	28,41	2,68	31	5

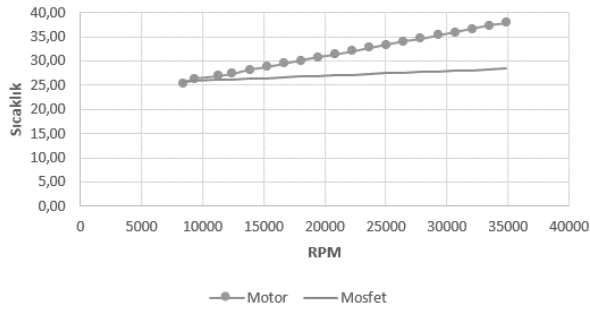
3.2 12 Volt Gerilim Altında Çalışırken ESC Kartından Alınan Veriler

Oluşturulan deney düzeneğinde sistem 12 Volt ile beslenerek çalışması gözlemlenmek istenmiştir. Duty oranı 5'er adımlarla %100'e kadar yükseltilmektedir. Her bir yükseltme adımında veriler ölçülmüş ve kayıt edilmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 1'de yer almaktadır. Motor her bir test aşaması için 5 dakika süre ile çalıştırılmış ve veriler bu süre sonunda alınmıştır. Motor çalışmaya devam ederken Duty oranı bir üst kademeye yükseltilmiş ve deneye devam edilmiştir.

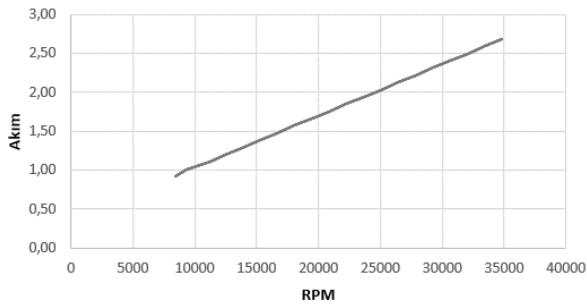
Çizelge 1'de ki görüldüğü gibi RPM, Sıcaklık ve Akım değerleri Duty oranına göre doğrusala yaklaşık şekilde yükselmektedir. Bu deneyde motor nominal gerilimde çalıştırılmış ve alınan veriler incelenmiştir. Bu veriler doğrultusunda bazı grafikler oluşturulmuştur. Şekil 13 'de DUTY-RPM grafiğinde görüldüğü gibi DUTY oranının artmasıyla birlikte motor RPM'ini de doğru orantılı olarak artmıştır. Şekil 14'de RPM-SICAKLIK grafiğinde ise yüksek RPM'lerde motor daha fazla akım çektiği için sıcaklık değeri de artmaktadır. Son olarak Şekil 15'de görüleceği gibi akımın artmasıyla RPM de artmaktadır.



Şekil 13. DUTY-RPM grafiği



Şekil 14. RPM-Sıcaklık grafiği



Şekil 15. RPM-AKIM Grafiği

3.3 16 Volt Gerilim Altında Çalışırken ESC Kartından Alınan Veriler

Oluşturulan deney düzeneğinde sistem 16 Volt ile beslenerek çalışması gözlemlenmek istenmiştir. Duty oranı 5'er adımlarla %100'e kadar yükseltilmektedir. Her bir yükseltme adımında veriler ölçülmüş ve kayıt edilmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 2'de yer almaktadır. Motor her bir test aşaması için 5 dakika süre ile çalıştırılmış ve veriler bu süre sonunda alınmıştır. Motor çalışmaya devam ederken Duty oranı bir üst kademeye yükseltilmiş ve deneye devam edilmiştir.

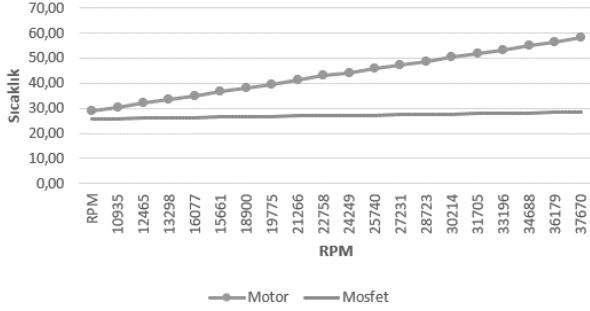
Çizelge 2. 16 Volt Besleme Voltajı İçin

Duty (%)	RPM (devir/dk)	Motor Sıcaklığı (°C)	Mosfet Sıcaklığı (°C)	Akım (A)	Besleme Voltajı (V)	Süre (dk)
5%	10935	29,05	25,77	0,74	16	5
10%	12465	30,57	25,92	0,82	16	5
15%	13298	32,10	26,06	0,96	16	5
20%	16077	33,62	26,21	1,12	16	5
25%	15661	35,15	26,35	1,26	16	5
30%	18900	36,67	26,50	1,38	16	5
35%	19775	38,19	26,65	1,52	16	5
40%	21266	39,72	26,79	1,65	16	5
45%	22758	41,24	26,94	1,78	16	5
50%	24249	43,00	27,30	1,85	16	5
55%	25740	44,20	27,14	2,03	16	5
60%	27231	45,74	27,30	2,16	16	5
65%	28723	47,28	27,46	2,29	16	5
70%	30214	48,82	27,62	2,42	16	5
75%	31705	50,36	27,78	2,55	16	5
80%	33196	51,90	27,94	2,68	16	5
85%	34688	53,44	28,10	2,81	16	5
90%	36179	54,98	28,26	2,94	16	5
95%	37670	56,52	28,42	3,07	16	5
100%	39161	58,06	28,58	3,20	16	5

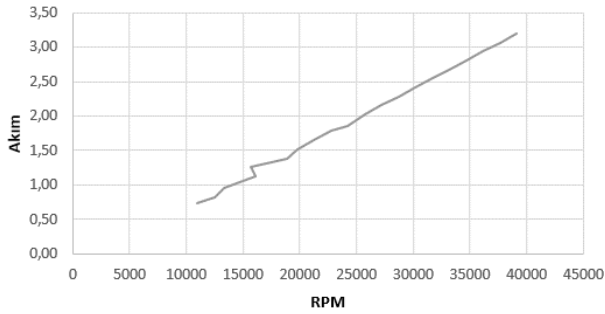
Çizelge 2'de yer alan verileri motor nominal çalışma geriliminin üstünde çalıştırılmaktadır. Çizelge incelendiğinde düşük Duty değerlerinde akımda ilk duruma göre azalmalar meydana gelse de RPM ve Sıcaklıkta artış gözlemlenmektedir. RPM yükseldikçe, motor içerisindeki bakır sargıların nominal çalışma gerilimi üzerinde çalışmaya devam etmesi motor sargılarının ısınmasına yol açmaktadır. Bu durum motor ısısının da yükselmesine neden olmaktadır. Artan Duty oranlarında akımda düzensizlikler yaşanmakta ve ilk deney durumuna göre kaynaktan daha yüksek akım çekildiği gözlemlenmiştir. Bu veriler doğrultusunda bazı grafikler oluşturulmuştur. Şekil 16 'de DUTY-RPM grafiğinde görüldüğü gibi DUTY oranının artmasıyla birlikte motor RPM'ini de orantısız olarak artmıştır. Şekil 17'da RPM-SICAKLIK grafiğinde ise yüksek RPM'lerde motor daha fazla akım çektiği için sıcaklık değeri nominal gerilimde çalışmaya göre daha fazla artış göstermektedir. Son olarak Şekil 18'de görüleceği gibi RPM'in artmasıyla nominal gerilimdeki çalışma akımına göre akımda daha fazla artış görülmüştür.



Şekil 16. DUTY-RPM Grafiği



Şekil 17. RPM-SICAKLIK Grafiği



Şekil 18. RPM-AKIM Grafiği

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, drone'larda kullanmak amacıyla verimi yüksek bir ESC kartı tasarlanmış ve başarılı bir şekilde üretilmiştir. Çalışmada tasarlanan sistem ve sistemin performansına ait bulgular sunulmuştur. Elde edilen bulgular incelendiğinde sistemin kendisinden beklendiği üzere drone'larda kullanımı için kararlı bir şekilde çalıştığı anlaşılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda ESC sistemleri ağırlıklı olarak simülasyon ortamında gerçekleştirilmiş olup gerçek zamanlı uygulamaların sayısının az olduğu görülmektedir.

(Al Mashhadany, 2022) simülasyon ortamında BLDC motorun hız kontrolüne yönelik PID tabanlı bir çalışma gerçekleştirmiştir. (Cabuk, 2021) çalışmasında zıt EMK tabanlı bir drone motoru kontrolüne yönelik simülasyon çalışması gerçekleştirmiştir. Çalışmasında 330W'lık güce sahip bir drone motorunun 14,6V gerilim seviyesinde kontrol etmiştir. (Prakosa,2019) çalışmalarında quad copter drone için motorun hızını ölçmeye yönelik bir uygulama gerçekleştirmiştir. Çalışmalarında hazır bir ESC kullanarak gerçek zamanlı oluşturdukları optik sensör tabanlı bir deney düzeneği ile hızını ölçmüşlerdir. (Dafang,

2011) bir araç yakıt pompasını BLDC motor ile çalıştırmak istemiş ve hazır ürün BLDC motor sürücü kullanarak sistemin kararlılığını analiz etmişlerdir. (Jadhav, 2022) ekibiyle birlikte bir BLDC motorun tasarımını simülasyon ortamında gerçekleştirerek sonuçlarını paylaşmışlardır. (Lu, 2010) ESC çalışmasının anahtarlama sinyallerini simülasyon ortamında analizlerini gerçekleştirerek literatüre katkı sağlamıştır.

Bu çalışmada drone sistemleri için bir ESC tasarımı ve üretimi gerçek zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Önerilen çalışmada literatürdeki çalışmalardan farklı olarak 4 katmanlı PCB tasarımı sayesinde daha küçük boyutlu bir devre kartı üretimi yapılmıştır. Devrede kullanılan güç topolojisi sayesinde piyasada satılan benzer özellikteki ESC'lere göre kadar gerilim ve akım değerlerini desteklemektedir. Devre kartının boyutunun küçük olması ile elektromanyetik hassasiyetinin düşük olması sağlanmış ve yüksek adetli üretimlerde düşük maliyetle üretilebilmesine yönelik önemli bir altyapı oluşturulmuştur.

5. Kaynaklar

- Al Mashhadany, Y. I. M., Abbas, A. K., Algburi, S. S., 2022. Modeling and analysis of brushless DC motor system based on intelligent controllers. *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **11(6)**, 2995-3003. <https://doi.org/10.11591/eei.v11i6.4365>
- Cabuk, A. S., 2021. Sensorless control of outer rotor brushless DC motor with back-EMF observer for drone. *Balkan Journal of Electrical and Computer Engineering*, **9(4)**, 379-385. <https://doi.org/10.17694/bajecce.958760>
- Dafang, W., Jiuyang, Z., Yi, J., & Guifan, Z., 2011, March. Design of BLDC Sensorless Control System for Vehicle Fuel Pump. *In 2011 Fourth International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation*, Shenzhen, Çin, 631-633. <https://doi.org/10.1109/ICICTA.2011.166>
- Dereli U., 2020. Fırçasız Doğru Akım Motoru (BLDC) ve Sürücüsü Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat, 87.
- Jadhav, S. S., Chaudhari, P., Kshirsagar, S., Ingale, A., Mhaske, S., Chatterjee, P., Kathale, S., 2022. Design And Simulation of BLDC Motor, *International Research Journal of Modernization in Engineering Technology and Science*, **4(5)**.
- Kaplan, A. A., 2021. Fırçasız Doğru Akım Motorlarının Algılayıcı Kontrolünde Komütasyon Bölgesinin En Büyük Olasılık Tahmini Yöntemi ile Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 92.
- Karakaş, E., 2016. Elektrikli Araçlar İçin Fırçasız Doğru Akım Motorlarının Sensörsüz Doğrudan Moment

Kontrolünün Güç Geri Kazanımlı Olarak Gerçekleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 91.

Lu, C. L., Zhang, G., Du, C. T., 2015. Design and implementation of low-power SRM control system. *IFAC-PapersOnLine*, **48(28)**, 269-272.

<https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.12.137>

Lu, M., & Li, Y., 2010. New design for sensorless bldc motor using half-bridge driver circuit. *In 2010 International Conference on E-Product E-Service and E-Entertainment*, Henan, Çin ,1-4.

<https://doi.org/10.1109/ICEEE.2010.5661498>

Mohammed, M. F., Ishak, D., 2009. Improved BLDC motor performance with digitally filtering back-EMF using dsPIC30F microcontroller. *In 2009 IEEE Student Conference on Research and Development (SCOREd)* Serdang, Malezya, 491-494.

<https://doi.org/10.1109/SCORED.2009.5442957>

Prakosa, J. A., Samokhvalov, D. V., Ponce, G. R., & Al-Mahturi, F. S., 2019. Speed control of brushless dc motor for quadcopter drone ground test. *In 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)*, Moskova, Rusya 644-648.

<https://doi.org/10.1109/EIConRus.2019.8656647>

Ulu. B., 2011. Fırçasız Doğru Akım Motor (BLDC) Hız Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84.

Yavuzarslan Ü., 2019. Fırçasız Doğru Akım Motorları İçin Sürücü Devre Tasarımı ve Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce, 130.

Zakeer, S. H. S., Kamble, S. S., 2019. The New Methodology to Control the Speed of e-Vehicles by using Brushless DC Motor. *In 2019 5th International Conference on Advanced Computing & Communication Systems (ICACCS)* Boston, Amerika 476-481.

<https://doi.org/10.1109/ICACCS.2019.8728371>

Mukherjee, A., Ray, S., Das, A., 2014. Development of microcontroller based speed control scheme of BLDC motor using proteus VSM software. *International Journal of Electronics and Electrical Engineering*, **2(1)**, 1-7.

<https://doi.org/10.12720/ijeee.2.1.1-7>

İnternet kaynakları

Mogensen, K. N., Motor-control considerations for electronic speed control in drones. <https://www.ti.com/lit/an/slyt692/slyt692.pdf?ts=1720566592827>, (2016)