



GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Gümüşhane University Journal of Science

GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ YAYINI

PUBLISHED BY GÜMÜŞHANE UNIVERSITY

ISSN 2146 - 538X

CILT/VOLUME: 14

SAYI/NUMBER : 4

YIL/YEAR : 2024

$$\text{Arf}(q) = \sum_{i=1}^n q^{(a_i)g(b_i)} \in \mathbb{Z}_2$$

$a_i, b_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n.$



EBSCO



TÜBİTAK

ULAKBİM
TRİZİN



Sahibi / Owner

Prof. Dr. Halil İbrahim ZEYBEK

Gümüşhane Üniversitesi Adına / *On the behalf of Gümüşhane University*

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü / Editor in Chief

Dr. Öğr. Üyesi Hasan Tahsin BOSTANCI

Baş Editörler / Executive Editors

Doç. Dr. Mehmet Ali GÜCER

Öğr. Gör. Salih TÜRK

Editörler / Editors

Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ	Doç. Dr. Osman KOMUT
Prof. Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU	Dr. Öğr. Üyesi Bülent AKAR
Prof. Dr. Enver AKARYALI	Dr. Öğr. Üyesi Lale CONA
Prof. Dr. Fatih DÖNER	Dr. Öğr. Üyesi M. Tuğçe TUNÇ ODABAŞ
Prof. Dr. Halil YOLCU	Dr. Öğr. Üyesi Recep ÇAKMAK
Prof. Dr. İbrahim TURAN	Dr. Öğr. Üyesi Samet TONYALI
Prof. Dr. Mehmet MERDAN	Dr. Öğr. Üyesi Şener ALİYAZICIOĞLU
Prof. Dr. Necati ÇELİK	Dr. Öğr. Üyesi Şeyda Merve KARATAŞ
Prof. Dr. Selçuk ALEMDAĞ	Dr. Öğr. Üyesi Yasin OĞUZ
Prof. Dr. Serkan ÖZTÜRK	Dr. İlker ERKAN
Doç. Dr. Fevzi TOPAL	Dr. Berna GENÇ
Doç. Dr. Nihan GÜNGÖR	Dr. Serdar KESKİN
Doç. Dr. Onur ARAZ	

Yayın Türü / Publication Type

Yaygın süreli ve hakemli/ *Common term and refereed*

Yayın Tarihi / Publication Date

15 / 12 / 2024



Yayın Danışma Kurulu / Editorial Advisory Board

Abdelhai ELAZZOZI-Sidi Mohamed Ben Abdellah U.
Abdon ATANGANA-Free State University
Abdullah KAYGUSUZ-Gümüşhane Üniversitesi
Abdulveli SİRAT-Gümüşhane Üniversitesi
Abdurrahman DOKUZ-Gümüşhane Üniversitesi
Abdurrahman LERMİ-N. Ömer Halisdemir Üni.
Abdallah RABABAH-Jordan Uni. Sci. and Tech.
Adem DOĞANGÜN-Uludağ Üniversitesi
Afşin Ahmet KAYA-Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Ahmet TUTUŞ-Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni.
Alaaddin VURAL-Ankara Üniversitesi
Ali Osman YILMAZ-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Ayberk KAYA- Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Ayhan TOZLUOĞLU-Düzce Üniversitesi
Bahri BAYRAM-Atatürk Üniversitesi
Bilge BAHAR-Gümüşhane Üniversitesi
Birgül KURAL-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Biol ŞAHİN- Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Cahit HELVACI-Dokuz Eylül Üniversitesi
Candan GÖKÇEOĞLU-Hacettepe Üniversitesi
Cem YÜCEL-Gümüşhane Üniversitesi
Cemal KÖSE-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Cemalettin BALTACI-Gümüşhane Üniversitesi
Charyar Ashyralyyev- Bahçeşehir Üniversitesi
Chokka RAVICHANDRAN-Bharathiar University
Coşkun GÜLSER-Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Çetin CÖMERT- Karadeniz Teknik Üniversitesi
Çiğdem SAYDAM EKER-Gümüşhane Üniversitesi
Eda Feyza AKYÜREK-Atatürk Üni.
Elif Çelenk KAYA-Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Emel ABDİOĞLU YAZAR-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Emine TANIR KAYIKÇI-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Emre AYDINÇAKIR-Gümüşhane Üniversitesi
Emre ÖZKOP-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Ertan GÖKALP-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Ferkan SİPAHİ-Gümüşhane Üniversitesi
Fetullah ARIK-Konya Teknik Üniversitesi
Fikri BULUT-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Gökhan APAYDIN- Karadeniz Teknik Üniversitesi
Günay ÇAKIR-Gümüşhane Üniversitesi
Hacı Alim BARAN-Batman Üniversitesi
Hakan KARSLI-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Halim MUTLU-Ankara Üniversitesi
Hasan BALTAŞ-Recep Tayyip Erdoğan Üni.
Hazan ALKAN AKINCI-Artvin Çoruh Üniversitesi
Hilal YILDIZ-Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üni.
Hüseyin DEMİR-Samsun Üniversitesi
Ilyas KHAN- Majmaah University
İbrahim ÇAVUŞOĞLU-Gümüşhane Üni.
İbrahim DÜZGÜN-Gümüşhane Üniversitesi
İlhan ÇELİK-Samsun Üniversitesi
İsmail Hakkı ALTAŞ-Karadeniz Teknik Üni.
İsmet SEZER-Gümüşhane Üniversitesi
Jose Francisco Gomez Aguilar-Cenidet
Kamil COŞKUNÇELEBİ-Karadeniz Teknik Üni

Keewook YI-Korea Basic Science Institute
Kemal ÇELİK-Gümüşhane Üniversitesi
Kemal KUVVET- Recep Tayyip Erdoğan Üni
Kolade M. OWOLABI-Federal Uni. of Technology
Levent GÜMÜŞEL-Karadeniz Teknik Üniversitesi
M. Burhan SADIKLAR-Karadeniz Teknik Üni.
Mehmet ARSLAN-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Mehmet BAŞOĞLU-Gümüşhane Üniversitesi
Mehmet Teyfik SEFEROĞLU-Gümüşhane Üniversitesi
Melih OKÇU-Atatürk Üniversitesi
Mualla YALÇINKAYA-Karadeniz Teknik Üni.
Muazzez ÇELİK KARAKAYA-Konya Teknik Üniversitesi
Muhammet M. KAHRAMAN-İstanbul Teknik Üni.
Murat EKİNCİ-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Murat KÜÇÜK-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Mustafa KUMRAL-İstanbul Teknik Üniversitesi
Mustafa Nuri URAL-Gümüşhane Üniversitesi
Müdahir ÖZGÜL-Atatürk Üniversitesi
Nafiz MADEN-Gümüşhane Üniversitesi
Necati KARAKAYA-Selçuk Üni.
Nurçin KÜÇÜK KENT-Gümüşhane Üni.
Oğuz GÜNGÖR-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Okay ÇİMEN-Munzur Üniversitesi
Osman ÜÇÜNCÜ-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Özcan YİĞİT-Çanakkale 18Mart Üniversitesi
Özlem ÇAVDAR-Gümüşhane Üniversitesi
Ramazan LİVAOĞLU-Uludağ Üniversitesi
Rizwan Ul HAQ-Bahria University
S. Beyza Ö. SARIKAYA-Gümüşhane Üniversitesi
Saffet ERDOĞAN-Harran Üniversitesi
Salim Serkan NAS-Gümüşhane Üniversitesi
Sefa YALVAÇ-Gümüşhane Üniversitesi
Selami KESLER-Pamukkale Üniversitesi
Selim KAYA-Gümüşhane Üniversitesi
Selim ŞEN-Gümüşhane Üniversitesi
Sultan ÖZTÜRK-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Sunil PROHİT- Rajasthan Technical University
Şükrü YETGİN-Gümüşhane Üniversitesi
Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU-Karadeniz Teknik Üni.
Tufan ÇAKIR-Gümüşhane Üniversitesi
Uğur ŞİMŞEK-Iğdır Üniversitesi
Vecihi AKSAKAL-Bayburt Üniversitesi
Yener EYÜBOĞLU-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Yener TOP-Gümüşhane Üniversitesi
Yong WANG- University of Manchester
Yusuf AŞIK-Gümüşhane Üniversitesi
Zafer ASLAN-Balıkesir Üniversitesi
Zafer ÇAKIR-Alaaddin Keykubat Üniversitesi
Zakia HAMMOUCH-Moulay Ismail University
Zehra ŞAHİN- Karadeniz Teknik Üni.
Zuhal OKCU-Atatürk Üniversitesi
Zülfü GÜROCAK-Fırat Üniversitesi

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Savaş TOPAL	Buldan Horstu boyunca ana drenaj bölünmesinin konumu ve göçünün tektonik aktivite ile ilişkisi (GB Türkiye) <i>Location and migration of the main drainage divide along the Buldan Horst in relation to tectonic activity (SW Türkiye)</i>	970
Fatih BULUT	Application and comparison of theoretical approaches to mechanical properties of bulk YBCO-358 ceramic superconductors <i>Yığın YBCO-358 seramiklerinin mekanik özelliklerine teorik yaklaşımların uygulanması ve karşılaştırılması</i>	980
Hakan ERSOY Murat KARAHAN M. Oğuz SÜNNETÇİ Arzu FIRAT ERSOY	Torul-Kürtün (Gümüşhane) karayolu şevlerinde kaya düşme potansiyelinin 3 boyutlu analizlerle araştırılması ve koruma yöntemlerinin değerlendirilmesi <i>Investigation of rockfall potential on Torul-Kürtün (Gümüşhane) highway slopes by 3D analyses and evaluation of slope protection methods</i>	992
Elvin KARIMOV	FEM ve LEM yöntemleri ile Ziğ (Azerbaycan, Bakü) heyelan sahasının incelenmesi <i>The investigation of the Ziğ (Baku, Azerbaijan) landslide area using FEM and LEM methods</i>	1004
Akanimo Ekpenyong Udofia Aniekam Essienubong Ikpe	Thermo-physical evaluation of hybrid-nanofluids zeotropic mixtures in a vapor compression refrigeration system <i>Buhar sıkıştırırmalı soğutma sistemindeki hibrit-nanoakışkan zeotropik karışımların termo-fiziksel değerlendirilmesi</i>	1021
Asuman UÇAR Sultan ÇELİK Suray PEHLİVANOĞLU	Schiff bazı içeren çinko(II) kompleksinin kolorektal kanser hücreleri üzerindeki antikanser aktivitesinin incelenmesi <i>Investigation of the anticancer activity of zinc(II) complex containing Schiff base on colorectal cancer cell</i>	1039
Nilay AKÇAY Ali İhsan KOBYA	Activity concentrations of ²²⁶Ra, ²³²Th, ¹³⁷Cs and ⁴⁰K in <i>Cystoseira barbata</i> samples harvested from the Eastern Black Sea coast of Türkiye <i>Türkiye'nin Doğu Karadeniz kıyılarından toplanan <i>Cystoseira barbata</i> numunelerindeki ²²⁶Ra, ²³²Th, ¹³⁷Cs ve ⁴⁰K aktivite konsantrasyonları</i>	1049
Fatih DURMUS Ferdî OZBİLGİN Serap KARAGOL	Active contour-based tooth segmentation in radiographs using fuzzy logic and CNN <i>Bulanık mantık ve CNN kullanarak radyograflarda aktif kontur tabanlı diş bölütleme</i>	1058
Merdin DANIŞMAZ	Atık biyokütle yakıtlarının aşağı akışlı reaktörde sentez gazı üretiminde kullanımının hesaplamalı akışkanlar dinamiğiyle incelenmesi <i>A computational fluid dynamics investigation of the utilization of waste biomass fuels for syngas production in a downdraft reactor</i>	1074
Fatih ALİBEYOĞLU Hüseyin MEBDİ Ertuğrul ALLAHVERDİ	Metakarpal eklem içi baş kırıklarında kilitli plak, iki çapraz K-teli ve iki yöntemin kombine şeklinde uygulanmasının sonlu elemanlar yöntemi ile incelenmesi <i>Finite element analysis of locked plate, two crossed K-wires, and combined application of both methods in intra-articular metacarpal head fractures</i>	1088
Suat ÖZTÜRK	Sentez gazı-metan karışımlarının ön karışimsız türbülanslı yanmasının azot oksit emisyonlarına etkisi üzerine sayısal bir çalışma <i>A numerical study on the effect of non-premixed turbulent combustion of synthesis gas-methane mixtures to nitrogen oxide emissions</i>	1098
Hasan EKER Mehmet Fatih ÖZLÜK	Madenlerde iş sağlığı ve güvenliği alanında baret denetimi için yeni bir tasarım <i>A new design for helmet detection in occupational health and safety in mines</i>	1110
Murat EROĞLU	Investigation of the performance of the elastomer-based soft robotic gripper produced by the bubble casting technique <i>Kabarcık döküm tekniği ile üretilen elastomer esaslı yumuşak robotik tutucunun performansının incelenmesi</i>	1120

Yusuf Burak BOZKURT	Determination of biodegradation performance for fabricated by MEW chitosan/PCL composite stents with in vitro tests <i>MEW ile üretilmiş kitosan/PCL kompozit stentlerin in vitro testlerle biyobozunma performansının tespiti</i>	1128
Kerim KOÇAK	Field, mineralogical and petrographic features of the micro-vesiculated mafic enclaves in the Miocene lava around Sağlık and Yatağan area, western Konya/Türkiye <i>Konya'nın (Türkiye) batısında, Sağlık ve Yatağan bölgesinde Miyosen lavları içindeki gazboşlukları içeren mafik anklavların saha, mineralojik ve petrografik özellikleri</i>	1138
Ahmet Oral SARIOĞLU Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI	Sübstitüe salisiliden Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu <i>Synthesis and characterization of Schiff base metal complexes from substituted salicylidene</i>	1149
Ömer Faruk NASİP	Derin öğrenme tabanlı yaklaşımlarla akciğer röntgen görüntüleri üzerinden COVID-19 ve bakteri kaynaklı zatürrenin otomatik teşhisi <i>Automatic diagnosis of COVID-19 and bacterial pneumonia from lung x-ray images with deep learning-based approaches</i>	1161
Sina ATABEY Şeref ORUÇ	Highway application control enhanced by algorithm-based new interface software <i>Algoritma tabanlı yeni arayüz yazılımı ile karayolu uygulaması kontrolünün artırılması</i>	1177
Dilruba TABAY SÜMBÜL	Ağrı yöresi geven ballarının kimyasal kalitesi: prolin miktarı ve şeker profili üzerine bir çalışma <i>Chemical quality of geven honey from Ağrı region: a study on proline content and sugar profile</i>	1195
Elif ULUTAŞ Münir TAŞDEMİR Ömer Faruk KORKMAZ Nurefşan KUVVET Muhammed Cuma DURAN	Polipropilen/montmorillonit kompozit köpüğünün fiziksel, termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi <i>Investigation of physical, thermal, and morphological properties of polypropylene/montmorillonite composite foam</i>	1207
Betül DOLAPCI Caner ÖZCAN Emrah ÖZKAYNAK	Hiperspektral görüntülerin graf tabanlı boyut indirgenerek sınıflandırılmasında parçacık sürü optimizasyonu yaklaşımı <i>Particle swarm optimization approach for graph-based dimensionality reduction classification of hyperspectral images</i>	1219
Kerim KOÇAK	Field, mineralogical and petrographic features of the Miocene lava around Sağlık and Yatağan area, western Konya/Türkiye <i>Konya'nın (Türkiye) batısında Sağlık ve Yatağan bölgesindeki Miyosen lavlarının saha, mineralojik ve petrografik özellikleri.</i>	1235
Buket TOPTAŞ Sara ALTUN GÜVEN	Guava fruit classification system design with convolutional neural networks <i>Evrişimsel sinir ağları ile guava meyvesi sınıflandırma sistemi tasarımı</i>	1247
Salih GENEL	Xanthium Strumarium L. bitkisinin Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörleri varlığında hidrotermal yöntemle sıvılaştırılması <i>Hydrothermal liquefaction of Xanthium Strumarium L. in the presence of Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂ catalysts</i>	1259
Ayşenur YEŞİLYURT	Enhancing sound transmission loss of polyurethane foams using waste soda glass filler <i>Atık soda cam dolgusu kullanılarak poliüretan köpüklerin ses iletim kaybının artırılması</i>	1274
<u>Derleme Makalesi / Review Article</u>		
İrem PALABIYIK Esen ÖZDOĞAN	Örümcek ipeği lifleri <i>Spider silk fibers</i>	1287
Melek Hanım BEŞER Kerim AYDINER	Tekrarlı yüklerin kayaların deformasyon özelliklerine etkisi <i>The effect of the cyclic loading on deformation properties of the rocks</i>	1304

Buldan Horstu boyunca ana drenaj bölünmesinin konumu ve göçünün tektonik aktivite ile ilişkisi (GB Türkiye)

Location and migration of the main drainage divide along the Buldan Horst in relation to tectonic activity (SW Türkiye)

Savaş TOPAL* 

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 20160, Denizli

• Geliş tarihi / Received: 16.04.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 19.08.2024

Öz

Drenaj bölünmesi, tektonik aktiviteye tepki olarak göç eden, bir yükseltinin her iki yamacındaki komşu drenaj alanlarını ayıran dinamik bir özelliktir. İki komşu havza arasındaki asimetric yükselme, bölünmenin daha yavaş bir yükselme alanından daha hızlı bir yükselme alanına doğru göç etmesine neden olur. Bölünme göçü, drenaj alanı, sediman kaynağı ve nehir akışı dışarısında değişikliklere yol açacağından, yeryüzü şekli gelişimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu için son zamanlarda popüler bir konu haline gelmiştir. Çalışma alanı olan Buldan Horstu, normal faylarla sınırlı bir yükselme alanıdır. Horstun KD'sunu Buldan Fayı, GB'sını ise Buharkent Segmenti'ni oluşturan normal faylar sınırlamaktadır. Buharkent Segmenti, Büyük Menderes Grabeni'nin (BMG) doğu ucunda yer alan ve en genç graben dolgularını kesen Holosen faylarından oluşmaktadır. Bu çalışmada Buldan Horstu ana drenaj bölünmesinin mevcut ve gelecekteki hareketini belirlemek amacıyla normalleştirilmiş diklik indeksi (ksn), Gilbert metrikleri ve Chi integrali (χ) kullanılmıştır. Gilbert metrikleri ile ilgili hesaplamalarda, ana drenaj bölünmesi 3 segment (D1, D2 ve D3) olarak taban yüksekliği 300 m alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler D1 ve D2 segmentinin güneye göç edeceğini ve dolayısıyla Buldan Horstu'nun güneyini sınırlayan Buharkent segmentinin bu göçte birincil etken olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak Buldan Horstu'nun güneye göç etmesi bu alandaki fayların deprem açısından gelecekte daha çok risk taşıdığını göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Buldan Horstu, Chi integrali (χ), Drenaj Bölünmesi, Gilbert metrikleri, Normalleştirilmiş diklik indeksi (ksn)

Abstract

Drainage divide is a dynamic feature that separates adjacent drainage areas on both slopes of an uplift, migrating in response to tectonic activity. Asymmetric uplift between two neighboring basins causes the divide to migrate from an area of slower uplift to an area of faster uplift. Divide migration has recently become a popular topic as it has a significant impact on landform development, as it will lead to changes in drainage area, sediment source and river flow discharge. The Buldan Horst, the study area, is an uplift area bounded by normal faults. The horst is bounded to the NE by the Buldan Fault and to the SW by the normal faults forming the Buharkent segment. The Buharkent Segment consists of Holocene faults located at the eastern end of the Büyük Menderes Graben (BMG) and cutting the youngest graben fills. In this study, normalized steepness index (ksn), Gilbert metrics and Chi integral (χ) were used to determine the current and future movement of the main drainage divide of the Buldan Horst. In the calculations related to Gilbert metrics, the main drainage divide was calculated as 3 segments (D1, D2 and D3) with a base height of 300 m. The obtained data reveal that the D1 and D2 segments will migrate to the south and therefore the the Buharkent segment bounding the south of Buldan Horst are the primary factor in this migration. As a result, the southward migration of the Buldan Horst indicates that the faults in this area have a higher risk of earthquakes in the future.

Keywords: Buldan Horst, Chi integral (χ), Drainage divide, Gilbert metrics, Normalized steepness index (ksn)

*Savaş TOPAL; savastopal@gmail.com

1. Giriş

1. Introduction

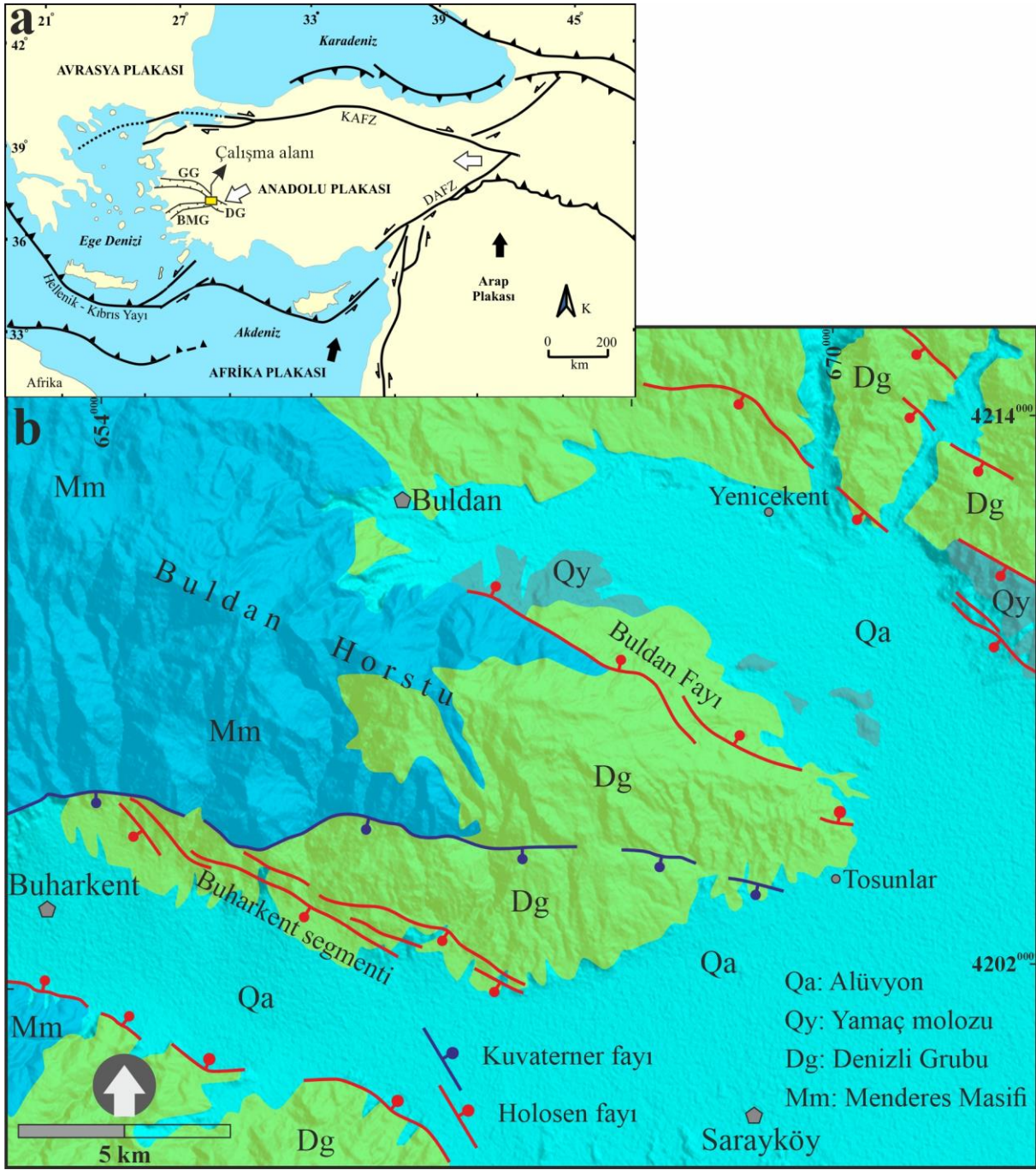
Komşu drenaj havzalarını birbirinden ayıran drenaj bölünmelerinin (ayrımlarının) dinamikleri tektonik, litoloji ve iklim koşulları gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir (Gilbert, 1987; Bonnet, 2009; Willet vd., 2014). Yeryüzü şekli gelişimini önemli ölçüde etkileyen bölünme göçü, drenaj ağları ve yeryüzü şekli değişiklikleri ile bağlantılı olarak giderek daha fazla önem kazanmaya başlamıştır. Kısa zaman ölçeklerinde, bölünme göçünün yönü, bölünme boyunca erozyon oranlarındaki farklılıklar tarafından belirlenir (Willet vd., 2014). Bununla birlikte, mekansal olarak asimetrik yükselme (Goren vd., 2014; Zhou vd., 2022), kaya aşınabilirliğindeki değişimler (Buscher vd., 2017; Zondervan vd., 2020) ve tektoniğe bağlı kabuksal yatay uzama gibi diğer faktörler de bölünme göçünü etkileyebilir (Goren vd., 2014; Forte vd., 2015). Bölünme hareketliliğinin jeomorfik sistemlerde dinamik bir özellik olarak kabul edilmesi, bölgesel jeomorfik evrim üzerindeki etkilerini anlamaya yönelik araştırmaların artmasına neden olmuştur. Bölünme göçü bölgesel drenaj alanlarının sediman taşınımını ve akarsu gücünü değiştirir. Bu değişiklik, erozyon süreçlerini, popülasyondaki genetik yapıları, tektonik, erozyon ve ekoloji arasındaki dengeyi etkiler (He vd., 2024). Topoğrafya evriminin uzun zamandır araştırılmış olmasına rağmen, drenaj bölünmesi oranlarını belirlemek, hatta belirli bir peyzajın sabit veya dengesiz bir durumda olup olmadığını belirlemek oldukça zor olmuştur. Sayısal yükseklik modeli (DEM) teknikleri, büyük mekansal topografik değişikliklerin ölçülmesini olanak sağlamış ve drenaj bölünmelerinin dengesizliğini belirlemek için, akarsu gücü kesişme modeline dayalı olarak geliştirilen χ -metriği (Willet vd., 2014) ve Gilbert'in 'eşit olmayan eğimler yasası' temelinde geliştirilen Gilbert metrikleri gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir (Whipple vd., 2017; Forte ve Whipple, 2018). Normalleştirilmiş diklik indeksi (ksn), Chi integrali (χ) ve Gilbert metrikleri gibi çeşitli nicel jeomorfik teknikler ile göç yönü belirlenebilirken, göç oranlarını elde etmek bir zorluk olmaya devam etmektedir. Hem alüvyal hem de flüvyal alanları dikkate almak veya χ oranlarını kullanmak gibi yeni yöntemler umut vaat etmektedir, ancak göç hızı hesaplamalarında belirsizlikler ortaya çıkmaktadır. Bu yöntemleri iyileştirmek ve çeşitli mekansal ve zamansal ölçeklerde drenaj bölünme dinamikleri hakkındaki anlayışımızı geliştirmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Bu kapsamda, bu çalışmada ilk kez ksn, Gilbert metrikleri ve χ kullanılarak Gediz, Büyük Menderes ve Denizli grabenlerinin kesişim noktasında yer alan Buldan Horstu boyunca ana drenaj bölünmesinin güncel konumu ve göç yönünü araştırılmıştır. Elde edilen verilerle, ana drenaj bölünmesinin göç edebileceği yönler ve bu göçü sağlayacak kuvvetler hakkında yorumlar yapılarak, bölgenin gelecekteki tektonik aktivitesi değerlendirilmiştir.

2. Çalışma alanının jeolojisi

2. Geology of the study area

Denizli Havzası'nın KB'sında yer alan çalışma alanı, Gediz ve Büyük Menderes grabenlerinin kesişim noktasındadır (Şekil 1a). GB'da Buharkent segmenti ve KD'da Buldan Fayı ile sınırlanmış olan bu yükselim, Buldan Horstu adıyla anılmaktadır (Yılmaz vd., 2000) (Şekil 1b). Çalışma alanında yüzeyleyen kayalar yaşlıdan gence doğru şöyledir; Temel Kayalar (Menderes Masifi (Mm)): Altta Menderes masifi metamorfiklerine ait, üste doğru düşük dereceli metamorfizma gösteren, Likya Napları'na ait Mesozoyik yaşlı kireçtaşları yer alır (Yılmaz, 2017). Buldan Horstu boyunca gözlenen bu metamorfik kayalar Toroslar'dan İzmir- Ankara Kenet Kuşağı'na kadar yayılım gösteren Menderes Masifi'nin bir kesimini temsil etmektedir. Genç kayalar (Denizli Grubu (Dg)): Alt Miyosen'den Pliyosen'e kadar uzanan zaman aralığında çökelen bu kayalar "Denizli Grubu" olarak adlandırılmıştır (Şimşek, 1984; Topal, 2003). Denizli Grubu aşağıdaki kayalardan oluşmaktadır. Bozcu (2010) tarafından Alt-Orta Miyosen yaşı verilen ve 500 m'den daha fazla kalınlığa sahip, kırmızı konglomeralarla başlayarak üste doğru ince kırıntılara dereceli olarak geçen kayalardan oluşur. Marn-kiltaşı ve kireçtaşı ardalanmasından oluşan ve altındaki kayaları yüksek açılı bir uyumsuzlukla örten Üst Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı, düşük enerji ortamında çökelmiş gölsel bir istif yer almaktadır (Taner, 2001; Alçiçek, 2010). Kuvaterner yaşlı kayalar (Qa; Qy): Kuvaterner yaşlı ve en genç kayalarını temsil eder. Genellikle düz alanlarda alüvyonlar, fay önlerinde yelpazeler ve vadilerde akarsu çökelleri olarak çökelmişlerdir (Hakyemez vd., 1999).

Buldan Horstu'nun KD'sunu Buldan Fayı sınırlar. Buldan Fayı KB-GD gidişli ve KD'ya eğimli bir normal faydır. Türkiye Diri Fay Haritası'nda Holosen fayı olarak gösterilen aktif bir faydır. Horstun GB'sını sınırlayan faylar Buharkent segmenti olarak adlandırılmıştır. Kuvaterner ve Holosen faylarını içeren bir zon olarak gelişen bu faylar, GB'ya eğimli yüksek açılı normal faylardır (Şekil 1b). Buharkent Segmenti BMG içerisindeki en genç çökellerin oluşumlarını denetleyerek güncel havza sınırını oluşturur (Sümer vd., 2020).



Şekil 1. a) Çalışma alanının yeri (GG: Gediz Grabeni, BMG: Büyük Menderes Grabeni, DG: Denizli Grabeni, KAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu, DAFZ: Doğu Anadolu Fay Zonu), b) Buldan Horstu'nun jeolojik özellikleri (Konak ve Şenel, 2002'den değiştirilerek alınmıştır).

Figure 1. a) Location of the study area (GG: Gediz Graben, BMG: Büyük Menderes Graben, DG: Denizli Graben, KAFZ: North Anatolian Fault Zone, DAFZ: East Anatolian Fault Zone), b) Geological characteristics of Buldan Horst (Modified from Konak and Şenel, 2002).

Bu fay zonu birbirine paralel ve basamaklı bir geometriye sahip olup BMG'nin en doğu bölümünü oluşturur. Horstun her iki tarafını sınırlayan fayların geçmiş aktiviteleri hakkında detaylı çalışmalar yapılmamış olduğundan fayların paleosismolojik verilerine yer verilememiştir.

3. Materyal ve metot

3.1. Material and method

Jeomorfolojik analizler sayısal yükseklik modeli (SYM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buldan Horstu için kullanılan veriler, NASA tarafından sağlanan 12.5 m çözünürlüğe sahip SYM

(<https://www.earthdata.nasa.gov>) ve MTA tarafından sağlanan 1:500.000 Türkiye Jeoloji Haritası'dır (Konak ve Şenel, 2002). Analizde, Buldan Horstu ana bölünmesi boyunca her iki taraf arasında net bir karşılaştırma yapabilmek için 3 bölüme ayrılmıştır. Bu bölümler, ana bölünmenin her iki tarafındaki drenaj alanlarının karşılıkları şeklinde ayrılmış ve her bir bölüm bundan böyle D1, D2 ve D3 olarak kullanılacaktır (Şekil 2).

3.1. Normalleştirilmiş diklik indeksi (ksn)

3.1. Normalized steepness index (ksn)

Ana kayadan elde edilen nehir profilleri, bir bölgenin ana kaya litolojisi, tektonik özellikleri ve iklim geçmişi hakkında bilgilerin elde edilmesine yardımcı olur (Kirby ve Whipple, 2001; Kirby ve Whipple, 2012). Ana kaya profillerinin analizi genellikle, erozyon oranlarının kanal eğiminin ve diğer katkıda bulunan drenaj alanlarının bir güç yasası fonksiyonu olarak modellenebileceğini belirten Akarsu Gücü Aşındırma Modeli'ne dayanmaktadır. Akarsu gücü erozyon modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Whipple ve Tucker, 1999):

$$\frac{dz}{dt} = U - KA^m S^n \quad (1)$$

burada, "U" ana kaya yükselme hızı, "A" havza alanı ve "S" kanal eğimidir; "K" kaya aşındırılabilirliğine, yağışa ve kanal geometrisine bağlı bir sabittir; "z" kanaldaki bir noktanın yüksekliği; "t" zaman; "m" ve "n" ampirik sabitlerdir. "U" ve "K" uzayda ve zamanda sabitse, Denklem 1'in kararlı durum çözümü şu şekilde ifade edilebilir (Perron ve Royden, 2013):

$$z(x) = z_b + \left(\frac{U}{KA_0^m} \right)^{\frac{1}{n}} \chi \quad (2)$$

Burada "z_b", nehir tabanı seviyesinde x= x_b' noktasındaki yüksekliği temsil etmektedir. Kanal ağındaki konumun integral bir fonksiyonu olan χ miktarı şu şekilde ifade edilebilir:

$$\chi = \int_{x_b}^x \left(\frac{A_0}{A(x')} \right)^{\frac{m}{n}} dx' \quad (3)$$

Denklem 2, bağımlı değişken z'nin dikey eksen ve integral miktarı χ 'nin yatay eksen olarak hareket ettiği bir doğru şeklindedir (her zaman χ -plot olarak adlandırılır (Perron ve Royden, 2013)). Bu nedenle, χ -plot genellikle bölgesel göreceli ana kaya yükselme oranını çıkarmak için kullanılır (Gallen ve Wegmann, 2017; Wang vd., 2017). Ayrıca, bir ana bölünme boyunca χ farkı, bölünmenin varsayılan hareketini göstermek için de kullanılabilir; bölünme, denge için daha büyük χ yönüne doğru göç eder (Willett vd., 2014; Willett vd., 2018). Bu çalışmada, Buldan Horstu için elde edilen ksn değerleri, önceki çalışmalarda önerildiği gibi 0,45 referans içbükeyliği kullanılarak hesaplanmıştır (Kirby ve Whipple, 2012; Wobus vd., 2006).

3.2. Gilbert metrikleri ve χ

3.2. Gilbert metrics and χ

Yukarıda belirtildiği gibi, χ 'nin ana bölünme göç yönünü yorumlamak için mükemmel bir ölçüt olduğu öne sürülmüştür (Willett vd., 2014). Bununla birlikte, bir bölünme boyunca χ -anomalilerinin yorumlanması tipik olarak doğal sistemde yerine getirilmesi zor olan tek tip ana kaya yükselmesi, kaya gücü ve benzer iklim koşullarını varsayar (Whipple vd., 2017). Bu nedenle, χ -anomalileri pratik uygulamalarda yanlış göç yönünü gösterebilir (Forte ve Whipple, 2018; Whipple vd., 2017). Bu sorunu ele almak için, ilk olarak Gilbert (1877) ve daha sonra Whipple vd. (2017) tarafından önerilen Gilbert metrikleri geliştirilmiştir. Önceki çalışmalar, nehir tepe yüksekliği, eğim gradyanı, yerel rölyef (Gilbert metrikleri ile temsil edilir) ve bölünme boyunca χ farklılıklarının, pratik uygulamalarda bölünmenin mevcut ve/veya potansiyel göç yönünü göstermek için organik olarak birleştirilebileceğini öne sürmüştür (Forte ve Whipple, 2018; Whipple vd., 2017). Bu nedenle, bu çalışmada Buldan Horstu bölünmesinin mevcut durumunu araştırmak için hem Gilbert metrikleri hem de χ kullanılmıştır.

3.3. Bölünme hareketliliğinin tahmini

3.3. Estimation of divide mobility

Bölünme hareketliliğinin değerlendirilmesi, χ parametreleri ve Gilbert metriklerinin sonuçları birbiriyle uyumlu olduğunda daha doğru sonuç verir. Gilbert metrikleri ve χ kombinasyonu son zamanlarda giderek daha

fazla kullanılmaktadır (Forte ve Whipple, 2018; Su vd., 2020; Li vd., 2021; Sakashita ve Endo, 2023). Gilbert metrikleri ve χ sonuçları arasında çelişki olması durumunda, Gilbert metriklerinin güncel bölünme hareketliliğini, χ 'in ise uzun zaman ölçeğindeki bölünme göçünü gösterdiği şeklinde yorumlamak mümkündür. Gilbert metrikleri kullanılarak standartlaştırılmış delta grafikleri çizilmiştir (Forte ve Whipple, 2018). Grafikte $\Delta\chi$, her kanal için bölünme boyunca χ farkından elde edilir. Standartlaştırılmış delta grafiği, bölünmenin göç etme eğiliminde olduğu tarafı göstermek için indislerin ortalaması ve standart sapması dikkate alınarak çizilir. Rölyef diğer üç indis arasında en güvenilir olanıdır, bu çalışmada, rölyef ve yükseklik veya eğimden en az biri aynı yönü gösteriyorsa, bölünmenin belirli bir yöne doğru göç ediyor olduğunu gösterir. Bu yorum, diğer parametreler (eğim veya yükseklik) ters yönü göstermedikçe güvenli bir şekilde kullanılabilir (Forte ve Whipple, 2018).

4. Analiz sonuçları

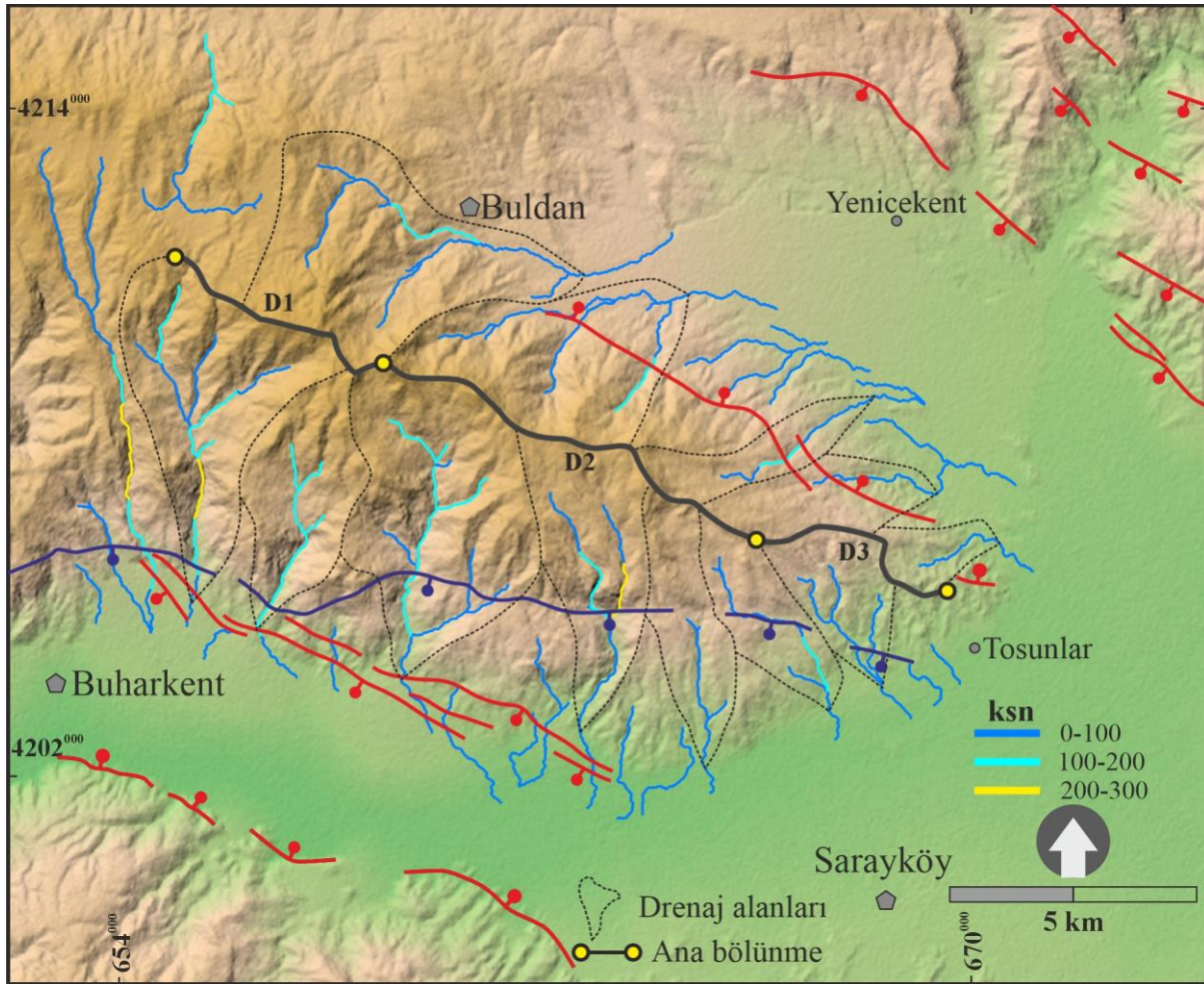
4. Analysis results

ksn, Gilbert metrikleri ve χ indisleri için elde edilen veriler ve sonuçları bu bölümde başlıklar halinde değerlendirilecektir.

4.1. Normalleştirilmiş diklik indeksi (ksn)

4.1. Normalized steepness index (ksn)

Çalışma alanından elde edilen ksn dağılımı Şekil 2'de gösterilmiştir. ksn değerleri 0-300 arasında değişmekte olup, özellikle Buldan Hostu'nun GB yamacında ksn değerlerinin daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Bu alandaki değerlerin daha yüksek olması, buradaki drenaj alanlarının daha derin kazıldığını ve dolayısıyla da GB yamacındaki yükselmenin daha hızlı gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir.

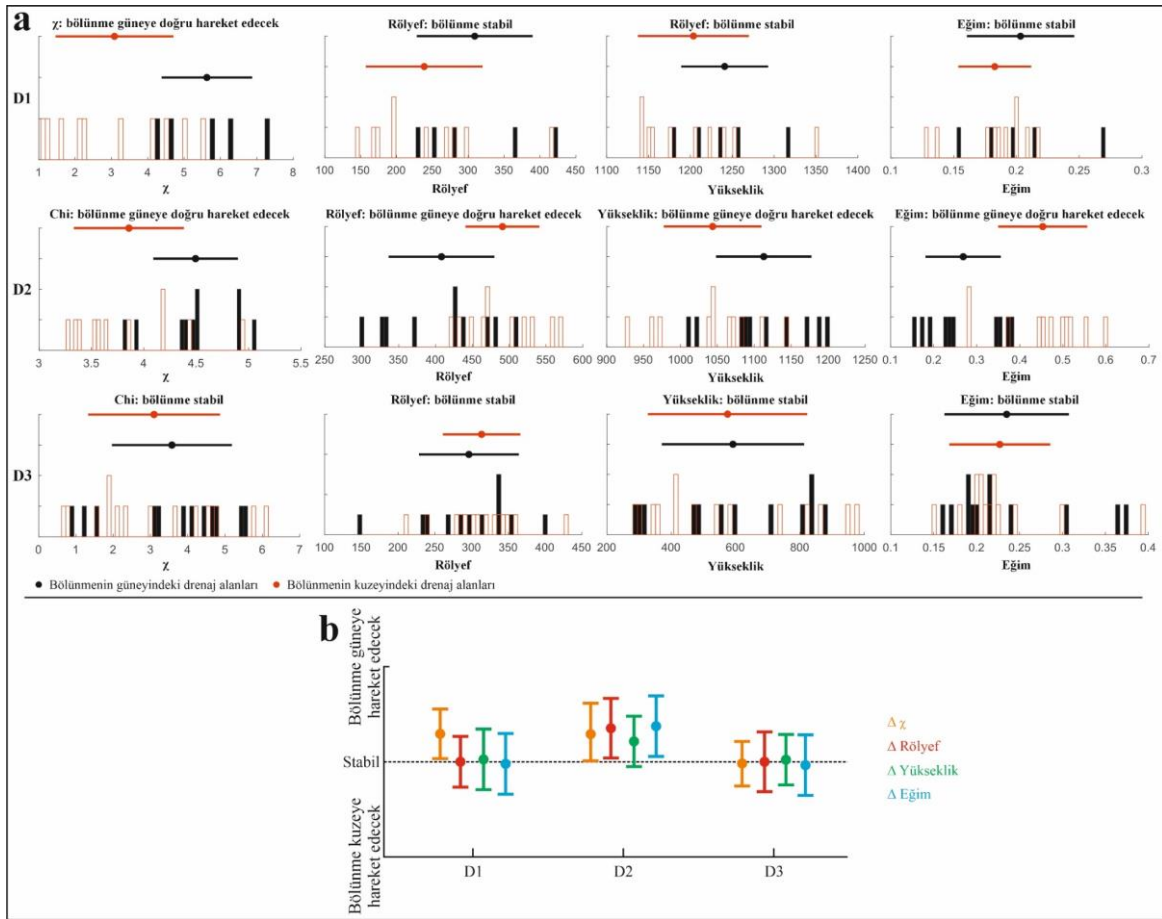


Şekil 2. Çalışma alanında elde edilen ksn değerlerinin 12,5 m çözünürlükteki SYM üzerindeki dağılımı.
Figure 2. Distribution of ksn values obtained in the study area on DEM with 12.5 m resolution.

4.2. Gilbert metrikleri ve χ

4.2. Gilbert metrics and χ

Buldan Horstu boyunca hesaplanan Gilbert metrikleri ve χ değerlerinin değişimleri hem histogram hem de delta grafikleri ile Şekil 3'te gösterilmiştir. Drenaj bölünmesinin hareketini belirlemek için ana bölünme D1, D2 ve D3 segmentlerine ayrılarak incelenmiştir. Bu segmentler belirlenirken, drenaj alanlarının sınırları ve yükseklik ve rölyef dikkat alınmıştır. D1 segmenti boyunca hesaplanan Gilbert metrikleri, bu segmentin mevcut durumunun stabil olduğunu göstermektedir. Ancak χ değerleri ise D1 segmentinin zamanla güneye doğru göç edeceğine işaret etmektedir. D2 segmenti, yani ana bölünmenin orta kesimlerinde durum daha farklıdır. Bu segmentte hem Gilbert metrikleri hem de χ değerleri ana bölünmenin güneye hareket edeceğini göstermektedir (Şekil 3). Gilbert metrikleri ana bölünmenin mevcut durumunu gösterdiğinden, D2 segmenti mevcut durumda güneye hareket halindedir. χ değerleri bölünmenin gelecekteki durumunu gösterdiğinden, mevcut durumda güneye hareket eden ana bölünmenin, χ verilerine göre gelecekte de güneye hareketine devam edeceğine işaret etmektedir (Şekil 3). D3 segmentinin sınırladığı drenaj bölünmesinde ise hem Gilbert metrikleri hem de χ değerleri bu segmentin mevcut durumda stabil olduğunu ve zamanla yer değiştirme durumunun olmadığını göstermektedir (Şekil 3).



Şekil 3. a) Buldan Horstu'nun drenaj bölünmesi göçünün hareket durumunu ortaya koymak için DivideTools (Forte ve Whipple, 2018) ve TopoToolbox (Schwanghart ve Scherler, 2014) programları kullanılarak elde edilen Gilbert metrikleri ve χ değerleri için oluşturulan histogram grafikleri, b) delta grafikleri. Kırmızı dikdörtgenli histogramlar kuzey yamacındaki drenaj havzalarını, siyah dolgulu histogramlar ise güney yamaçtaki drenaj havzalarını temsil etmektedir. Gilbert metriklerine ilişkin tüm hesaplamalar 300 m'lik bir taban seviyesi belirlenerek yapılmıştır.

Figure 3. a) Histograms for Gilbert metrics and χ values obtained using DivideTools (Forte and Whipple, 2018) and TopoToolbox (Schwanghart and Scherler, 2014) to reveal the movement of the drainage divide migration of the Buldan Horst, b) delta plots. Histograms with red rectangles represent drainage basins on the north slope and histograms with black fill represent drainage basins on the south slope. All calculations for the Gilbert metrics were performed at a base level of 300 m.

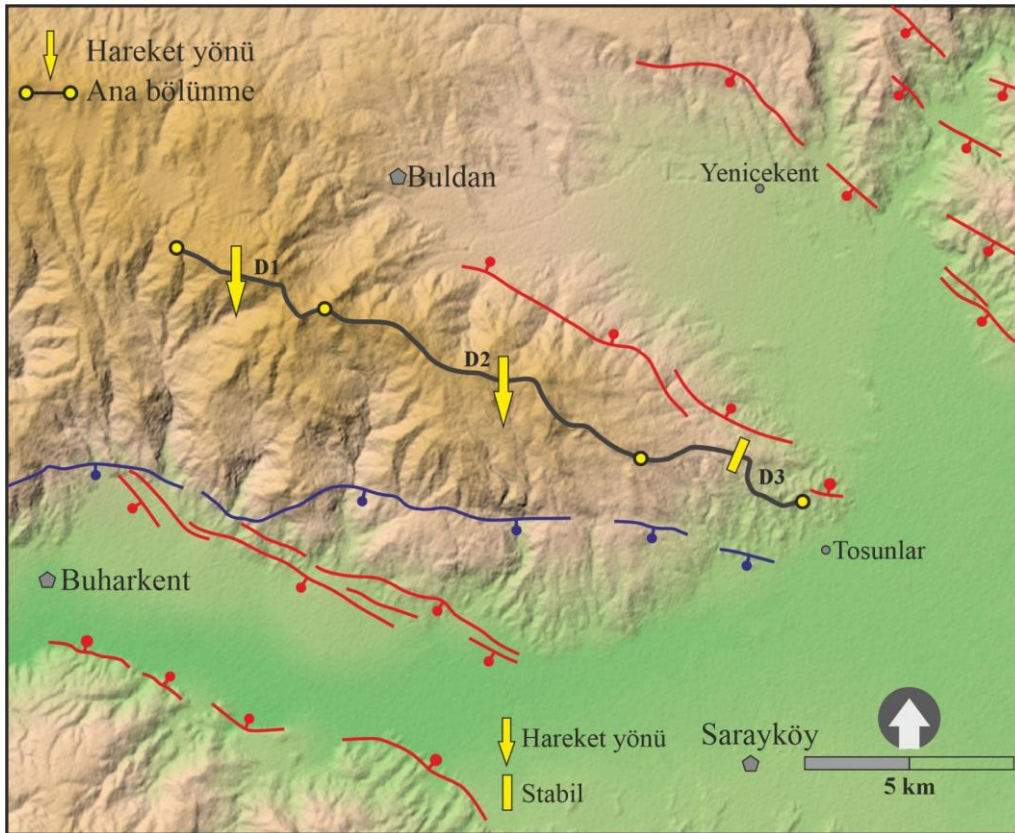
4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Bölünme göçü, bölünmenin her iki tarafındaki erozyon ve yükselme oranları arasındaki fark belirgin bir miktara ulaştığında hareket etmeye başlar. Jeolojik yapıların, iklimin ve litolojilerin bir fonksiyonu olarak, kaya yükselmesi ve erozyon oranlarındaki değişimler dikkate alındığında, bölünme çizgisi daha büyük farka sahip olan tarafa doğru göç eder (Willett vd., 2014; Whipple vd., 2017). χ havzının gelecekteki durumuyla ilgili verileri gösterebilirken, Gilbert metrikleri bölünmenin mevcut durumuyla ilgili verileri gösterme eğilimindedir (Forte ve Whipple, 2018). Drenaj alanındaki değişiklikler χ ve ksn verilerinde bozulmalara neden olabilir (Willett vd., 2014). Drenaj alanı arttıkça χ artarken, ksn artan alanla birlikte azalır (Whipple vd., 2017). Bölünme daha düşük eğim ve rölyef değerlerine sahip tarafa doğru göç etme eğilimindedir (Zeng ve Tan, 2023). χ anomalilerinin kayaç özellikleri, kayaç yükselme hızı veya iklimde mekânsal değişkenliğin olduğu yerlerde bölünmenin durumunu doğru bir şekilde göstermesi beklenmezken, ksn bölünme göçünün yönünü tahmin edebilir (Zeng ve Tan, 2023) ve drenaj bölünmesi ksn'nin daha yüksek değerlere sahip olduğu tarafa doğru göç etme eğilimindedir (Whipple vd., 2017). Bu çalışmada elde edilen ksn verileri, bölünmenin özellikle GB tarafında daha yüksek değerlere sahiptir (Şekil 2). Dolayısıyla bu veriler, bölünme göçünün çoğunlukla güneye hareket ettiğini gösteren Gilbert metrikleri verileriyle birbirini desteklemektedir.

Ana bölünmenin hareketini belirlemek için ayrılan segmentlerdeki (D1, D2 ve D3) iklim, yağış ve benzer kaya litolojisine sahip olması bu alanda Gilbert metrikleri, χ ve ksn hesaplamalarını birbirleriyle karşılaştırmak için olarak sağlamaktadır.

Çalışmanın yapıldığı alan her iki tarafından normal faylarla sınırlı bir horst yapısıdır. Bu horstun oluşmasını normal fayların oluşturduğu yükselme sağlamaktadır. Dolayısıyla bu bölgede meydana gelebilecek yükselmeler de drenaj bölünmesinin göçünü etkileyen en önemli parametredir. Bölünmenin hangi yöne hareket edeceği fayların hareketine bağlıdır. Elde edilen veriler, özellikle D1 ve D2 segmentlerinin güneye hareket ettiğini ya da edeceğini göstermektedir (Şekil 3 ve 4).



Şekil 4. Elde edilen verilerden Buldan Horstu ana drenaj bölünmesinin D1 ve D2 segmentlerinin güneye göç edeceğini gösteren harita.

Figure 4. Map showing that segments D1 and D2 of the main drainage divide of the Buldan Horst will migrate to the south.

Bu nedenden dolayı güneye göçü sağlayacak etkinin güney yamacı sınırlayan Buharkent segmenti üzerindeki harekete bağlamak olasıdır. Buharkent segmentini oluşturan faylar, Büyük Menderes Grabeni'nin en doğu kısmında yer alan normal faylardır. Buldan Horstu ve yakın çevresi, Hañçer (2013) tarafından yapılan çalışmada sismik boşluk olarak belirtilmiştir. Aynı çalışmada deprem riski açısından riskli olarak gösterilen Buldan Horstu'nun, Gediz Grabeni veya Büyük Menderes Grabeni tarafındaki risk yeteri kadar açıklanmamış olup bu çalışma ile bölgedeki fayların aktif tektoniği ve deprem riski de değerlendirilmiş olmaktadır. Buldan Horstu'nun ana drenaj bölünmesinin güneye göç edecek şekilde elde edilen sonuçlar, horstun güneyinde yer alan Buharkent segmentini oluşturan fayların gelecekte daha fazla kayma hızına ve daha fazla yükselmeye katkı sağlayacağına işaret etmektedir. Sonuç olarak Buharkent segmentini oluşturan faylar gelecekte, ana bölünmenin kuzey tarafındaki Buldan Fayı'na göre daha önce hareket edecek ve göçün güneye hareketini sağlayacaktır. Dolayısıyla Buldan Horstu'nun güneyindeki faylar gelecekte deprem açısından daha yüksek risk taşımaktadır. Bu alanda yapılacak paleosismolojik çalışmalar bölgedeki deprem riskinin belirlenmesine olanak sağlayacak, fayların geçmiş ve gelecekteki hareketlerine dair yorumlar daha net bir şekilde yapılabilecektir. Ayrıca drenaj bölünmesi göçü çalışmalarının yaygınlaşması, fayların gelecekteki hareketlerinin belirlenmesi ve paleosismolojik çalışmalar için yer seçimlerinde yardımcı olması açısından önem kazanmaktadır.

Yazar katkısı

Makalenin tamamı başlıca yazar tarafından yazılmıştır.

Etik beyanı

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

- Alçiçek, H. (2010). Stratigraphic correlation of the Neogene basins in southwestern Anatolia: regional palaeogeographical, palaeoclimatic, and tectonic implications. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 291, 297–318. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.03.002>
- Bonnet, S. (2009). Shrinking and splitting of drainage basins in orogenic landscapes from the migration of the main drainage divide. *Nat. Geosci.* 2, 766–771. <https://doi.org/10.1038/ngeo666>
- Buscher, J.T., Ascione, A., & Valente, E. (2017). Decoding the role of tectonics, incision and lithology on drainage divide migration in the Mt. Alpi region, southern Apennines, Italy. *Geomorphology*, 276, 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.10.003>
- Forte, A.M.; Whipple, K.X.; Cowgill, E. Drainage network reveals patterns and history of active deformation in the eastern Greater Caucasus. *Geosphere* 2015, 11, 1343–1364.
- Forte, A. M., & Whipple, K. X. (2018). Criteria and tools for determining drainage divide stability. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 493, 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.026>
- Gallen, S.F., & Wegmann, K.W. (2017). River profile response to normal fault growth and linkage: An example from the Hellenic forearc of south-central Crete, Greece. *Earth Surf. Dyn.*, 5, 161–186. <https://doi.org/10.5194/esurf-5-161-2017>
- Gilbert, G. K. (1877). *Geology of the Henry mountains*. Government Printing Office. Washington, DC, USA.
- Goren, L., Willett, S.D., Herman, F., & Braun, J. (2014). Coupled numerical-analytical approach to landscape evolution modeling. *Earth Surf. Process. Landf.* 39, 522–545. <https://doi.org/10.1002/esp.3514>
- Hakyemez, H. Y., Erkal, T., & Gökteş, F. (1999). Late Quaternary evolution of the Gediz and Büyük Menderes grabens, western Anatolia, Turkey. *Quaternary Science Reviews* 18(4–5), 549–554. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(98\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(98)00096-1)

- Hançer, M., (2013). Study of the structural evolution of the Babadağ-Honaz and Pamukkale fault zones and the related earthquake risk potential of the Buldan region in SW Anatolia, east of the Mediterranean. *J. Earth Sci.* 24, 397–409. <https://doi.org/10.1007/s12583-013-0333-2>
- He, C., Braun, J., Tang, H., Yuan, X., Acevedo-Trejos, E., Ott, R. F., & Stucky de Quay, G. (2024). Drainage divide migration and implications for climate and biodiversity. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1-16. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00511-z>
- Konak, N., & Şenel, M., 2002. 1/500.000 ölçekli Denizli Paftası, MTA Genel Müdürlüğü Ankara.
- Kirby, E., & Whipple, K. (2001). Quantifying differential rock-uplift rates via stream profile analysis. *Geology*, 29, 415–418. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029%3C0415:QDRURV%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029%3C0415:QDRURV%3E2.0.CO;2)
- Kirby, E., & Whipple, K.X. (2012). Expression of active tectonics in erosional landscapes. *J. Struct. Geol.* 44, 54–75. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2012.07.009>
- Li, Z., Wang, X., Yu, Y., Zhang, H., Su, Q., Miao, X., & Lu, H. (2021). The impacts of base level and lithology on fluvial geomorphic evolution at the tectonically active Laohu and Hasi Mountains, northeastern Tibetan Plateau. *Sci. China Earth Sci.*, 51, 994–1008. <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9743-1>
- Perron, J.T., & Royden, L. (2013). An integral approach to bedrock river profile analysis. *Earth Surf. Process. Landf.*, 38, 570–576. <https://doi.org/10.1002/esp.3302>
- Sakashita, A., & Endo, N. (2023) Mobility and location of drainage divides affected by tilting uplift in Sado Island, Japan. *Remote Sens.*, 15, 729. <https://doi.org/10.3390/rs15030729>
- Schwanghart, W., & Scherler, D. (2014). TopoToolbox 2–MATLAB-based software for topographic analysis and modeling in Earth surface sciences. *Earth Surface Dynamics*, 2(1), 1-7. <https://doi.org/10.5194/esurf-2-1-2014>
- Su, Q., Wang, X., Lu, H., & Xie, H. (2020). Dynamic divide migration as a response to asymmetric uplift: An example from the Zhongtiao Shan, North China. *Remote Sensing*, 12(24), 4188. <https://doi.org/10.3390/rs12244188>
- Sümer, Ö., Sözbilir, H., Uzel, B., (2020). Büyük Menderes Grabeni'nin Rolling Hinge (Yuvarlanan Reze) Modelinde Supra-Detachment (Sıyrıma Üstü) Havzadan Rift Havzasına Evrimi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 63, 241-276.
- Şimşek, Ş. (1984). Denizli-Sarayköy-Buldan alanının jeolojisi ve jeotermal enerji kaynakları. *İstanbul Üniversitesi Yer Bilimleri Dergisi* 3(1–2), 145- 62.
- Taner, G. (2001). Denizli Bölgesi Neojeni'ne ait katların stratigrafik konumlarında yeni düzenleme. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildirisi*, 54-79.
- Topal, S. (2003). *Denizli neojen istifinin stratigrafisi ve tektonik özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Wang, Y., Zhang, H., Zheng, D., Yu, J.; Pang, J., & Ma, Y. (2017). Coupling slope–area analysis, integral approach and statistic tests to steady-state bedrock river profile analysis. *Earth Surf. Dyn.*, 5, 145–160. <https://doi.org/10.5194/esurf-5-145-2017>
- Whipple, K. X., Forte, A. M., DiBiase, R. A., Gasparini, N. M., & Ouimet, W. B. (2017). Timescales of landscape response to divide migration and drainage capture: Implications for the role of divide mobility in landscape evolution. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 122 (1), 248-273. <https://doi.org/10.1002/2016JF003973>
- Whipple, K.X., & Tucker, G.E. (1999). Dynamics of the stream–power river incision model: Implications for height limits of mountain ranges, landscape response timescales, and research needs. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 104, 17661–17674. <https://doi.org/10.1029/1999JB900120>
- Willett, S.D., McCoy, S.W., & Beeson, H.W. (2018). Transience of the North American High Plains landscape and its impact on surface water. *Nature*, 561, 528–532. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0532-1>
- Willett, S.D., McCoy, S.W., Perron, J.T., Goren, L., & Chen, C.Y. (2014). Dynamic reorganization of river basins. *Science*, 343, 1248765. <https://doi.org/10.1126/science.1248765>

- Wobus, C., Whipple, K.X., Kirby, E., Snyder, N., Johnson, J., Spyropolou, K., Crosby, B., & Sheehan, D. (2006). Tectonics from topography: Procedures, promise, and pitfalls. *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.*, 398, 55–74. [https://doi.org/10.1130/2006.2398\(04\)](https://doi.org/10.1130/2006.2398(04))
- Yılmaz, Y. (2017). Morphotectonic development of Anatolia and the surrounding regions. Çemen, İ., Yılmaz, Y. (Ed.). *Active Global Seismology; Neotectonics and Earthquake Potential of the Eastern Mediterranean Region. Geophysical Monograph 225*, American Geophysical Union, Wiley, New York, 11-91. <https://doi.org/10.1002/9781118944998.ch2>
- Yılmaz, Y., Genç, Ş. C., Gürer, Ö. F., Bozcu, M., Yılmaz, K., Karacık, Z., Altunkaynak, Ş., & Elmas, A. (2000). When did the Western Anatolian Grabens begin to develop? Bozkurt, E., Winchester, J. A., Piper, J. D. A. (Ed.). *Tectonics and Magmatism in Turkey and the Surrounding Area. Geological Society of London Special Publications 173*, 353-384. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2000.173.01.17>
- Zeng, X., & Tan, X. (2023). Drainage divide migration in response to strike-slip faulting: An example from northern Longmen Shan, eastern Tibet. *Tectonophysics*, 848, 229720. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2023.229720>
- Zhou, C., Tan, X., Liu, Y., & Shi, F. (2022). A cross-divide contrast index (C) for assessing controls on the main drainage divide stability of a mountain belt. *Geomorphology*, 398, 108071. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2023.229720>
- Zondervan, J. R., Stokes, M., Boulton, S. J., Telfer, M. W., & Mather, A. E. (2020). Rock strength and structural controls on fluvial erodibility: Implications for drainage divide mobility in a collisional mountain belt. *Earth and Planetary Science Letters*, 538, 116221. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116221>

Application and comparison of theoretical approaches to mechanical properties of bulk YBCO-358 ceramic superconductors

Yığın YBCO-358 seramiklerinin mekanik özelliklerine teorik yaklaşımların uygulanması ve karşılaştırılması

Fatih BULUT* 

Scientific and Technological Research Applications and Research Center, Sinop University, Sinop, Turkey

• Received: 31.03.2024

• Accepted: 19.08.2024

Abstract

Co nanopowder substituted YBCO-358 ($Y_3Ba_5Cu_{8-x}Co_xO_{18-\delta}$) bulk ceramics were prepared with weight ratios of $x=0, 0.05, 0.10$ and 0.15 using the SSR (Solid State Reaction) method in tube furnace at oxygen (O_2) atmosphere. The impact of partially replacing Cu with Co impurities on the load-independent (or true) microhardness parameters of YBCO-358 have been examined using five theoretical models: Meyer's law (ML), Hays-Kendall (HK), elastic/plastic deformation (EPD), proportional sample resistance (PSR) and the last is indentation-induced cracking (IIC). These models were applied to results that obtained by experimental microhardness tests conducted at various loads. Vicker's Microhardness analysis shown that each samples has reverse indentation size effect (RISE). The results showed that partial Co nanoparticle doping affected the mechanical behavior/properties of produced YBCO-358 ceramics due to an enhance in crystal structural defects. Additionally, the degradation of the crystal structure led to a reduce in the typical RISE behavior of YBCO-358 superconducting ceramics. It has found that the IIC model was the best fit as it was the only one that produced results close to the saturation point, while the other models did not.

Keywords: Microhardness modelling, Solid state reaction method, Vicker's, YBCO

Öz

Co nanotoz katkılı YBCO-358 ($Y_3Ba_5Cu_{8-x}Co_xO_{18-\delta}$) yığın seramikleri katı hal reaksiyon (SSR) yöntemi kullanılarak, tüp fırın içerisinde oksijen (O_2) atmosferinde $x=0, 0.05, 0.10$ ve 0.15 yüzde ağırlık oranlarıyla hazırlanmıştır. Cu'nun Co safsızlıklarıyla kısmen yer değiştirmesinin YBCO-358'in yükten bağımsız (veya gerçek) mikrosertlik parametreleri üzerindeki etkisi beş teorik model kullanılarak incelenmiştir: Meyer yasası (ML), Hays-Kendall (HK), elastik/plastik deformasyon (EPD), orantısız numune direnci (PSR) ve sonuncusu girinti kaynaklı çatlamadır (IIC). Bu modeller, çeşitli yüklerde yapılan deneysel mikrosertlik testlerinden elde edilen sonuçlara uygulanmıştır. Vicker'in Mikrosertlik analizi, her numunenin ters girinti boyutu etkisine (RISE) sahip olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, kısmi Co nanoparçacık katkısının, kristal kusurlardaki artış nedeniyle, üretilen YBCO-358 seramiklerinin mekanik davranışını/özelliklerini etkilediğini göstermiştir. Ek olarak kristal yapının bozulması, YBCO-358 süper iletken seramiklerin tipik RISE davranışında bir azalmaya yol açmıştır. IIC modelinin doyum noktasına yakın sonuçlar üreten tek model olması nedeniyle en iyi uyum sağladığı, diğer modellerin ise uyumsuz olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Katı hal reaksiyon yöntemi, Mikrosertlik modelleme, Vicker's, YBCO

*Fatih BULUT; fatihbulut@sinop.edu.tr

1. Introduction

The discovery of high-temperature superconductors (HTSC) has opened new possibilities for practical applications due to its high critical current density (J_c) under high magnetic fields, allowing it to trap magnetic fields and having well pinning properties. Since the time that high-temperature superconductors have discovered, many efforts have been made to improve its superconducting properties such as superconducting transition temperature (T_c), critical current density (J_c), and upper critical magnetic field (Sahoo, Mohapatra, et al., 2019; Yao & Ma, 2021). High Temperature Superconducting (HTS) materials are not single elements, but composite materials that can be formed as a result of mixing more than one element in specific proportions and exposure to special conditions (pressure, high temperature, etc.) (Sahoo, Routray, et al., 2019). Since 1986, researchers have been investigating high-temperature superconductivity in an effort to discover new superconducting materials with a higher T_c . The materials in question, referred to as ceramics, exhibit insulator properties at room temperature due to the minimal interaction between the electrons and the solid lattice structure. Despite being insulators at room temperature, ceramics exhibit a different behavior when cooled below their critical temperature. At this point, the electrons unite and move in harmony with the vibrating lattice, leading to a balance between them. High-temperature superconductors are known for their wide penetration depth, short coherence length, weak charge density, and strong anisotropic properties. These properties make them highly sought after for miscellaneous applications (Saritekin et al., 2014).

Superconducting compounds are characterized by their weak flexibility and high brittleness, which negatively impacts their mechanical properties and limits their use in useful applications. To utilize high-temperature superconductors in industrial applications effectively, it is essential to evaluate not only their superconductivity behaviors like critical current, critical magnetic field, density and critical temperature, but also their mechanical characteristics like stiffness, fracture toughness, and hardness. In order to make superconducting materials more practical, researchers have focused on improving their mechanical properties. An effective way to evaluate these properties is through the use of non-destructive techniques like the Vickers microhardness test, which can be easily applied without damaging the material. Hardness is a mechanical property that is closely linked to the structure and composition of the solid, and can be measured using standard materials such as hardened steel, tungsten carbide, or diamond (Kölemen et al., 2006; Saritekin & Üzümcü, 2022). The advancement of the mechanical characteristics of materials that have superconductivity has become a crucial area of study in this field. The mechanical properties of ceramics superconductors such as hardness, elastic modulus and yield strength are vital for their use in industrial applications, such as the manufacturing of superconducting wires (Asikuzun & Ozturk, 2018; Imran et al., 2020; Koralay et al., 2013; Mohammed et al., 2011). Although the replacement of cobalt with copper does not affect the system structurally, it is envisaged that the materials produced in terms of hardness can be adapted to cables and similar technologies.

In this study, the $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Co_xO_{18-\delta}$ system ($x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.15$) was manufactured via the SSR method, and the mechanical properties of the produced samples were characterized by one of the most common methods which is Vickers microhardness tests. This study explores the effect of substituting a portion of Cu inclusions with Co inclusions in YBCO-358 ceramics on the true microhardness parameters using both experimental and theoretical methods. The research utilizes five theoretical models based on Vickers microhardness tests performed at different applied loads: minimum and maximum loads chosen as 0.245 N and 2.940 N respectively. The analysis of the dopant mechanism and its relationship to material science and engineering principles may provide insights into potential areas of growth and development for the YBCO-358 superconducting matrix.

2. Experimental process

Solid-state reaction has been selected as a production method. Producing samples in right stoichiometries is one of the important parts on superconducting production and so, Y_2O_3 (%99.99 Yttrium (III) oxide), $BaCO_3$ (%99.95 Barium carbonate), CuO (%99.9995 Copper (II) oxide) and Co nanopowder (%99.5 325 mesh-Cobalt powder) powders weighed in calculated amounts. Doping of Co nanopowder is calculated between 0 - 0.15. Obtained mixed powder have been grinded in an agate minimum 1 hour. To prepare the ceramic superconductors, the obtained powders which are mixed and grinded were calcined in the crucible that chosen as alumina to avoid impurities in an air atmosphere at $850^\circ C$ for 24 hours. To remove residuals process applied three times respectively, with the powders being ground again after each calcination. The powders were pressed carefully via hydraulic press to create bulk samples with 13mm-2mm diameter and thickness

respectively. By pressing the calcined powders, bulk samples obtained. The obtained bulk samples were heated in a tube furnace for 24 hours in an air atmosphere at 930°C. After calcinating, the samples were cooled down to 500°C in a controlled way with a rate of 10 °C/min and sintering process applied in an oxygen atmosphere for 5 hours. After cooling process, the samples were left to reach room temperature. YBCO-358 samples that produced in the study were named 0-Co, 5-Co, 10-Co, and 15-Co according to applied doping amounts (0.00, 0.05, 0.10, and 0.15).

This study determined the mechanical properties of the Co nanoparticle doped and undoped samples by performing Vickers microhardness measurements via Shimadzu HMV-2 tester. The tests were done on the samples at different indentation loads, that range from 0.245 N to 2.940 N. Superconducting properties of the samples have been determined via cryogenic system and four probe method.

3. Results and discussions

The results of the resistance vs time measurements which proves the superconducting properties of produced samples are given in Figure 1. All samples have superconducting behavior, but the critical temperature values are decreased by increasing of doping ratios. This behavior is expected because of doping element is adding more electron to the system. T_C^{onset} and T_C^{offset} are the critical transition temperature values, at which superconductivity starts to happen and the sample reaches fully superconductivity. Table 1 lists the samples' critical transition temperature values, and superconducting temperature transition width (ΔT_C).

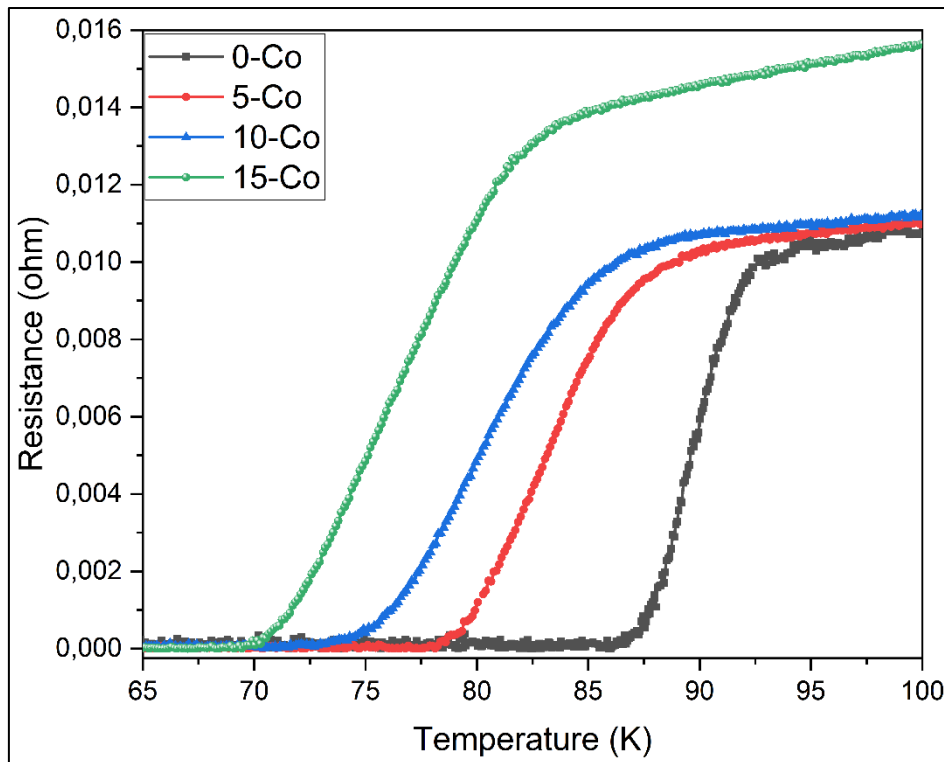


Figure 1. Resistance vs Temperature measurements of produced samples.

Co nanoparticle doped samples subjected to the Vickers microhardness test. The effect of partial substitution of Cu containment with Co impurities on the mechanical behaviors and performance of materials that have YBCO-358 matrix will be examined as a function of substitution level and the indentation test loads (0.245, 0.490, 0.980, 1.960 and 2.940 N, respectively) applied to the Co nanoparticle doped samples. The impact of the Cu-site Co partial substitution on the HV (Vickers microhardness) parameters will be described. The microhardness results of the samples produced will be examined and their characteristic behavior, like Reverse Indentation Size Effect (RISE) or Indentation Size Effect (ISE), will be determined.

Table 1. The critical transition temperature, and superconducting transition width values of the samples.

Samples	T_C^{onset}	T_C^{offset}	ΔT_C
0-Co	92.5	86.2	6.3
5-Co	88.2	78.2	10
10-Co	85.6	72.8	12.8
15-Co	83.5	69.8	13.7

Microhardness test is a method that measures the microhardness and determine the mechanical/micromechanical properties of the samples. It involves measuring the diagonal lengths of an indentation trace which left by a special indenter tip that has pyramidal shape under different loads to determine the Vickers microhardness values. The Vickers microhardness (Hv) parameters at variety of test loads can calculate using the following equation:

$$F = 1854.4 \frac{F}{d_{ort}^2} \quad (1)$$

in this equation, Hv is the Vickers microhardness value, the average of the diagonal length is represented by d_{ort} , and F represents the load that applied on the materials surface (Zalaoglu et al., 2020). The HV values of the Co doped and undoped YBCO-358 samples produced is graphically visualized in Figure 2, and it was found that the doping of Co nanopowder to the YBCO-358 matrix rapidly diminishes the mechanical properties and microhardness. The microhardness values of produced samples decrease as the Co nanopowder doping ratio increases, with the greatest reduction occurring at doping ratio of 15%. The change in microhardness values can be clearly seen via Figure 2 and the values from Table 2. For minimum test load (0.245N) while the 0-Co sample has 4.441 GPa, 15-Co sample has 3.445 GPa, but 10-Co sample has the minimum microhardness value (2.119 GPa). As the Co nanoparticle doping ratio increases, the plateau region of the samples was found to decrease. The calculation of the elastic modulus (E) brittleness index (KIC) and yield strength (Y) of the samples have been achieved by the related formulas at ref Asikuzun et al., 2019.

Table 2. Hv, E, K_{IC}, and Y values of the samples produced.

	F (N)	H _v (GPa)	E (GPa)	Y (GPa)	K _{IC} (Pa/m ^{1/2}) x10 ³
0-Co	0.245	4.441	363.964	1.48	-457.136
	0.49	5.4	442.618	1.8	-504.116
	0.98	6.8	557.318	2.267	-565.676
	1.96	7.763	636.256	2.588	-604.411
	2.94	7.607	623.477	2.536	-598.31
5-Co	0.245	3.33	272.963	1.11	-350.273
	0.49	4.078	334.253	1.359	-387.608
	0.98	5.226	428.322	1.742	-438.773
	1.96	5.64	462.241	1.88	-455.816
	2.94	5.618	460.49	1.873	-454.952
10-Co	0.245	2.119	173.654	0.706	-312.144
	0.49	2.94	240.935	0.98	-367.673
	0.98	3.535	289.777	1.178	-403.222
	1.96	4.123	337.899	1.374	-435.417
	2.94	4.304	352.789	1.435	-444.908
15-Co	0.245	3.445	282.393	1.148	-336.234
	0.49	4.046	331.597	1.349	-364.351
	0.98	4.695	384.788	1.565	-392.487
	1.96	5.333	437.11	1.778	-418.321
	2.94	5.391	441.832	1.797	-420.575

The study found that as the compression load increased in the range of 0.245 N to 2.940 N, the microhardness values of the samples increased. Upon examination of Figure 2 and Table 2, it was observed that the hardness

values of undoped and Co nanoparticle doped samples enhanced as the load values enhanced. The data suggests that there is a point at which the hardness of the material does not change significantly with further increases in compression load, this point is observed at 2 N. As the Co doping ratio increases, the microhardness values decrease. This decrease is believed to be caused by the presence of impurities, non-uniform crystal structures and the presence of Co atoms between the grains, which may weaken the strong bonds and lead to a reduction in microhardness. All these factors may contribute to an overall decrease in the mechanical properties of the Co nanoparticle doped samples (Asikuzun et al., 2019; Badreddine et al., 2020; Dogruer et al., 2013). The phenomenon of increasing microhardness values with applied load is known as RISE (Dey & Mukhopadhyay, 2014; Sangwal, 2000). This means that smaller indentation loads result in smaller hardness values.

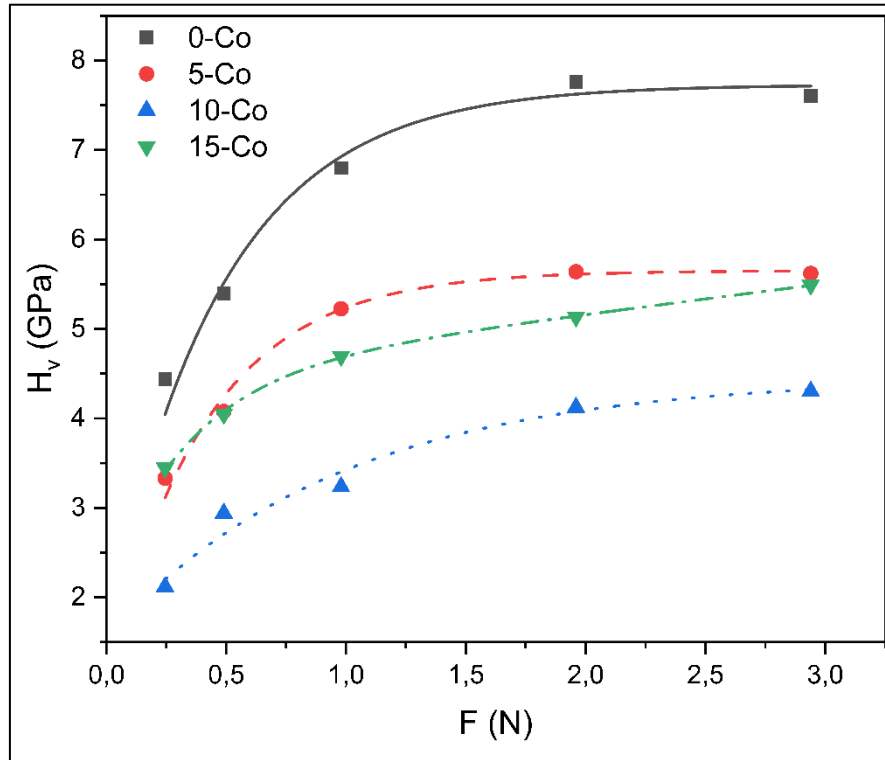


Figure 2. Plot of load dependent Vickers' microhardness (H_V) with applied force F

From Figure 2, produced samples in this study exhibited RISE behavior. It is worth mentioning that the material's behavior remained consistent, however, the microhardness values were found to fluctuate by the increase of Co nanoparticle doping. This study also evaluated other mechanical characterization parameters in addition to microhardness such as load-dependent elastic modulus, yield strength, and fracture toughness (Sedky et al., 2020). Parameters like E , Y and K_{IC} , which are related to microhardness, are considered to be equally important in determining the mechanical properties of many substances. In Table 2, such parameters are calculated and presented, and it was observed that their values were affected by Co nanoparticle doping.

3.1. Meyer's law

The Meyer's law is frequently used by researchers to study the variations in the load-independent mechanical behavior of superconducting ceramic compounds that result from variations in preparation conditions such as partial substitution, addition, doping and annealing processes like pressure, temperature, calcination, sintering ambient atmosphere, and time as well as dopant process. This allows them to understand the impacts of such factors on the micromechanical or mechanical properties of materials (Awad et al., 2011; Rekaby et al., 2022). One of the advantages of the ML (Meyer's law) equation is that it can produce useful, valid, and dependable results for superconducting materials that exhibit both RISE and ISE behaviors. This is due to the strong and sensitive relationship between the exponential power of n and the external test loads, which is linked to the indenter diagonal length. This feature enables the model to accurately capture the microhardness behaviors of the produced materials under varying loading conditions (Anas et al., 2017).

$$F = A_M d^n \tag{2}$$

A_M is the Meyer constant n is the Meyer number, diagonal length of the indentation tip was represented by d . The Meyer's law equation enables the estimation of a material's mechanical behavior based on its Vickers microhardness parameters and the Meyer number, which denotes the applied indentation test load. Materials that exhibit a Meyer number less than 2 show a characteristic indentation size effect, while materials with a Meyer number greater than 2 exhibit the RISE. In the literature it reveals that the value of n is between 1 and 1.6, material classifies as hard; if $n > 1.6$, material classifies as soft (Ozturk et al., 2018). In this study all n values are bigger than 1.6 so all samples produced can be classifies as soft materials.

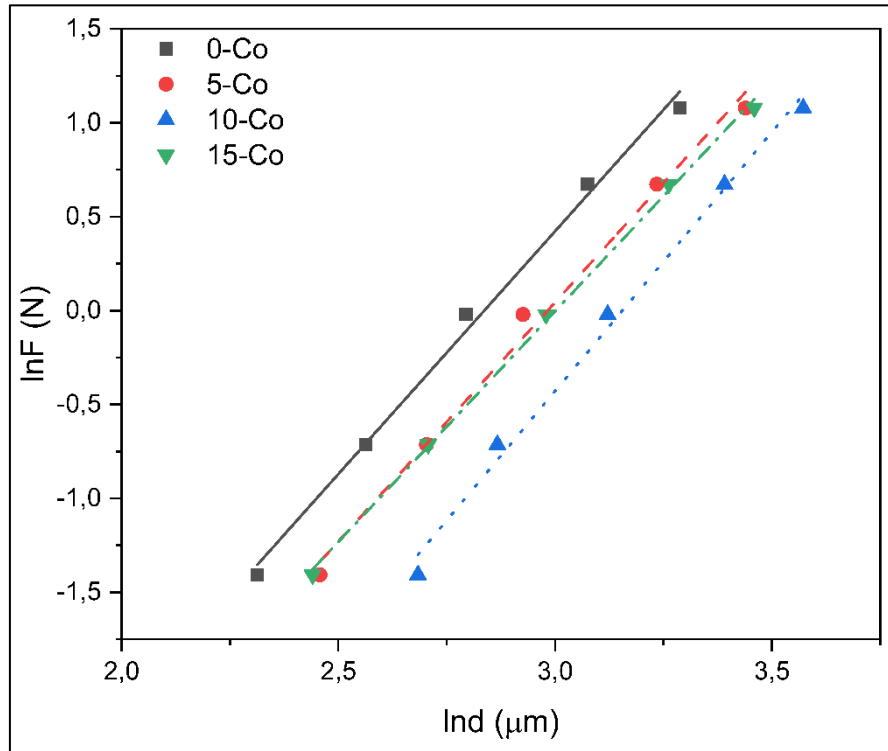


Figure 3. Plots of $\ln F$ vs $\ln d$ of the samples produced.

According to the ML, slope of the $\ln F$ - $\ln d$ graph (Figure 3) returns the Meyer number (n value). The analysis of Figure 3 shows that the n values for Co nanoparticle doped samples were greater than 2 (Table 3), indicating a RISE behavior for the materials. The values obtained means that microhardness values increased with the indentation test load that applied.

Table 3. Experimental data according to ML, HK, EPD, PSR and IIC model

Sample	Meyer's Law		HK		EPD		PSR		IIC	
	n	$A_M \times 10^{-3}$ ($N/\mu m^2$)	$A_{HK} \times 10^{-2}$ ($N/\mu m^2$)	W (N)	d_e (μm)	$A_{EPD} \times 10^2$ ($N^{1/2}/\mu m$)	α ($N/\mu m$)	$\beta \times 10^2$ ($N/\mu m^2$)	$\frac{K}{\mu m^{(2-3m)}}$ ($\frac{N^{(3-5mA)/3}}{\mu m^{(2-3m)}}$)	m
0-Co	2.586	0.652	0.447	-2.165	-0.248	0.554	-0.029	0.530	310.288	0.457
5-Co	2.547	0.502	0.326	-1.932	-0.226	0.399	-0.022	0.383	269.347	0.452
10-Co	2.757	0.167	0.257	-3.126	-0.332	0.335	-0.028	0.313	322.618	0.482
15-Co	2.456	0.629	0.331	-1.899	-0.202	0.368	-0.020	0.357	202.656	0.421

3.2. Hays and Kendall approach

The Hays and Kendall (HK) approach can be used for examining the load-independent mechanical properties of Co-doped YBCO-358 materials. The approach is particularly useful to examine materials with ISE behavior and involves the concept of a critical indentation test load (W) that causes plastic deformation in the material's crystal structure. The Hays and Kendall approach was utilized to investigate the fundamental mechanical properties of bulk polycrystalline YBCO-358 superconducting ceramic materials in this research. The HK approach offers to a critical indentation test load (W), which is responsible for initiating plastic deformation in a material. So, the effective load was defined in the HK approach $F_{\text{eff}}=F-W$ (Erdem et al., 2021; Hays & Kendall, 1973).

$$F - W = A_{HK} d^2 \quad (3)$$

W in the formula is the minimum load and A_{3HK} is the microindentation hardness. The microindentation hardness constant (A_{HK}) and indentation test load (W) are calculated using data extrapolation from measured values of d over applied test load (Table 3). Figure 4 shows the $F-d^2$ graph which used to obtain values for HK approach. The A_{HK} values obtained as $0.447 \text{ N}/\mu\text{m}^2$ for the 0-Co sample, the A_{HK} reduced with the increasing of Co nanoparticle doping ratio and reached the value of $0.331 \text{ N}/\mu\text{m}^2$ for the 15-Co sample (Table 3). Consistent with the approach, the negative W_{HK} value indicates that the applied load is sufficient to cause plastic deformation, but not enough to produce elastic deformation. Also, negative W_{HK} values indicates the RISE behavior of produced samples (Senol et al., 2019; Soykan et al., 2020). The independent microhardness values that calculated were not consistent with the plateau region, indicating that the Hays and Kendall approach may not be effective to determine the true microhardness values.

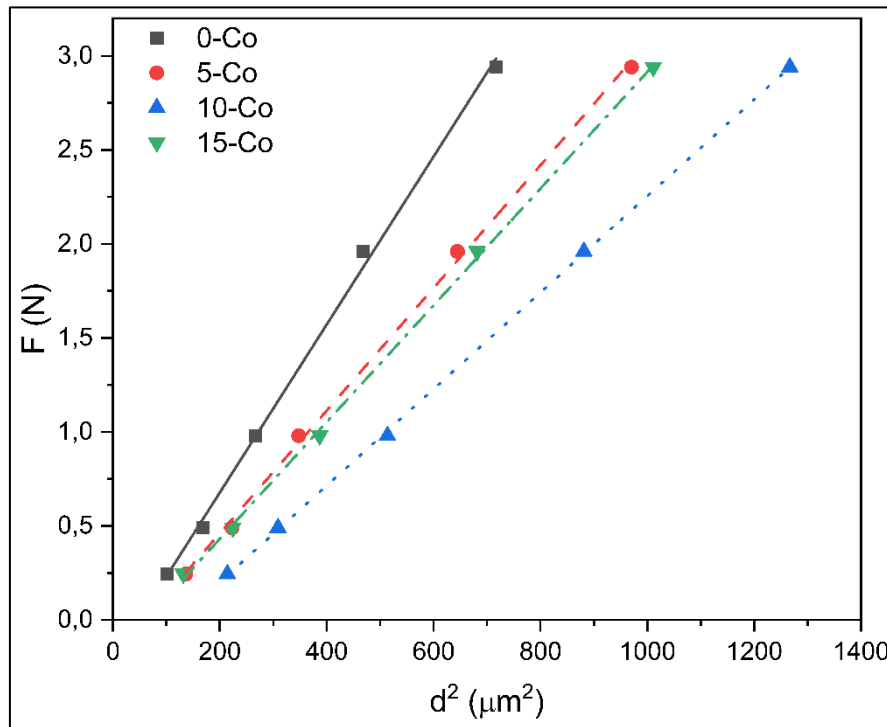


Figure 4. $F-d^2$ graph of the samples produced.

3.3. Elastic plastic deformation

The model can be used to determine whether a material exhibits ISE or RISE behavior based on elastic recovery mechanism known as the elastic plastic deformation (EPD). This model is particularly utilitarian if the material exhibits a significant amount of inelastic deformation. The reason that, this model includes a utilitarian term in the formula that accounts for plastic deformation, thus emphasizing the role of plastic deformation.

$$F = A_{EPD} (d_e + d)^2 \quad (4)$$

Here is the formula to evaluate the expression of impression diagonal length within the plastic deformation (Rahal et al., 2017). In the formula d measured experimentally, d_e and A_{EPD} calculated from the $F^{1/2}$ - d graph (Figure 5). All the materials studied showed a characteristic RISE behavior when subjected to applied test loads, as indicated by the minus d_e calculated for each sample produced. This is the result of the materials exhibiting the typical RISE nature when subjected to different applied loads. In addition, negative d_e values confirms that no elastic deformation occurs in the system.

The true microhardness value for EPD model calculates via following formula;

$$H_{EPD} = 1854.4 A_{EPD} \tag{5}$$

Table 4 includes the calculated true microhardness values and EPD model is not a sufficient method for calculating true microhardness for samples produced.

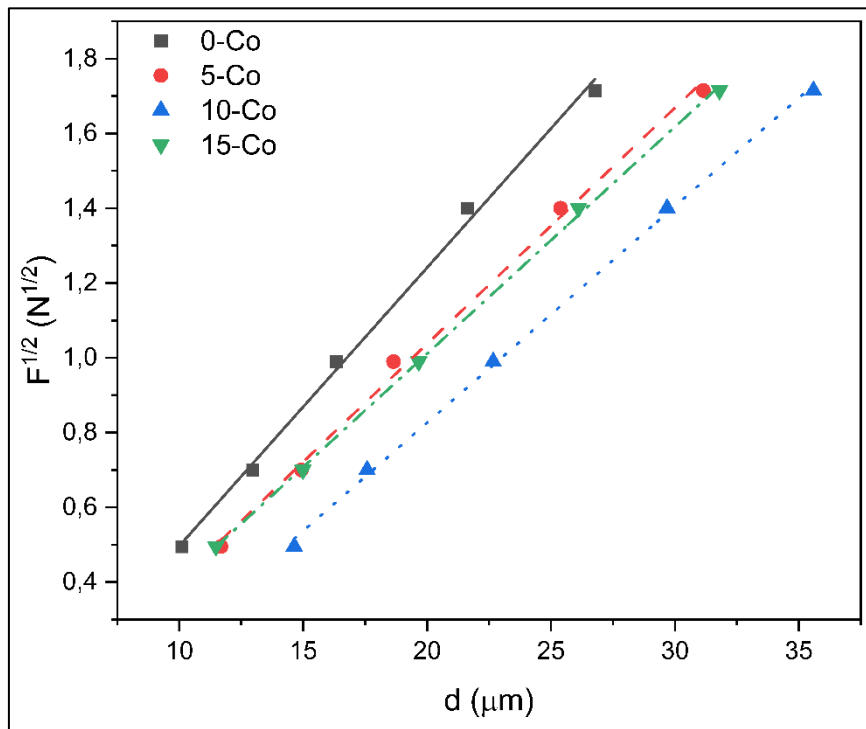


Figure 5. $F^{1/2}$ - d graph of the samples produced.

Table 4. Load independent and load dependent microhardness values.

Sample	H_{HK} (GPa)	H_{EPD} (GPa)	H_{PSR} (GPa)	H_{HC} (GPa)	H_v (GPa)
0-Co	8.289	10.276	9.828	7.576	6.8 - 7.607
5-Co	6.045	7.393	7.102	5.608	5.226 - 5.618
10-Co	4.766	6.219	5.804	4.075	3.535 - 4.304
15-Co	5.749	6.824	6.620	5.344	4.695 - 5.391

3.4. Proportional sample resistance

The proportional sample resistance (PSR) is a model that established on the energy dispersion caused by flaws, voids on the surfaces and cracks on visible parts of the material. It uses parameters (α and β) for describing the ISE/RISE nature of materials. The model is identified through the relationship between the true microhardness (load-independent) constant and surface energy (Saritekin & Üzümcü, 2022; Zalaoglu et al., 2020).

$$F = \alpha d + \beta d^2 \tag{6}$$

The graph (Figure 6) illustrates the linearly fitted F/d and d for PSR model. β , one of the parameters in PSR comes from the slope of the F/d vs d graph, is used for calculating the true microhardness (load-independent) value using the formula below;

$$H_{PSR} = 1854.4 \beta \tag{7}$$

All the produced samples exhibit a RISE behavior, as indicated by the α parameter which is negative (Table 3). β decreases with increasing Co nanoparticle doping level, indicating that the local structural distortions between the grains and strength of the grain boundaries decreases (Erdem et al., 2021). Load-independent microhardness values have calculated via Equation 7 are higher than plateau region. So, among the theoretical models applied to Co nanoparticle-doped YBCO-358 ceramics, PSR model gives the worst theoretical results for load-independent microhardness values.

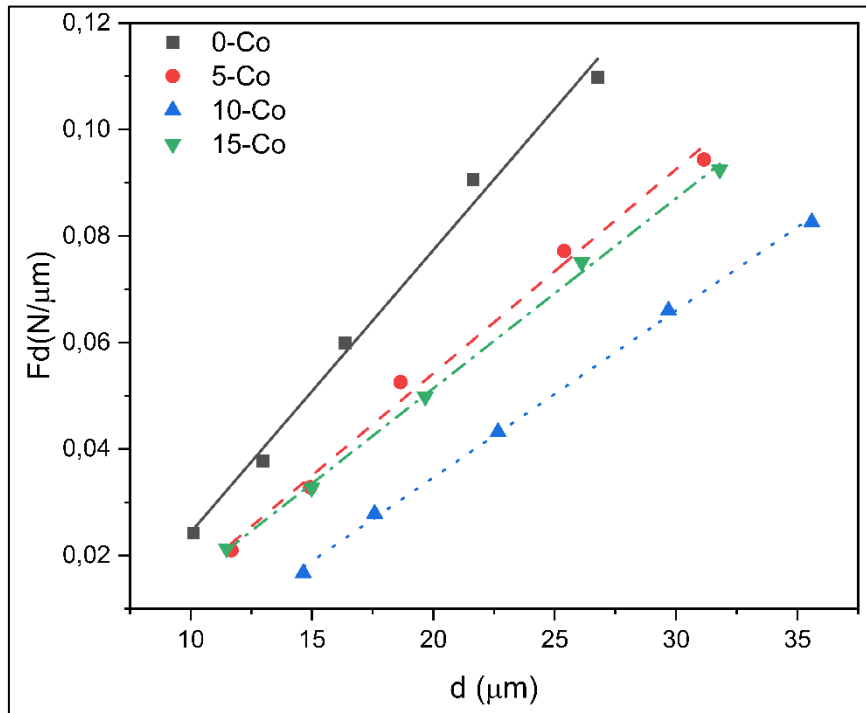


Figure 6. F/d-d graph of the samples produced.

3.5. Indentation-Induced cracking

The indentation-induced cracking (IIC) model is an effective way for examining the mechanical properties and behaviors of bulk polycrystalline YBCO ceramics. IIC model is useful for clarifying both ISE and RISE behavior that a material exhibits. The model considers four factors that affect the resistance to indentation diagonal size: crack mechanism, reversible and irreversible deformation, and indenter friction deformation. The formulation for the IIC model is presented below:

$$H_{IIC} = \lambda_1 K_1 (F/d^2) + K_2 (F^{5/3}/d^3) \tag{8}$$

in the equation, λ_1 is a constant that specific to the material being studied. K_1 offers the shape of the indentation tip, K_2 represents the test load that applied to the surface of the substance. If the material being studied exhibits perfect brittle behavior the value of λ_1 will be 0 (Farhat et al., 2019; Safran et al., 2015). The resulting equation becomes $K_2 (F^{5/3}/d^3)$, and the final of this modified equation is;

$$H_{IIC} = K \left(\frac{F^{5/3}}{d^3} \right)^m \tag{9}$$

K and m values in the equation 9 are from the graph of $\ln(F^{5/3}/d^3)$ versus $\ln(H_V)$ (Figure 7). Calculated results for m , K and the true microhardness (H_{IIC}) are in the Table 3 and Table 4.

The IIC model showed the best fit among all models examined in this study. The m in the IIC, describes the RISE and ISE behavior. In the situations of “ $m > 0.6$ ” and “ $m < 0.6$ ”; ISE and RISE behavior attributes to material, respectively. In this study calculated m values indicates that Co nanoparticle doped YBCO-358 ceramic samples show RISE behavior (Terzioglu et al., 2019). The reduce in the load-independent microhardness value values of the doped YBCO-358 samples with increasing Co nanoparticle content, like the experimentally measured hardness values are visible in the Table 4. The load-independent microhardness value of the 0-Co calculated using the indentation-induced cracking model ($H_{IIC} = 7.5758$ GPa) falls within the saturation region that obtained by the experimentally handled microhardness values (6.8 - 7.607 GPa), which is eligible for the samples produced.

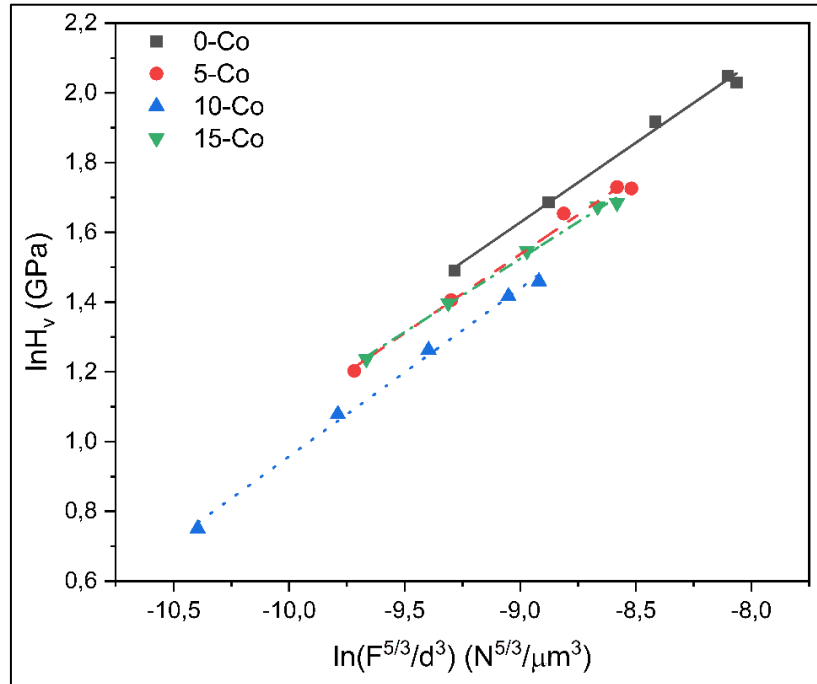


Figure 7. $\ln(F^{5/3}/d^3)$ - $\ln H_v$ graph of the samples produced.

4. Conclusion

The microhardness properties and related theoretical approximations of YBCO-358 ceramics with Co nanoparticle doped at different rates were examined. This study scrutinizes the effects of Co nanoparticle doping on the hardness properties and the computed load-independent (true) hardness values of the YBCO-358 samples produced. It was observed that elastic modulus (E) and brittleness index (K_{IC}) values tended to reduce by the enlarging of doping ratio for produced samples. By increasing the doping Co concentration to the matrix microhardness values of the samples have been reduced. The reduction can be attributed to possible benefits to applications of the superconducting samples. When the Vickers microhardness properties are examined, the load-independent hardness values have been investigated by applying the Meyer's law, Hays-Kendall, elastic/plastic deformation, proportional sample resistance and the indentation-induced cracking methods, respectively, to the samples exhibiting RISE behavior. Using the mentioned models, the mechanical behavior of Co nanoparticle doped YBCO-358 samples has been examined and it has seen that the obtained parameters support the RISE behavior. The IIC model is successful in evaluating the true-microhardness values because it not only accurately describes the material's behavior but also provides the true-microhardness (load-independent) values in the plateau region that are experimentally obtained via microhardness measurement.

Acknowledgement

The Vicker's microhardness analyzes were carried out at Kastamonu University Central Research Laboratory.

Author contribution

The entire article was written by the primary author.

Declaration of ethical code

The author of this article declares that the materials and methods used in this study do not require ethics committee approval and/or legal-specific permission.

Conflicts of interest

The author declares that there is no conflict of interest.





References

- Anas, M., Ebrahim, S., Eldeen, I. G., Awad, R. & Abou-Aly, A. I. (2017). Effect of single and multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of Gd-123 superconducting phase. *Chemical Physics Letters*, 686, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.016>
- Asikuzun, E. & Ozturk, O. (2018). Theoretical and experimental approaches to measuring mechanical properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ binary tetrahedral bulk semiconductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 7971–7978. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8800-2>
- Asikuzun, E., Ozturk, O., Aydemir, G. A. & Tasci, A. T. (2019). The Effect of Zinc on the Structural, Electrical, and Mechanical Properties of YBCO-123 Superconducting Nanoparticles Prepared by an Acetate-Based Sol-Gel Process. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32(11), 3415–3423. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5127-z>
- Awad, R., Abou Aly, A. I., Kamal, M. & Anas, M. (2011). Mechanical Properties of $(Cu_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x}Zr_x$ Substituted by Pr. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24(6), 1947–1956. <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1150-4>
- Badreddine, K., Srour, A., Awad, R. & Abou-Aly, A. I. (2020). The investigation of mechanical and dielectric properties of Samarium doped ZnO nanoparticles. *Materials Research Express*, 7(2), 025016. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7064>
- Dey, A. & Mukhopadhyay, A. K. (2014). *Nanoindentation of Brittle Solids*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b17110>
- Dogruer, M., Gorur, O., Karaboga, F., Yildirim, G. & Terzioglu, C. (2013). Zr diffusion coefficient and activation energy calculations based on EDXRF measurement and evaluation of mechanical characteristics of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bulk superconducting ceramics diffused with Zr nanoparticles. *Powder Technology*, 246, 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.06.018>
- Erdem, U., Akkurt, B., Ulgen, A. T., Zalaoglu, Y., Turgay, T. & Yildirim, G. (2021). Effect of annealing ambient conditions on crack formation mechanisms of bulk Bi-2212 ceramic systems. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 9(3), 1214–1227. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1952746>
- Farhat, S., Rekaby, M. & Awad, R. (2019). Vickers microhardness and indentation creep studies for erbium-doped ZnO nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 1(6), 546. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0559-4>
- Hays, C. & Kendall, E. G. (1973). An analysis of Knoop microhardness. *Metallography*, 6(4), 275–282. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(73\)90053-0](https://doi.org/10.1016/0026-0800(73)90053-0)
- Imran, M., Khan, M. Z., Waqee-Ur-Rehman, M., Ullah, A., Ahmed, S., Nadeem, K. & Mumtaz, M. (2020). Role of Co_3O_4 Nanoparticles Addition in Infield Superconducting Properties of $CuTi_{1-x}Zr_x$ Phase. *Journal of Low Temperature Physics*, 200(3–4), 152–163. <https://doi.org/10.1007/s10909-020-02488-1>
- Kölemen, U., Uzun, O., Yılmazlar, M., Güçlü, N. & Yanmaz, E. (2006). Hardness and microstructural analysis of $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Sm_xCu_3O_y$ polycrystalline superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 415(1–2), 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.023>
- Koralay, H., Arslan, A., Cavdar, S., Ozturk, O., Asikuzun, E., Gunen, A. & Tasci, A. T. (2013). Structural and mechanical characterization of $Bi_{1.75}Pb_{0.25}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Sn_xO_{10+y}$ superconductor ceramics using Vickers microhardness test. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(11), 4270–4278. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1396-7>

- Mohammed, N. H., Abou-Aly, A. I., Ibrahim, I. H., Awad, R. & Rekaby, M. (2011). Effect of Nano-Oxides Addition on the Mechanical Properties of (Cu_{0.5}Ti_{0.5})-1223 Phase. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24(5), 1463–1472. <https://doi.org/10.1007/s10948-010-0853-2>
- Ozturk, O., Asikuzun, E., Tasci, A. T., Gokcen, T., Ada, H., Koralay, H. & Cavdar, S. (2018). Comparison of Vickers microhardness of undoped and Ru doped BSCCO glass ceramic materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 3957–3966. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8336-x>
- Rahal, H. T., Awad, R., Gaber, A. M. A. & Roumie, M. (2017). Superconducting and Mechanical Properties of the Bulk (SnO₂)_x(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr₂Ca₂Cu₃O_{10-δ} Prepared at Different Sintering Times. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30(7), 1971–1980. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3654-4>
- Rekaby, M., Mohammed, N. H., Ahmed, M. & Abou-Aly, A. I. (2022). Synthesis, microstructure and indentation Vickers hardness for (Y₃Fe₅O₁₂)_x/Cu_{0.5}Ti_{0.5}Ba₂Ca₂Cu₃O_{10-δ} composites. *Applied Physics A*, 128(4), 261. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05394-3>
- Safran, S., Kılıç, A., Kılıçarslan, E., Ozturk, H., Alp, M., Asikuzun, E. & Ozturk, O. (2015). Mechanical, microstructural and magnetic properties of the bulk BSCCO superconductor prepared by two different methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(4), 2622–2628. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2733-9>
- Sahoo, B., Mohapatra, S. R., Singh, A. K., Samal, D. & Behera, D. (2019). Effects of CNTs blending on the superconducting parameters of YBCO superconductor. *Ceramics International*, 45(6), 7709–7716. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.072>
- Sahoo, B., Routray, K. L., Mirdha, G. C., Karmakar, S., Singh, A. K., Samal, D. & Behera, D. (2019). Investigation of microhardness and superconducting parameters of CNTs blended YBCO superconductor. *Ceramics International*, 45(17), 22055–22066. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.222>
- Sangwal, K. (2000). On the reverse indentation size effect and microhardness measurement of solids. *Materials Chemistry and Physics*, 63(2), 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00216-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00216-3)
- Saritekin, N. K. & Üzümcü, A. T. (2022). Improving Superconductivity, Microstructure, and Mechanical Properties by Substituting Different Ionic Pb Elements to Bi and Ca Elements in Bi-2223 Superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35(9), 2259–2273. <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06209-5>
- Saritekin, N. K., Zalaoglu, Y., Yildirim, G., Doğruer, M., Terzioğlu, C., Varilci, A. & Gorur, O. (2014). Determination of solid solubility level of Ho nanoparticles in Y-123 superconducting matrix and strong Cu1 site preference of nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.037>
- Sedky, A., Salah, A. & Abou-Aly, A. (2020). Normal and Superconducting Properties of Bi_{1.7}Pb_{0.30}Sr₂Ca_{1-x}LaxCu₂O_y Superconductor with 0.00 ≤ x ≤ 0.30. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(11), 3349–3359. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05587-y>
- Senol, S. D., Terzioğlu, R. & Ozturk, O. (2019). The influence of boron doping on the structural and mechanical characterization of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 797, 717–726. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.140>
- Soykan, U., Valiyeva, F. & Yildirim, G. (2020). Examination of vanadium effect on general mechanical characteristics of bi-2223 materials via semi-empiric models. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering*, 21, 91–100. <https://doi.org/10.18038/estubtda.818446>
- Terzioğlu, R., Altintas, S. P., Varilci, A. & Terzioğlu, C. (2019). Modeling of Micro-Hardness in the Au-Doped YBCO Bulk Superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32(11), 3377–3383. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5117-1>
- Yao, C. & Ma, Y. (2021). Superconducting materials: Challenges and opportunities for large-scale applications. *IScience*, 24(6), 102541. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102541>
- Zalaoglu, Y., Turgay, T., Ulgen, A. T., Erdem, U., Turkoz, M. B. & Yildirim, G. (2020). A novel research on the subject of the load-independent microhardness performances of Sr/Ti partial displacement in Bi-2212 ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(24), 22239–22251. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04724-6>

Torul-Kürtün (Gümüşhane) karayolu şevlerinde kaya düşme potansiyelinin 3 boyutlu analizlerle araştırılması ve koruma yöntemlerinin değerlendirilmesi

Investigation of rockfall potential on Torul-Kürtün (Gümüşhane) highway slopes by 3D analyses and evaluation of slope protection methods

Hakan ERSOY*¹ , Murat KARAHAN² , M. Oğuz SÜNNETÇİ¹ , Arzu FIRAT ERSOY¹ 

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon MYO, İnşaat Teknolojisi Bölümü, Trabzon

• Geliş tarihi / Received: 16.05.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 19.08.2024

Öz

Bu çalışmada Tortul-Kürtün Karayolunda bulunan kaya şevlerindeki kaya düşme potansiyeli 3 boyutlu kaya düşme analizleriyle değerlendirilmiş, analiz sonuçlarına göre farklı ıslah yöntemleri önerilmiştir. Bu amaçla ilk aşamada sayısal arazi modelinin kurulması amacıyla LİDAR entegre insansız hava araçları ile uçuşlar yapılmış, elde edilen fotogrametrik veriler kullanılarak çalışma konusu kaya şevlerine ait sayısal arazi modeli hazırlanmıştır. Çalışmada süreksizlik ölçümlerinden elde edilen veriler ve daha önce düşerek şev tabanlarında biriken bloklar dikkate alınarak 3 boyutlu analizlerde kaynak olarak kullanılacak blok boyutları ve şekilleri belirlenmiş, literatür verileri dikkate alınarak normal geri verme katsayısı 0.75, tanjant geri verme katsayısı 0.75, sürtünme katsayısı 0.4 olarak kabul edilmiştir. Yapılan 3 boyutlu kaya düşme analizlerinde blok enerjisi, sıçrama yüksekliği, hareket eden blokların durduğu noktalar ve blok hızı değerleri hesaplanmış ve bu değerlere ait 3 boyutlu görseller hazırlanmıştır. Analiz sonuçları blok hızı değerlerinin ortalama 15 m/s olduğunu, blok enerjilerinin maksimum değerlerinin farklı alanlarda 50-200 kJ arasında değiştiğini göstermektedir. 3 boyutlu kaya düşme analiz sonuçları, şevlerin konumu ve yüksekliği, şevler ile karayolu arasındaki tampon bölgelerin genişliği gibi özellikler bir bütün olarak değerlendirilerek blok enerji değeri 100 kJ'dan küçük olan alanlarda yamaç temizliği sonrası "güçlendirilmiş çelik ağ", blok enerji değeri 100 kJ'dan yüksek olan alanlarda "güçlendirilmiş çelik ağ" üzerinde "yüksek kapasiteli halka ağ" kullanarak şevlerin sarılması önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Çelik ağ, Gümüşhane, Karayolu, Kaya düşmesi, Şev, 3 boyut

Abstract

In this study, the rockfall potential of the rock slopes on the Tortul-Kürtün Highway was evaluated by three-dimensional rockfall analyses. Based on the results of these analyses, different slope protection methods were proposed. To this end, in the first stage, flights were made with LIDAR-integrated unmanned aerial vehicles in order to establish a digital terrain model. This was followed by the preparation of a digital terrain model of the rock slopes using the photogrammetric data obtained. In the study, the block sizes and shapes to be used as a source in 3D analyses were determined by taking into account the data obtained from discontinuity measurements and the blocks that had previously fallen and accumulated on the slope bases. Furthermore, the normal coefficient of restitution was accepted as 0.75, the tangential coefficient of restitution as 0.75, and the friction coefficient as 0.4 by considering the literature data. In the 3D rockfall analyses, the following parameters were calculated: block energy, bounce height, stoop points, and block velocity values. The resulting 3D visuals of these values were prepared. The results of the analyses indicate that the average block velocity values are 15 m/s, with maximum values of block energies varying between 50 and 200 kJ in different areas. The results of the 3D rockfall analysis, the location and height of the slopes, the width of the buffer zones between the slopes and the highway were evaluated as a whole. It was recommended that the rock slopes be covered using "wire rope net" after stone/rock cleaning in areas with block energy values less than 100 kJ and "high capacity steel wire ring net" over the "wire rope net" in areas with block energy values higher than 100 kJ.

Keywords: Steel fence, Gümüşhane, Highway, Rockfall, Slope, 3D

*Hakan ERSOY; ersoy@ktu.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

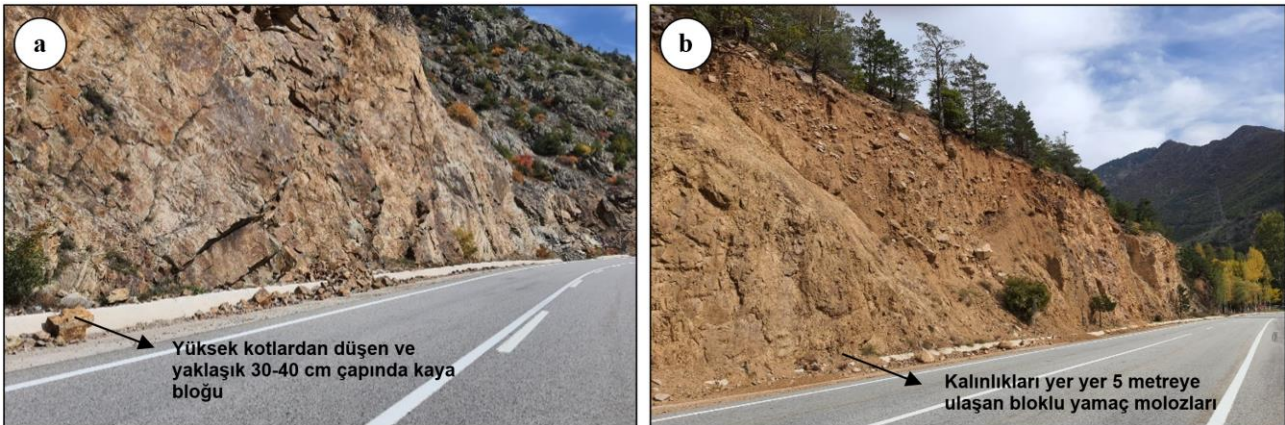
Ülkemizde iklim değişikliğinin etkilerinin en fazla hissedildiği Doğu Karadeniz Bölgesi'nde heyelan, kaya düşmesi ve taşkınlar sıklıkla meydana gelmektedir. Oluşma sıklığı bakımında heyelanlar ve kaya düşmeleri ön plana çıkarken, taşkınlar ise etki alanının büyüklüğü ile öne çıkmaktadır (Ersoy vd., 2020). Ülke genelinden farklı olarak bölgede, bölgede gelişen doğa kaynaklı afetleri %95'ini heyelan, taşkın ve kaya düşmeleri oluşturmaktadır.

Kaya düşmesi, eğimli yamaçlarda bulunan büyük kaya parçalarının, özellikle atmosferik olayların etkisiyle eğim aşağı hareket etmesi olayıdır. Bölgede meydana gelen kaya düşmeleri heyelanlar kadar etkili olmaktadır. Özellikle karayolu şevlerinde gelişen kütle hareketleri üzerinde yapılan araştırmalarda, yenilmelerin birincil nedeninin su etkisi (aşırı ve ani yağışlar) olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak ayrışma, dike yakın eğimli yamaçlar ve zemin koşulları sıralanmaktadır (Reis vd., 2008; Alemdağ vd., 2015; Kul Yahşi & Ersoy, 2018; Karahan vd., 2020, Sünnetci vd., 2021).

Torul-Kürtün arasında meydana gelen kütle hareketlerinin incelenmesine yönelik ilk lisansüstü çalışmalar 1990'lı yıllarda başlamıştır (Şirin, 1995; Peker, 1998). Bu bölgede Torul ve Kürtün baraj inşaatları sırasında, mevcut karayolunun rezervuar suyu altında kalacak olması nedeniyle üst kotlarda bulunan yamaçlarda yol yapımı amaçlı kazılar nedeniyle kütle hareketi riskini arttırmıştır. Özellikle kaya kütlelerinde açılan dike yakın karayolu şevlerinde her yıl birçok kaya düşme olayı meydana gelmektedir. Karayolları şevlerinde genellikle kaya düşmesi vakalarına rastlanırken, ayrışmanın ve buna bağlı olarak zemin kalınlığının fazla olduğu alanlarda heyelanlarda gelişmektedir (Pehlivan, 2008; Erkan, 2010; Özdoğan, 2010; Yüregir, 2021). Gacener (2019) tarafından yapılan çalışmada Torul-Kürtün karayolu güzergahında birçok kaya düşme olayının meydana geldiği, bu olayların ise bu bölgede bulunan yerleşim yerlerini ve karayolu kullanımını ciddi olarak tehdit ettiği belirtilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda 3 boyutlu analizler ve konumsal analiz teknikleri kullanılarak bu alanda kaya düşme riski detaylı olarak irdelenmiştir (Alemdağ vd., 2021; Alemdağ vd., 2022). Bu çalışmada ise kapsamında Torul-Gümüşhane Karayolu'nda bulunan 2 farklı bölgede kaya düşme potansiyeli 3 boyutlu analizlerle araştırılmış, karayolu güvenliği için gerekli ıslah yöntemleri önerilmiştir.

2. Çalışma alanının konumu ve genel özellikleri

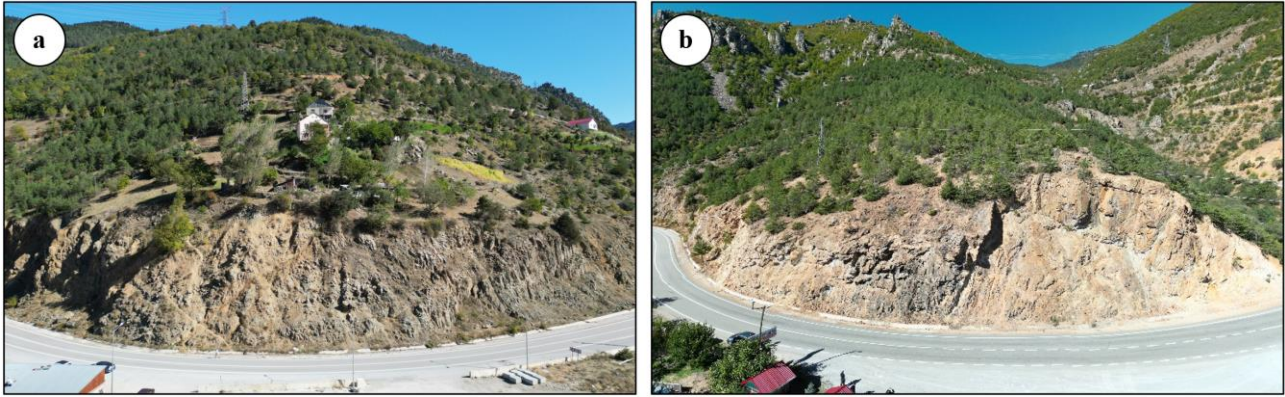
Çalışma, Torul-Kürtün yol ayrımından Kürtün'e devam eden karayolu üzerinde 2 ayrı kaya şevinde gerçekleştirilecektir. Bu hat boyunca ileri derece ayrılmış kaya kütlelerinde hemen hemen her noktada süresizliklere bağlı gelişen kaya düşmesi ve devrilmeler (yer yer kayma) sonucu yol kenarlarında birikmiş moloz döküntüsü ve kaya bloklarına rastlanılmaktadır (Şekil 1). Ayrıca kalınlıkları yer yer 5 metreye ulaşan ve yer yer 1 m çapa kadar blok içeren yamaç molozlarının yüzeylendiği görülmüştür (Şekil 1). Gerek literatür verileri gerekse arazi gözlemleri Torul-Kürtün karayolu şevinde her mevsim ve sürekli olarak kaya düşme olaylarının gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 1 Torul-Kürtün arasında ayrışmaya ve süresizliklere bağlı gelişen kaya düşmeleri (a) ve kalınlıkları yer yer 5 metreye ulaşan yamaç molozları (b)

Figure 1. Rockfall events due to weathering and discontinuities between Torul and Kürtün Highway, and the talus with a thickness of 5 meters

Çalışma kapsamında ilki Yeşilyol Köyü'nün yaklaşık 3 km kuzeybatısında (Şev-1), ikincisi ise Kirazlık Köyü sınırları içerisinde (Şev-2) yer alan şevler çalışılmıştır. İlk şev Gümüşhane-Torul Devlet Karayolu KM: 36+200 – 36+300 arasında, ikinci şev KM: 40+100 – 400+200 arasında bulunmaktadır (Şekil 2).



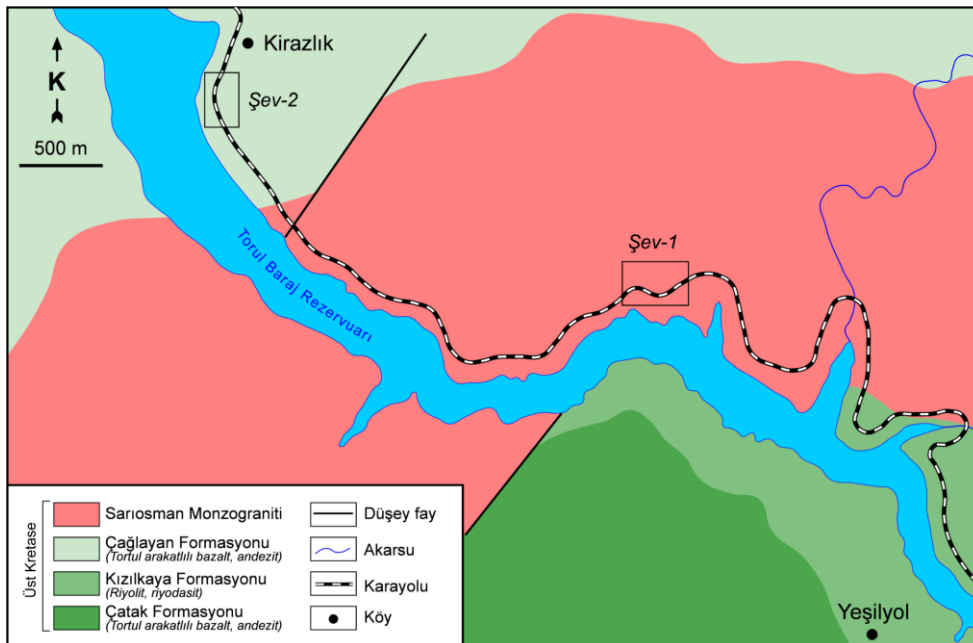
Şekil 2. Çalışma kapsamında değerlendirilen 2 ayrı karayolu şevi (sol şekil: Şev-1, sağ şekil: Şev-2)
Figure 2. 2 different highway rock slopes evaluated in the study (a: Slope-1, b: Slope-2)

3. Çalışma alanının jeolojisi

3. Geology of the study area

Çalışma alanı ve çevresinde bulunan kayalar, litostratigrafik sınıflama ve adlama kuralları esas alınarak tanımlanmıştır. Bölgede yaşlıdan gence doğru Üst Kretase yaşlı Çatak Formasyonu, Kızılkaya Formasyonu, Çağlayan Formasyonu ve Sariosman Monzograniti yüzeyleme vermektedir. Proje konusu karayolu şevinde Üst-Kretase yaşlı Çağlayan Formasyonu'na ait kayaların yüzeylenme verdiği belirlenmiştir (Şekil 3).

Gümüşhane-Torul Devlet Karayolu KM: 36+200 – 36+300 arasında kalan alanda bulunan şevde (Şev-1) Sariosman Monzograniti ait kayalar yüzeylenme vermektedir. İlk olarak Güven (1993) tarafından adlandırılan birim, Kaygusuz (2000) tarafından Sariosman Monzograniti olarak adlandırılmıştır. Açık pembe, grimsi renkli ve ince-orta daneli olan granitler ortoklas, plajiyoklas, kuvars, biyotit ve amfibol mineralleri içermektedir (Gacener, 2019). Gümüşhane-Torul Devlet Karayolu KM: 40+100 – 400+200 arasında kalan alanda (Şev-2) bulunan şevde Çağlayan Formasyonuna ait kayalar yüzeylenme vermektedir. Güven (1993) tarafından tanımlanan ve genel olarak kumtaşı, marn, killi kireçtaşı ara katkılı bazalt, andezit ve piroklastitlerden oluşan birim, çalışma konusu kaya şevinde bazalt ve andezitlerle karakteristiktir. Genellikle koyu renkli olan bu kayalar yerel olarak kırıklı ve çatlaklı bir yapı sunmaktadır.

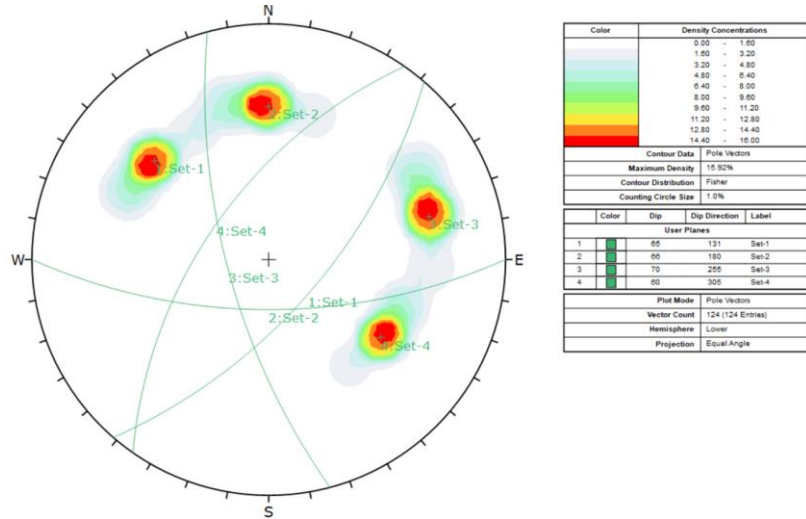


Şekil 3. Çalışma konusu kaya şevlerinin bulunduğu alanın jeoloji haritası (Kaygusuz 2000'den değiştirilerek)
Figure 3. Geological map of the studied rock slopes (Modified from Kaygusuz 2000)

3. Kaya kütlelerinin süreksizlik özellikleri

3. Discontinuity Properties of rock masses

Çalışmada kaya kütlelerinde görülen mevcut süreksizliklerin yönelimleri belirlenmiş, arazide pusula ölçümleri ile 124 adet süreksizlik ölçümü alınmış, Dips v5.0 programı yardımıyla kontur diyagramları hazırlanmış, 131/65, 180/66, 255/70, 305/60 duruşlu 4 adet süreksizlik takımı belirlenmiştir. Çalışmada hat etütleri ile süreksizlik ara uzaklığı, açıklığı, devamlılığı, süreksizlik yüzeylerinin pürüzlülüğü ve dalgalılığı, süreksizlik yüzeylerindeki bozuşma, su ve dolgu durumu gibi özellikler ISRM (2007) tarafından önerilen tanımlamalar dikkate alınarak belirlenmiş, elde edilen sonuçlar Tablo 1’de özetlenmiştir. Süreksizlik ölçümleri sonucunda elde edilen veriler bu çalışmada kullanılmamış olup, ilerleyen dönemlerde süreksizlik kontrollü kütle hareketi risklerinin araştırılmasına yönelik çalışmalar için altlık oluşturulması amaçlanmıştır.



Şekil 4. Süreksizliklere ait kontur diyagramı (alt yarı küre)

Figure 4. Contour diagram of the discontinuity (lower hemisphere)

Tablo 1. Çalışma alanındaki süreksizliklerin ISRM (2007) tarafından önerilen ölçütlere göre tanımlanması

Table 1. Classification of discontinuities properties in the study area according to the criteria suggested by ISRM (2007)

Süreksizlik Özelliği	131/65	180/66	255/70	305/60
Ara uzaklık	Yakın ara uzaklık	Orta derecede ara uzaklık	Yakın ara uzaklık	Yakın ara uzaklık
Açıklık	Açık	Açık	Açık	Kısmen açık
Devamlılık	Yüksek devamlılık	Çok yüksek devamlılık	Yüksek devamlılık	Yüksek devamlılık
Pürüzlülük	Pürüzlü, dalgalı	Pürüzlü, dalgalı	Pürüzlü, dalgalı	Pürüzlü, dalgalı
Ayrışma	Az	Orta	Az	Orta

4. Üç boyutlu kaya düşme analizleri

4. 3D rockfall analysis

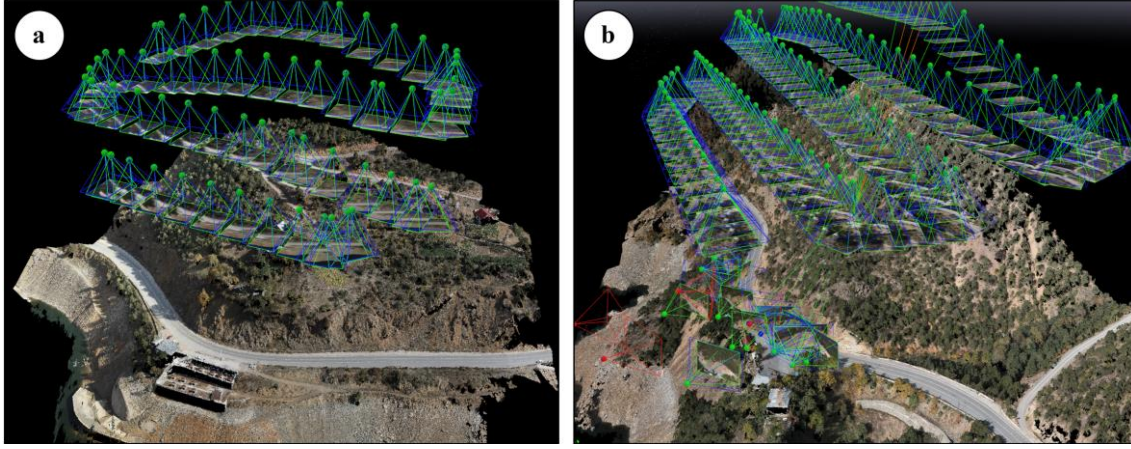
Çalışma kapsamında 3 boyutlu kaya düşme modeli 3 ana başlık altında irdelenmiştir. Bu kapsamda ilk aşamada araziye ait 3 boyutlu arazi modeli oluşturulmuş, farklı boyutlardaki blok hareketleri modellenmiş ve kaya düşme etkisi değerlendirilmiştir. Bu kapsamda kaya düşme analizlerinde girdi parametresi olarak arazinin sayısal yükseklik modeli, çalışma alanı ve çevresinin jeolojisi, bitki varlığı ve yoğunluğu, yüzeylerin geri sıçrama değerleri ve sürtünme açısı, düşen blokların şekilleri ve boyutları, çalışma alanındaki kayaların yoğunluğu (kg/m^3) gibi parametreler kullanılmıştır.

4.1. Sayısal arazi modelinin oluşturulması

4.1. Creating of the digital terrain model

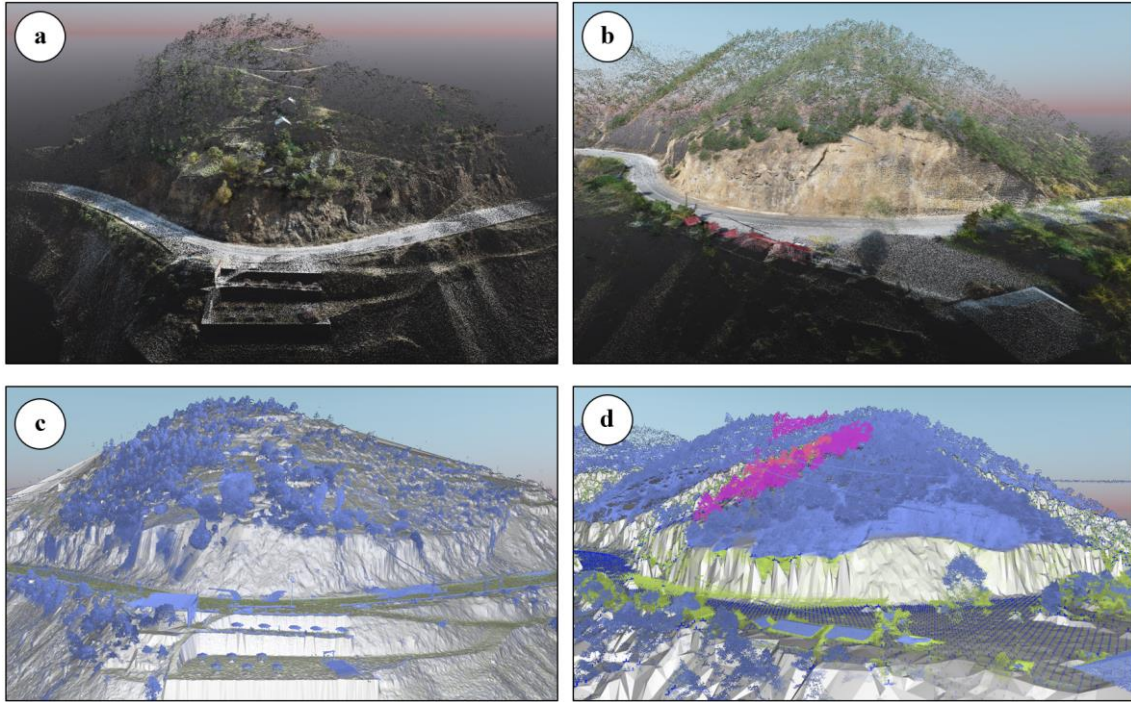
Bu çalışma kapsamında fotogrametrik çalışmalarda DJI Matrice 300 dron kullanılmıştır. Matrice 300 kullanılır iken yer istasyonu olarak D RTK 2 modülü ile cm hassasiyetinde ölçüm yapılmıştır, Zennume L1 Lidar

Kamera ile çift yönlü 3 dönümlü terrain oblik uçuş yapılarak ağaç örtüsü kaldırılmış ve yüzey modeli oluşturulmuştur. Matrice 300 ile Zennume P1 kamera kullanılarak yüksek çözünürlükte orthophoto oluşturulmuştur. Uçuşlar 100 metre yükseklikten terrain (arazi yüzeyini takip eden) uçuşlar olarak gerçekleştirilmiştir, veriler UTM WGS84 6 derece olarak işlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Bindirmeli (70x80) fotoğrafların birleştirilmesi ile oluşturulan 3D model (a: Şev-1, b: Şev-2)
Figure 5. 3D model created by combining photos with overlapping (70x80) (a: Slope-1, b: Slope-2)

Lidar verileri DJI Terra yazılımı ile işlenerek nokta bulutu oluşturulmuş ve LAS dosyası olarak kaydedilmiştir. Sonrasında PIX 4D SURVEY yazılımı aracılığı ile nokta bulutları sınıflandırılarak (Şekil 6) yüzey modelleri hazırlanmış ve kaya şevinin konumsal bilgileri ve boyutları belirlenmiştir. Sayısal yükseklik modeli, sayısal yüzey modeli ve sayısal arazi modellerine verilen isimdir. DJI Terra programı yardımı ile elde edilen LAS formatındaki nokta bulutu verilerinin Pix4D Survey programında analizleri yapılarak Sayısal Yüzey Modeli (SYM) oluşturulmuş, oluşturulan sayısal yüzey modellerinde yapılan temizleme sonrasında arazinin ham hali yani sayısal arazi modeli (SAM) hazırlanmıştır (Şekil 6).

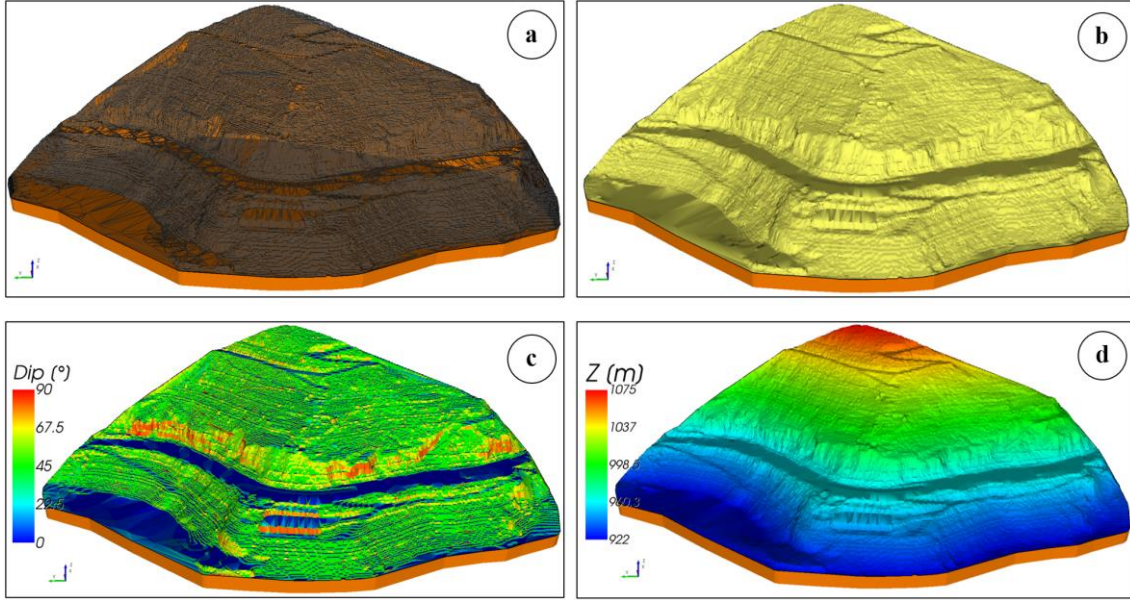


Şekil 6. Zenmuse L1 verilerinin işlenmesi sonucunda oluşan 3D nokta bulutu (a: Şev-1, b: Şev-2) ve çalışılan kaya şevlerine ait sayısal arazi modeli (c: Şev-1, d: Şev-2)
Şekil 6. 3D point cloud (upper figures) created as a result of processing Zenmuse L1 data (a: Slope-1, b: Slope-2) and digital terrain model of the studied rock slopes (a: Slope-1, b: Slope-2)

4.2. Üç boyutlu modelin kurulması

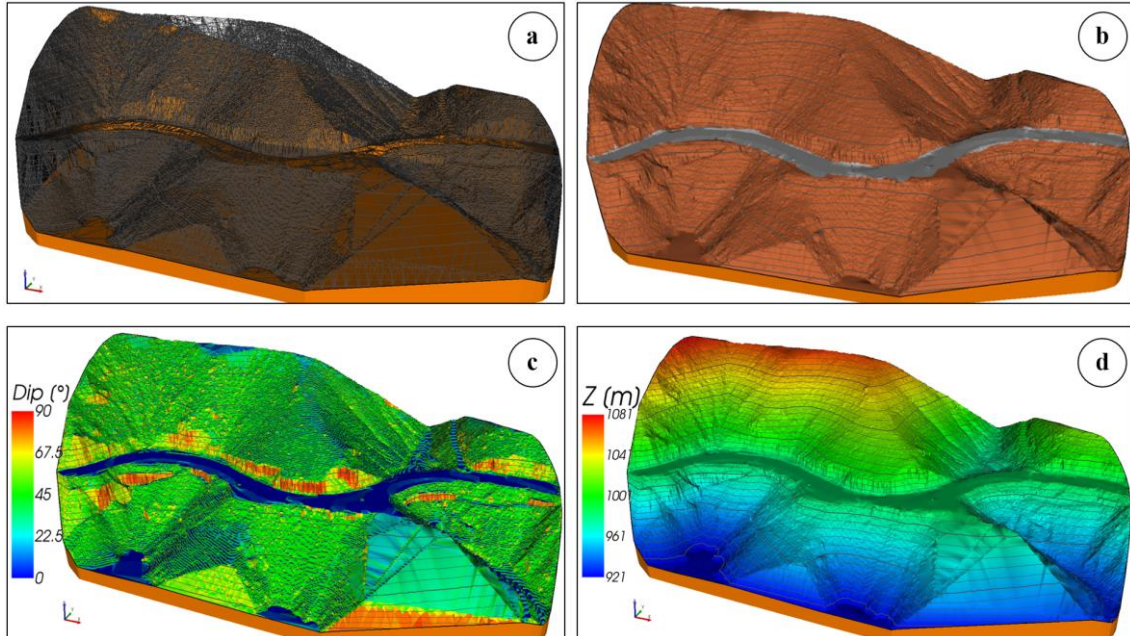
4.2. Preparation of the 3D model

Çalışma kapsamında, 3 boyutlu kaya düşme analizleri ile gerçekleştirmek için dron uçuşları ile oluşturulan nokta bulutları kullanılarak hazırlanan sayısal haritalar, RocPro3D (RocPro3D, 2014) yazılımına aktarılmıştır. 3-boyutlu kaya düşme analizlerinin altlığını oluşturan düzensiz üçgen ağı (TIN), buna bağlı olarak yazılıma aktarılan katı model, 3 boyutlu eğim ve yükseklik haritaları Şekil 7 ve Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 7. Şev-1 için RocPro3D yazılımında oluşturulan düzensiz üçgen ağı (a), 3 boyutlu katı model (b), eğim (c) ve yükseklik kademeleri (d) modeli

Figure 7. Triangulated irregular network (a), 3D solid model (b), slope degree (c) and gradient model (d) created in RocPro3D software for Slope-1



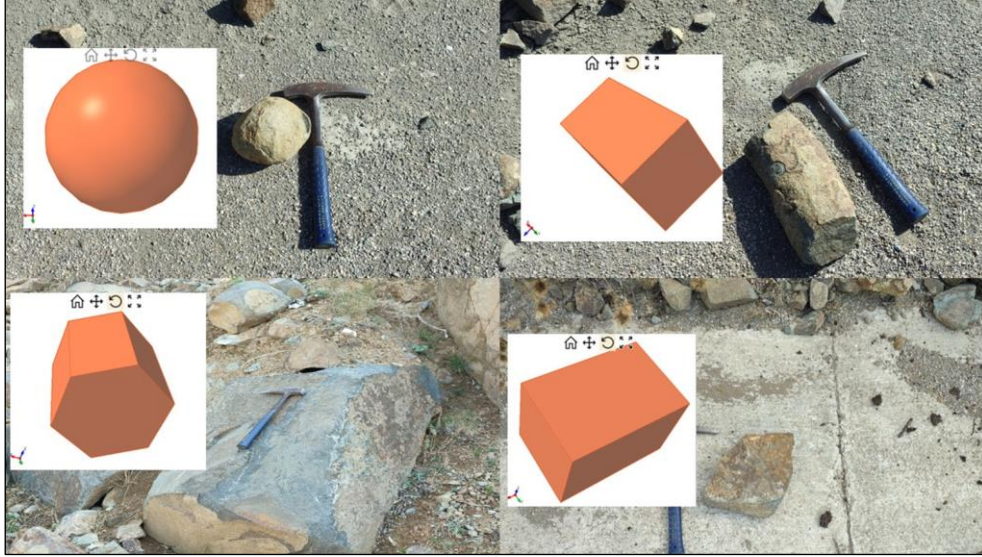
Şekil 8. Şev-2 için RocPro3D yazılımında oluşturulan düzensiz üçgen ağı (a), 3 boyutlu katı model (b), eğim (c) ve yükseklik kademeleri (d) modeli

Figure 8. Triangulated irregular network (a), 3D solid model (b), slope degree (c) and gradient model (d) created in RocPro3D software for Slope-2

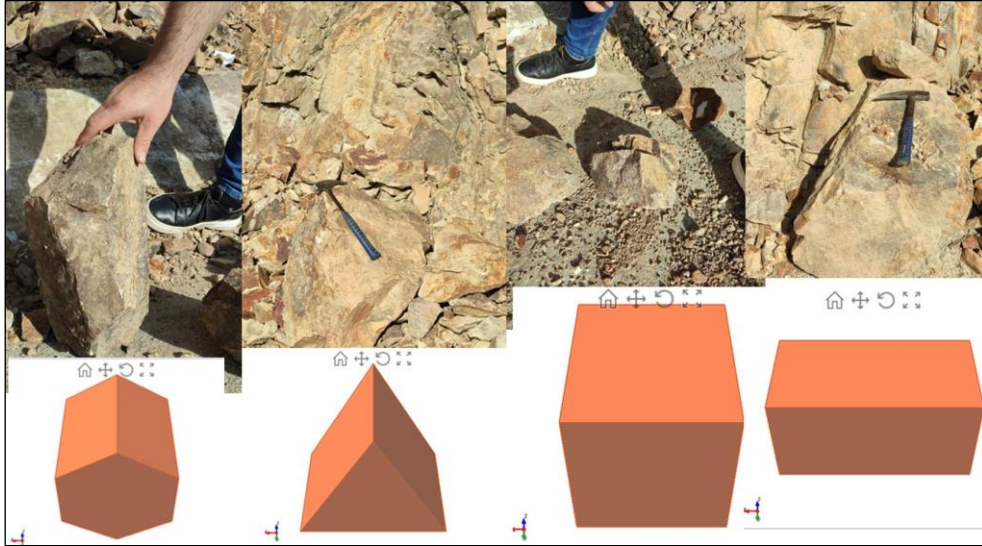
4.3. Kaya düşme analizlerinin uygulanması

4.3. Applying of the rockfall analysis

Kaya düşme analizlerinde, analiz için gerekli tüm bilgiler ve altlıklar temin edildikten sonra kaynak bölgeler model üzerine işlenmektedir. Kaynak bölgeler noktasal, çizgisel, poligonal ve alansal olarak tanımlanabilmektedir. Bununla birlikte, sonuçları etkileyen önemli parametrelerinden biri geri sıçrama değerleri ve sürtünme açısı değerleridir (Kara, 2020). Ayrıca, düşen blokların şekilleri ve boyutları enerjiyi, sıçrama yüksekliğini, hızı ve ilerleme mesafesini etkilemektedir. Bu nedenle kaya düşme vakalarında düşmüş veya düşme riski bulunan blokların boyutları ve şekilleri arazi çalışmalarında tespit edilerek analizlerde o şekildeki bloklar kullanılmalıdır. 3 boyutlu analizlerde kullanılan blok şekilleri Şekil 9 ve 10'da verilmiştir.



Şekil 9. Şev-1 için 3 boyutlu analizlerde kullanılan blok geometrileri
Figure 9. Block geometries used in 3D analyses for Slope-1



Şekil 10. Şev-2 için 3 boyutlu analizlerde kullanılan blok geometrileri
Figure 10. Block geometries used in 3D analyses for Slope-2

Çalışmada, üretilen 3 boyutlu modeller üzerine kaynak alanlar alansal olarak yerleştirilmiş ve sonrasında bu alanlara daha önceden şevden düşmüş ve düşme riski olan blok geometrisi ve boyutu dikkate alınarak kaynak kayalar tanımlanmıştır. Tanımlama yapılırken blok geometrisi, bloğun boyutları ve yoğunluk değerleri kullanılmıştır. Yapılan arazi çalışmaları sonucunda düşmüş blokların kütleleri Tablo 2'de verilmiştir. Proje sahasında, kaya düşmelerinin gerçekleştiği bölgede arazi gözlemleri ve literatür verileri dikkate alınarak

normal geri verme katsayısı (R_n) 0.75, tanjant geri verme katsayısı (R_t) 0.75, sürtünme katsayısı (k) 0.4, ilk hız "0" kabul edilmiş ve serbest düşme hareketi modellenmiştir.

Tablo 2. Şev-1 ve Şev-2 için arazide ölçülen blokların boyutları

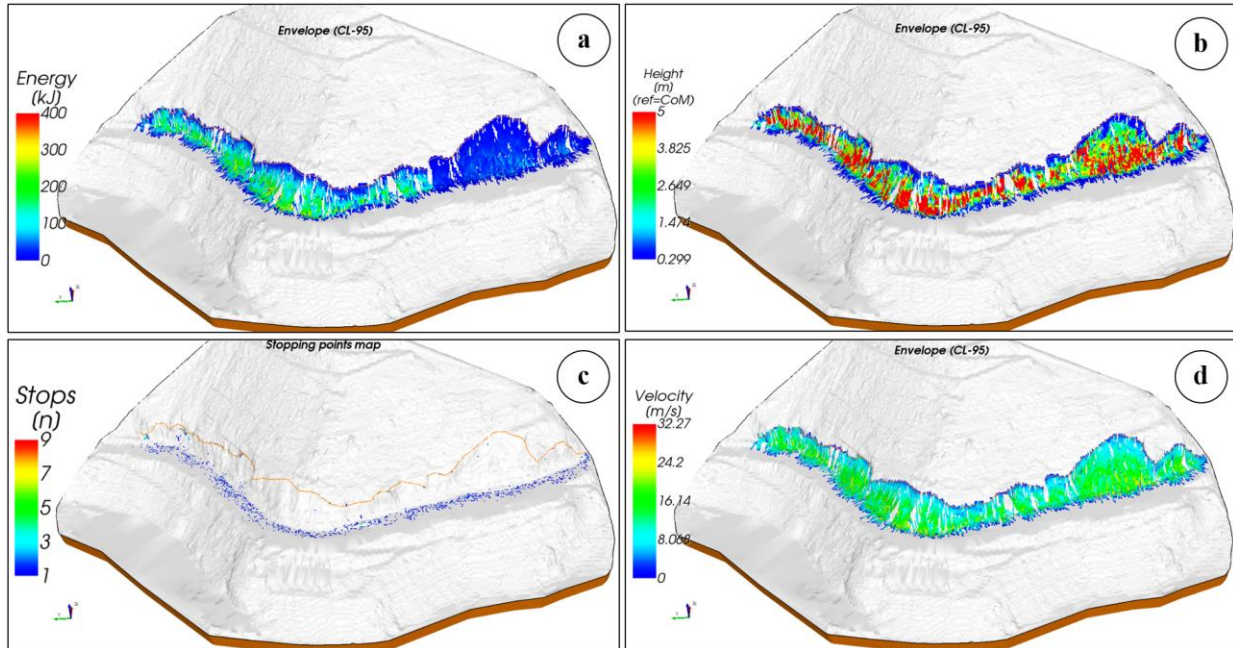
Table 2. Dimensions of blocks measured in the field for Slope-1 and Slope-2

ŞEV-1						ŞEV-2					
X (cm)	Y (cm)	Z (cm)	Hacim (m ³)	Yoğunluk (kg/m ³)	Kütle (kg)	X (cm)	Y (cm)	Z (cm)	Hacim (m ³)	Yoğunluk (kg/m ³)	Kütle (kg)
93	36	18	0.06	2700	163	99	55	30	0.16	2600	425
86	56	45	0.21	2700	585	44	51	30	0.07	2600	175
48	20	20	0.02	2700	52	53	32	53	0.09	2600	234
43	21	21	0.02	2700	51	32	60	15	0.03	2600	75
35	31	22	0.03	2700	64	35	25	15	0.01	2600	34

Yapılan 3 boyutlu kaya düşme analizlerinde blok enerjisi, sıçrama yüksekliği, hareket eden blokların durduğu noktalar ve blok hızı değerleri hesaplanmış ve bu değerlere ait 3 boyutlu görseller hazırlanmıştır (Şekil 11 ve 12).

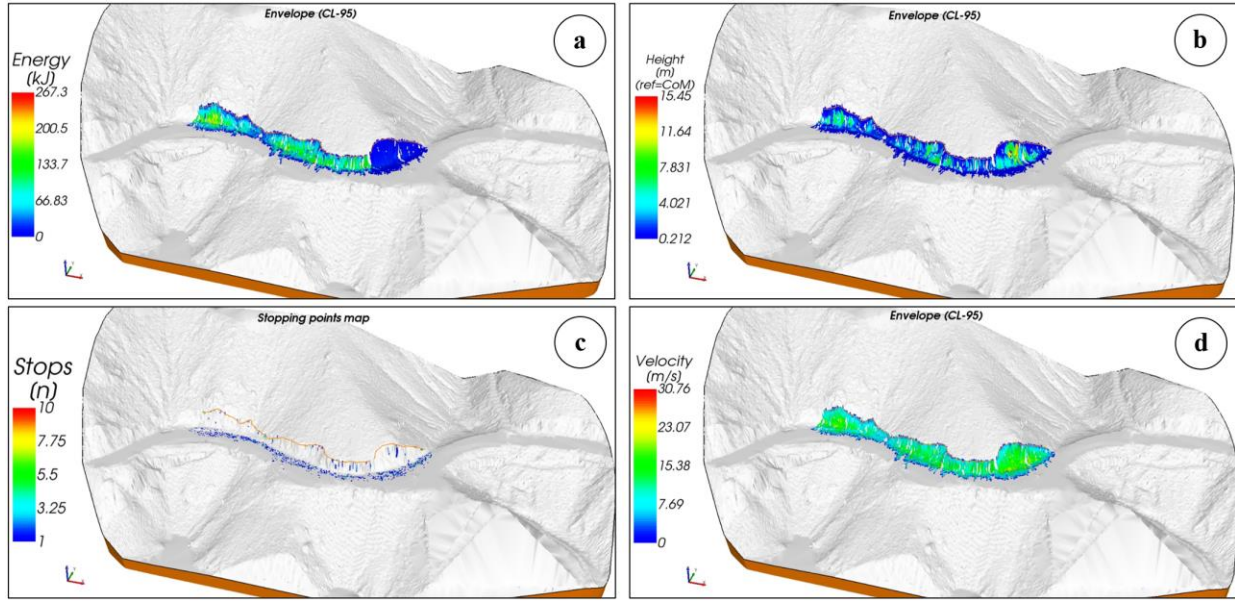
Şev-1 için yapılan analizlerde (Şekil 11) hareket eden tüm blokların karayoluna ulaştığı, blok hızının ortalama 15 m/s olduğu görülmüştür. Ayrıca şev yüksekliğine bağlı olarak blokların şevde 5 metre şev temas etmeden hareket ettiği de anlaşılmıştır. Enerji dağılım haritasında ise şevin sol kesiminde blok enerjilerinin 200 kJ'a ulaştığı, ancak sağ kesimde enerji değerinin 60-70 kJ ile sınırlı olduğu görülmüştür. Bu sonuç şevin her iki kesiminde farklı ıslah yöntemlerinin uygulanması gerektiğini net olarak göstermektedir.

Şev-2 için yapılan analizlerde (Şekil 12) hareket eden tüm blokların benzer şekilde karayoluna ulaştığı, blok hızının ortalama 15 m/s olduğu görülmüştür. Ayrıca şev yüksekliğine bağlı olarak blokların 15 metre şev temas etmeden hareket ettiği de anlaşılmıştır. Enerji dağılım haritasında ise şevin sol kesiminde blok enerjilerinin 130 kJ'a ulaştığı, ancak sağ kesimde enerji değerinin 50 kJ ile sınırlı olduğu görülmüştür. Bu sonuç şevin her iki kesiminde farklı ıslah yöntemlerinin uygulanması gerektiğini net olarak göstermektedir.



Şekil 11. Şev-1 üzerinden düşen kaya bloklarının enerji değerleri (a), sıçrama yükseklikleri (b), blokların ulaştığı son noktalar (c) ve blok hız değerleri (d)

Figure 11. Energy (a), bounce height (b), stop point (c) and velocity (d) of the blocks on the Slope-1



Şekil 12. Şev-2 üzerinden düşen kaya bloklarının enerji değerleri (a), sıçrama yükseklikleri (b), blokların ulaştığı son noktalar (c) ve blok hız değerleri (d)

Figure 12. Energy (a), bounce height (b), stop point (c) and velocity (d) of the blocks on the Slope-2

4.4. Uygun şev koruma yönteminin seçimi

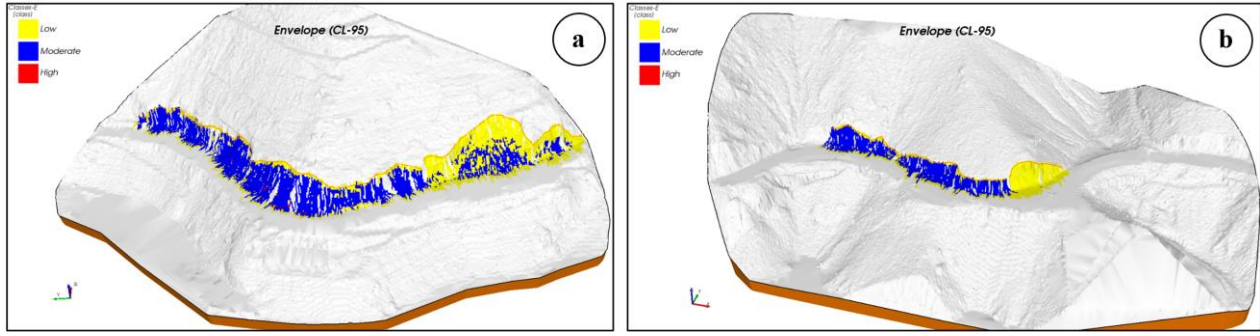
4.4. Selection of suitable slope protection method

Kaya şevlerinde meydana gelen veya gelecek kütle hareketinin tanımlanması ve modellenmesi uygulanacak uygun ıslah yönteminin seçimini etkileyen en önemli parametredir. Çünkü farklı kütle hareketleri için farklı ıslah yöntemleri tanımlanmıştır. Süreksizlik kontrollü yenilmelerin (Düzlemsel kayma, kama tipi kayma vb) önüne geçebilmek için başlıca 4 yöntem kullanılır. Bu yöntemlerde asıl amaç güvenlik sayısının artırılmasına yönelik uygulamaların seçimidir. Bunlar; doğal yükün kaldırılması ve basamaklandırma, uygun kazı planı ile şev yönelimi ve eğiminin oluşturulması, kaya saplama veya ankraj uygulamaları, dayanma yapılarının inşa edilmesi (gabyon, istinat duvarı vb) şeklinde sıralanabilir.

Kaya düşmelerine yönelik çalışmalarda amaç güvenlik sayısının artırılması dolayısıyla şev stabilitesinin sağlanması değildir. Amaç, kaya düşme vakalarının engellenmesi veya etkisinin azaltılmasına yönelik önlemlerin alınmasıdır. Bu amaçla çeşitli yöntemler geliştirilmiş olup, bunlar aşağıda özetlenmiştir.

- Bu sistemler, kaya şevlerinde ayrışma veya süreksizliklere bağlı olarak küçük boyutlu blokların zamana bağlı olarak düşmesini engellemek veya düşmesine rağmen şev yüzeyi ile ağ arasında kalmasını sağlamak amacıyla kullanılan sistemlerdir. Uygulamada riskli olan şev yüzeyi en üst kesimden en alt kesime kadar kaplanır.
- Kaya bloğu tutma hendekleri: Şev yüzeyinden veya üzerinden kopan kaya bloklarının çarpma anında enerjilerinin azalmasına ve dolayısıyla daha uzak mesafelere ulaşmasını önlemek amacıyla şev önüne inşa edilen yapılardır.
- Kaya tutma bariyerleri (gabyon, beton blok vb): Çelik ağ veya kaya tutma bariyerlerinin yeterli olamayacağı ve yüksek enerjili bloklardan kaynaklanacak risklerin azaltılması amacıyla düşük eğimli yamaçlarda şev önüne inşa edilen dayanma yapılarıdır.
- Geçiş tünelleri: Bu tüneller, kaya düşme riskinin yüksek olduğu ve diğer yöntemlerin uygulanması durumunda maliyetin azaltılması ve riskin minimuma indirilmesi amacıyla inşa edilen genel olarak bir tarafı açık olan yapılardır.

Proje konusu kaya şevlerinde blok enerjisi, hızı ve sıçrama yüksekliği değerleri kullanılarak hazırlanan risk modeli dikkate alındığında (Şekil 13), düşük blok enerjisine sahip alanlarda “güçlendirilmiş çelik ağ”, yüksek blok enerjisine sahip alanlarda “güçlendirilmiş çelik ağ” ve üzerinde “yüksek kapasiteli halka ağ” sarılması önerilmektedir. Kaya şevleri için yapılan 3 boyutlu analiz sonuçları ve önerilen ıslah yöntemleri Tablo 3’te özetlenmiştir.



Şekil 13. Çalışma konusu kaya şevlerinde blok enerjisi, hızı ve sıçrama yükseklikleri dikkate alınarak hazırlanan risk modeli (Classes-E haritası)

Figure 13. Risk model (Classes-E map) prepared by considering block energy, velocity and heights on the studied rock slopes

Tablo 3. 3 boyutlu analiz sonuçları ve önerilen ıslah yöntemleri

Table 3. The results of 3D analysis and proposed remediation methods

	Şev-1		Şev-2	
	Sol kesim	Sağ kesim	Sol kesim	Sağ kesim
Sıçrama yüksekliği (m)	5	5	15	15
Ortalama blok hızı (m/s)	15	15	15	15
Blok enerjisi (kJ)	200	70	130	50
Risk sınıflaması	Orta	Düşük-orta	Orta	Düşük
Yamaç temizliği	Uygulanmalı	Uygulanmalı	Uygulanmalı	Uygulanmalı
Önerilen şev koruma yöntemi	Yöntem-2	Yöntem-1	Yöntem-2	Yöntem-1

Yöntem-1: Güçlendirilmiş çelik ağ, Yöntem-2: Altta güçlendirilmiş çelik ağ üstte yüksek kapasiteli halka ağ

5. Tartışma ve sonuçlar

5. Discussion and conclusions

Bu çalışma kapsamında Torul-Kürtün karayolu arasında kalan karayolu şevleri değerlendirilmiş, risk görülen 2 adet kaya şevinde üç boyutlu analizlerle kaya düşme potansiyeli araştırılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirilerek şev koruma yöntemleri önerilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde değerlendirilmiştir.

- (1) Çalışma kapsamında Yeşilyol Köyü'nün yaklaşık 3 km kuzeybatısında (Şev-1) ve Kirazlık Köyü sınırları içerisinde (Şev-2) bulunan iki ayrı şev çalışılmıştır. Şev-1'de Sarıoşman Monzograniti ait kayalar yüzeylenme verirken, Şev-2'de Çağlayan Formasyonuna ait bazalt ve andezitler yüzeylenmektedir.
- (2) Çalışmada mevcut süreksizliklerin yönelimleri belirlemek için ölçümler alınmış, 131/65, 180/66, 255/70, 305/60 duruşlu 4 adet süreksizlik takımının hakim olduğu belirlenmiştir. Süreksizliklerin "orta-yakın ara uzaklıklı", "yüksek-çok yüksek devamlılıklı", "pürüzlü-dalgalı" ve genellikle ayrışma derecesinin "az-orta" olduğu belirlenmiştir.
- (3) Arazinin 3 boyutlu katı modelinin hazırlanması amacıyla fotogrametrik çalışmalar yapılmış, DJI Matrice 300 dron kullanılarak Lidar Kamera ile çift yönlü 3 dönüşlü terrain oblik uçuşlar yapılmıştır. Elde edilen verilerle ortofotolar ve nokta bulutu verileri oluşturulmuş, PIX 4D SURVEY yazılımı aracılığı ile nokta bulutları sınıflandırılarak yüzey modelleri hazırlanmış ve kaya şevinin konumsal bilgileri ve boyutları belirlenmiştir. Elde edilen tüm veriler 3 boyutlu kaya düşme analizleri için RocPro3D (RocPro3D, 2014) yazılımına aktarılmıştır.
- (4) Yapılan 3 boyutlu analizlerinde her iki şevde de hareket eden tüm blokların karayoluna ulaştığı, blok hızının ortalama 15 m/s olduğu görülmüştür. Şev-1'in sol kesiminde blok enerjilerinin 200 kJ'a ulaştığı, sağ kesimde enerji değerinin 60-70 kJ ile sınırlı olduğu Şev-2'nin sol kesiminde blok enerjilerinin 130 kJ'a ulaştığı, sağ kesimde enerji değerinin 50 kJ'de kaldığı görülmüştür. Bu nedenle, her iki şevin farklı alanlarında farklı ıslah yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir.
- (5) Çalışmada 3 boyutlu analizler sonucunda hazırlanan risk modeli dikkate alındığında, tüm şevde kaya temizliği yapıldıktan sonra, 100 kJ'dan düşük blok enerjisine sahip alanlarda "güçlendirilmiş çelik ağ", daha yüksek blok enerjisine sahip alanlarda "güçlendirilmiş çelik ağ" ve üzerinde "yüksek kapasiteli halka ağ" sarılması önerilmektedir.

Teşekkür / Katkı belirtme*Acknowledgement*

Yazarlar, insansız hava aracı kullanımı ve katı modelin kurulması sırasındaki katkıları nedeniyle Orman Yüksek Mühendisi Ali İPEK'e ve makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakem/hakemlere teşekkür eder.

Yazar katkısı*Author contribution*

Arazi çalışmalarında ve insansız hava aracının kullanımında Murat Karahan ve Oğuz Sünnetçi, kaya düşme analizlerin yorumlanmasında Murat Karahan ve Hakan Ersoy, makalenin yazımında Hakan Ersoy, Murat Karahan, Oğuz Sünnetçi ve Arzu Fırat Ersoy katkı sağlamıştır.

Etik beyanı*Declaration of ethical code*

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı*Conflicts of interest*

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder

Kaynaklar*References*

- Alemdağ, S., Kaya, A., Karadag, M., Gurocak, Z., & Bulut, F. (2015). Utilization of the limit equilibrium and finite element methods for the stability analysis of the slope debris: An example of the Kalebasi district (NE Turkey); *J. Afr. Earth Sci.* 106, 134–146. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.03.010>
- Alemdağ S., Bostancı H.T., Gacaner E. (2022). GIS-based determination of potential instabilities and source rock areas on the Torul-Kürtün (Gümüşhane) motorway, rockfall, and protection structure analyses; *Bull Eng Geol Env.* 81(1), <https://doi.org/10.1007/s10064-021-02498-7>
- Alemdağ, S., Kaya, A., Karadag, M., Gurocak, Z., & Bulut, F. (2015). Utilization of the limit equilibrium and finite element methods for the stability analysis of the slope debris: An example of the Kalebasi district (NE Turkey); *J. Afr. Earth Sci.* 106, 134–146. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.03.010>
- Erkan, O. (2010). *Kürtün Barajı (Kürtün-Gümüşhane) göl alanı sol yamacındaki heyelanlı alanın mühendislik jeolojisi açısından incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Ersoy, H., Kaya, A., Angın, Z., & Dağ, S. (2020) 2D and 3D numerical simulations of a reinforced landslide: A case study in NE Turkey. *J Earth Syst Sci.* 129(1):1–12. <https://doi.org/10.1007/s12040-020-1343-y>
- Gacaner, E. (2019). *Torul-Kürtün (Gümüşhane) karayolu kaya şev duraysızlıklarının CBS tabanlı olarak belirlenmesi ve iki boyutlu kaya düşme modellemesi* [Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Kara, R.T. (2020). *Üç boyutlu kaya düşme analizleri iler olası tehlike haritası üretilmesi ve önlem yapıları tasarımı: Gümüşhane kent merkezi örneği* [Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Karahan, M., Ersoy, H., & Akgun, A.M. (2020). A 3D numerical simulation-based methodology for assessment of landslide-generated impulse waves: a case study of the Tersun Dam reservoir (NE Turkey). *Landslides* 17, 2777–2794. <https://doi.org/10.1007/s10346-020-01440-4>
- Kul Yahşi, B., & Ersoy, H. (2018). Site characterization and evaluation of the stability of the Yesilyurt Landslide (Trabzon, NE Turkey) using back analysis method. *J. Geophys. Eng.* 15(3) 927–937, <https://doi.org/10.1088/1742-2140/aaa9c3>.

- Özdoğan, Ş. (2010). *Torul Barajı (Torul-Gümüşhane) göl alanı sağ ve sol sahillerinin duraylılığının mühendislik jeolojisi açısından incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Pehlivan, M. (2008). *Kürtün baraj gölünün sağ sahilindeki Özkürtün (Gümüşhane) beldesinin heyelan analizi* [Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Peker, S. (1998). *Kürtün Barajı dolusavak güzergahındaki diyoritin jeomekanik özellikleri ve bu güzergahtaki kaya şevlerinin duyarlılığı* [Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Sünneci, M.O., Ersoy, H., & Ersoy, A.F. (2021) Numerical and back analysis-based methodology for support design of cut slopes at the Turkish-Georgian Border (NE Turkey). *J. Mt. Sci.* 18, 1678–1695. <https://doi.org/10.1007/s11629-020-6650-x>
- Şirin, A. (1995). *Kürtün-Torul (Gümüşhane) arası karayolu kaya şevlerinin duyarlılık açısından incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].

FEM ve LEM yöntemleri ile Zığ (Azerbaycan, Bakü) heyelan sahasının incelenmesi

The investigation of the Zığ (Baku, Azerbaijan) landslide area using FEM and LEM methods

Elvin KARIMOV* 

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 19.04.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 19.08.2024

Öz

Bu çalışmada, limit denge (LEM) ve sonlu elemanlar yöntemleri (FEM) kullanılarak Azerbaycan'ın Başkenti Bakü'de Zığ heyelan sahasının güvenlik faktörünü ve kritik kayma yüzeyini belirlemek için kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması amaçlanmaktadır. Çalışmada incelenen heyelan, RocScience tarafından geliştirilen sonlu elemanlar (FEM) tabanlı Phase2 v8.005 ve limit denge (LEM) tabanlı Slide v 6.0 ve yazılımı kullanılarak 2 boyutlu incelenmiştir. Modellerde yenilme ölçütü olarak Mohr-Coulomb kriteri kabul edilmiş, doruk ve kalıcı parametrelerle kullanılmıştır. LEM analizlerinde, Slide 2D yazılımı kullanılarak yapılan statik ve sismik koşullardaki analizlerde, doruk parametrelerle bulunan güvenlik faktörü statik koşullar için 1.331, sismik koşullarda ise 0.981 olarak tespit edilmiştir. Kalıcı parametrelerle yapılan analizlerde ise güvenlik faktörü statik koşullar için 0.97, sismik koşullarda ise 0.71 olarak belirlenmiştir. FEM analizlerinde ise Phase2 yazılımı kullanılarak yapılan statik ve sismik koşullardaki analizlerde, doruk ve kalıcı parametrelerle hesaplanan güvenlik faktörleri sırasıyla 0.97 ve 0.70 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, her iki yöntemin de farklı koşullar altında benzer sonuçlar verdiğini göstermiştir. Slide 2D yazılımında doruk parametrelerle yapılan analizlerde bulunan kayma düzlemi, inklinometre ölçümleri ile uyumlu olup, FEM ile bulunan kayma düzlemi ise daha derin seviyelerde yer almıştır. Bu durum, FEM'in daha detaylı ve derinlemesine analiz yapabilme yeteneğini göstermektedir. Zığ bölgesindeki heyelan riskinin yüksek olduğunu ve doygun zemin koşullarının güvenlik faktörlerini olumsuz etkilediğini ortaya koymaktadır. Araziye bulunan bireysel bahçe alanlarının düzensiz sulanması ve kanalizasyon sisteminden kaynaklı kaçakların olması, ek olarak yağışın yeraltı su tablasını yükselterek zeminlerin birim ağırlıklarını artırması, kayma mukavemetini azaltmaktadır. Bu nedenle, kalıcı parametrelerle yapılan analiz sonuçları, FEM ve LEM yöntemleri ile bulunan güvenlik faktörlerinin gerçeği yansıttığını göstermektedir. Bu nedenle, bölgedeki heyelan riskinin azaltılması için düzenli izleme, yeraltı su seviyesinin kontrolü ve uygun mühendislik çözümlerinin uygulanması gerekmektedir.

Anahtar kelimeler: Güvenlik faktörü, Heyelan, Limit denge yöntemi, Sonlu elemanlar yöntemi

Abstract

In this study, the aim is to compare the methods used to determine the safety factor and critical slip surface of the Zığ landslide area in Baku, the capital of Azerbaijan, using limit equilibrium methods (LEM) and finite element methods (FEM). The landslide under investigation was analyzed in 2D using Phase2 v8.005 (FEM-based software) and Slide v6.0 (LEM-based software), both developed by RocScience. The Mohr-Coulomb criterion was used as the failure criterion in the models, employing both peak and residual parameters. In the LEM analyses, the safety factor determined using Slide 2D software with peak parameters was found to be 1.331 under static conditions and 0.981 under seismic conditions. When residual parameters were used, the safety factor was 0.97 under static conditions and 0.71 under seismic conditions. In the FEM analyses conducted with Phase2 software, the safety factors under static and seismic conditions were 0.97 and 0.70, respectively, using both peak and residual parameters. These results show that both methods provide similar results under different conditions. The slip surface found in the Slide 2D software analysis with peak parameters was consistent with inclinometer measurements, while the slip surface found using FEM was at deeper levels. This indicates FEM's capability for more detailed and in-depth analysis. The high landslide risk in the Zığ region is evident, and saturated soil conditions negatively impact safety factors. The irregular watering of individual garden areas, leaks from the sewer system, and rainfall increasing the groundwater table, thus increasing soil unit weights and reducing shear strength, are contributing factors. Therefore, the results from analyses using residual parameters indicate that the safety factors determined by both FEM and LEM methods reflect reality. Regular monitoring, groundwater level control, and appropriate engineering solutions are necessary to reduce landslide risks in the region.

Keywords: Safety factor, Landslide, Limit equilibrium method, Finite element method

*Elvin KARIMOV; elvin.kerimov@ogr.iuc.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Heyelanlar yapısı itibarıyla kayma yüzeyi ve derinliği, zemin türü ve dinamik parametreler gibi birçok mühendislik alanı girmesi nedeniyle kapsamlı bir şekilde değerlendirilmelidir (Öztürk vd., 2021; Sari and Öztürk, 2018). Heyelan stabilitesi yıllardır incelenen bir araştırma konusudur. İnşaat faaliyetleri sırasında oluşturulan şevlerin düzensiz kesilmesi, yağışlar, yeraltı suyu seviyelerindeki değişiklikler ve gerilme koşullarındaki farklılıklar gibi çeşitli faktörler, heyelan stabilitesini etkileyebilmektedir. Doğal olarak stabil olan uzun vadeli şevlerde, geometrik değişiklikler, dış etkenler ve kesme mukavemetinin azalması gibi faktörlerin birleşimi beklenmeden kayma olaylarına yol açabileceği görülebilmektedir (Abramson vd., 2002).

Limit denge (LEM) ve sonlu elemanlar (FEM) yöntemleri uzun yıllardır mühendisler tarafından çeşitli heyelan stabilitesi problemleri için kullanılmaktadır. LEM, heyelan analizlerinde yaygın olarak kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Bu yöntem, zemini dikey dilimlere ayırarak her dilim için güvenlik faktörünü (Fs) ve gerilmeleri statik denge denklemleri kullanarak hesaplar (Sari, 2023). LEM, mühendislik uygulamalarında sıklıkla tercih edilir çünkü hesaplamalar nispeten basittir ve farklı kayma yüzeyleri üzerinde analiz yapılmasına olanak tanır (Abramson vd., 2002; Fell vd., 2014, Alemdağ, 2016; Alemdağ vd., 2019). Ancak, LEM yöntemleri gerilme-şekil değiştirme ilişkisinin temel fiziksel özelliklerini göz ardı eder ve bu nedenle gerilme dağılımını gerçekçi bir şekilde hesaplayamaz (Duncan & Wright, 2005). FEM, son yıllarda zemin stabilitesi analizlerinde giderek daha fazla ilgi görmektedir. Bu yöntem, zeminin gerilme-deformasyon davranışını daha gerçekçi bir şekilde modelleyebilir (Sari, 2024). FEM analizleri, karmaşık geometrilerin ve heterojen zemin koşullarının daha doğru bir şekilde incelenmesini sağlar. Ayrıca, FEM ile yapılan analizler, şev stabilitesini etkileyen dinamik ve statik yüklemelerin etkilerini de kapsayabilir (Griffiths & Lane, 1999; Fredlund & Rahardjo, 1993). Zeminin gerilme-deformasyon davranışını modelleme yetenekleri nedeniyle, FEM analizleri son yıllarda daha fazla ilgi görmektedir (Sari, 2023).

Zığ heyelan sahası Azerbaycan'ın başkenti Bakü'nün Yeni Güneşli yerleşim bölgesinin güneydoğu kesiminde, Zığ gölünün kuzeyinde, Zığ-Hövsan karayolunun başlangıcında, Zığ platosunun güneydoğu yamacında yer almaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Zığ Heyelan Çalışma Alanının Google Earth Üzerinde Yer Bulduru Haritası

Figure 1. Location Map of Zığ Landslide Study Area on Google Earth

Zığ heyelan alanı, 1981 yılında yapılan gözlem çalışmaları sırasında belirlenmiştir. Jeoloji kesitini oluşturan yüksek gözenekli ve çatlaklı zeminler ve kayaların eğim yönünde uzaması, özel konut yapımı için yamacın keskin bir şekilde kesilmesi, düzensiz suvarma ve yetersiz kanalizasyon sistemleri nedeniyle atık sularının yamaca akması sonucu boşluk suyu basıncının artmasına ve zemin kohezyonunun azalmasına neden olmuştur (Niftiyev & Veliyev, 2016).

Yer yer jips mercikleri içeren kesimlerde su ile temas eden jipsin çözünmesi, boşluk suyu basıncını artırarak zeminin kayma direncini düşürür ve heyelanların daha kolay tetiklenmesine yol açar. Özellikle Zığ bölgesinde, düzensiz suvarma ve atık sularının yamaca akması jipsin daha hızlı çözünmesine neden olmaktadır. Bu çözünme, yer altı suyu seviyesinde ani değişikliklere ve zemin yapısının stabilitesinin bozulmasına yol açabilir. Yer altı suyu seviyesindeki dalgalanmalar, zeminde boşluklar oluşturarak yapısal bütünlüğü zayıflatır (Gutiérrez vd., 2014).

2. Çalışma alanının jeolojisi

2. Geology of the study area

Bakü bölgesinin jeolojik yapısı, Neojen sisteminin orta ve üst Pliyosen yaşlı birimleri ve Kuvaterner dönemine ait çökeller kompleksleri içermektedir. Kuvaterner (Q) çökelleri Bakü bölgesinde tüm bölümleriyle yaygın olarak temsil edilmektedir (İsrafilbeyov vd., 1983) (Şekil 2).

Bakü çökelleri litolojik olarak killi-kum, kumlu-kil, kireçtaşı ve yumuşak kumtaşlarından oluşur. Çökellerin toplam kalınlığı 50-60 m'dir. Hazar çökelleri, Bakü bölgesinde ve geniş bir alanı kaplamaktadır. Litolojik olarak kum, kil, kumtaşı, kireçtaşı ve konglomera araldanmasından oluşur. Bu çökellerin toplam kalınlığı 40 m'dir. Daha eski kökenli teraslarda bulunmuştur (İsrafilbeyov vd., 1983) (Şekil 2).

Çalışma alanında ağırlıklı olarak Abşeron tabanı eski çökellerinden oluşmuştur. Abşeron çökelleri litolojik olarak kum, kireçtaşı, silt ve kilden oluşur (İsrafilbeyov vd., 1983).

3. Malzeme ve yöntem

3. Material and method

Analiz yöntemlerinin kullanımıyla ilgili çalışmalar, arazi, laboratuvar ve ofis çalışmaları olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sahasında birimlerin, mühendislik özellikleri ile yeraltı su durumunu tespit etmek amacıyla 6 adet (BH-1, BH-2, BH-3, BH-4, BH-5 ve BH-6) 60 m ile 80 m arasında değişen, tam karotlu, 48 adet standart penetrasyon deneyi ve sondajlara inklinometre borusu yerleştirilerek açılan kuyularda toplam olarak 5 adet inklinometre ölçümleri yapılmıştır. İlave olarak, 16 adet 20 m ve 40 arasında değişen tam karotlu sondaj yapılmıştır (İsrafilbeyov vd., 1983) (bkz. Şekil 5).

Laboratuvar çalışmaları kapsamında, çalışma alanlarında, zemin araştırma sondajlarından elde edilen numuneler kullanılarak, indeks ve zemin mekaniği deneyleri yapılmıştır.

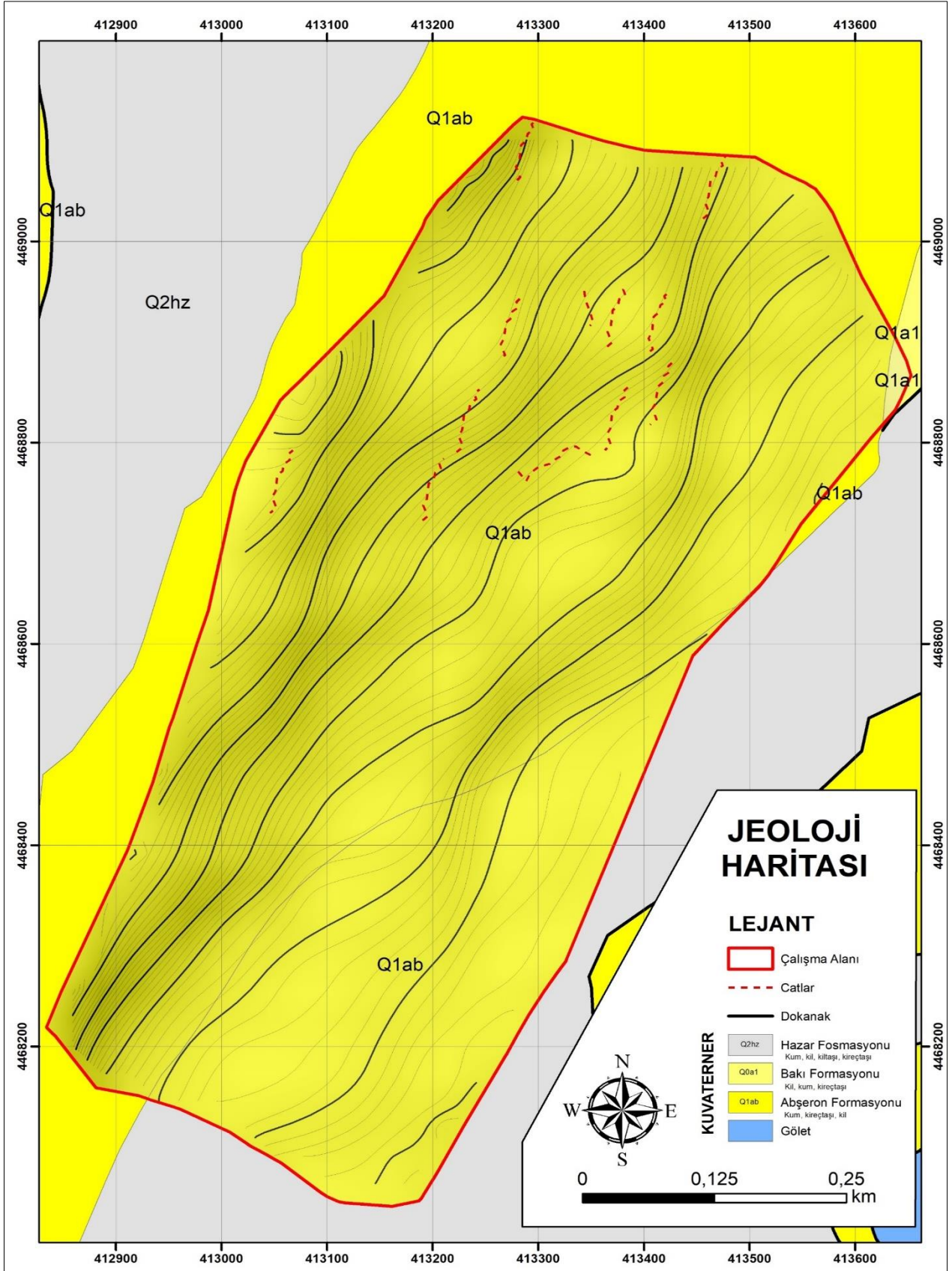
3.1 Heyelan stabilite analizler yöntemleri

3.1 Landslide stability analysis methods

Jeoteknik mühendisliği alanında, heyelan stabilitesi analizi önemli bir araştırma konusu olarak öne çıkmaktadır (Zienkiewicz vd., 1975). Heyelan stabilite analizi, çeşitli bakış açılarından incelenmesine rağmen, genel olarak iki ana görevi yerine getirir: güvenlik faktörünün hesaplanması ve kritik kayma yüzeyi konumunun belirlenmesi (Zheng vd., 2005).

Heyelan stabilitesi analizinde limit denge yöntemi (LEM) ve sonlu elemanlar yöntemi (FEM) ana yöntemler olarak kabul edilir ve dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır (Duncan vd., 2005). LEM, heyelan stabilite analizinde en iyi seçenektir çünkü basit, kullanışlı ve etkilidir. Kayma yüzeyindeki birkaç bloğun statik dengesini varsayarak en önemli kayma yüzeyini ve minimum güvenlik faktörünü hesaplar (Cheng vd., 2007). Bununla birlikte, bu yöntemin, heyelan içindeki gerçek gerilme-deformasyon ilişkisini yansıtamadığı ve kayma yüzeyinin konumunu önceden varsaydığı gibi bazı eksiklikleri olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle

Zienkiewicz vd. daha avantajlı bir yöntem olan Sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak heyelan stabilite analizi yapmak için mukavemet azaltma tekniğini ortaya koymuştur (Zheng vd., 2005).



Şekil 2. Zığ Heyelan Sahasının Jeoloji Haritası
Figure 2. Geological Map of Zığ Landslide Area

3.1.1 Limit denge yöntemi (LEM)

3.1.1 Limit equilibrium method (LEM)

Limit denge yöntemi, heyelan duraylılık analiz yöntemlerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bu yöntem, Coloumb Göçme kriterine dayanarak, göçme yüzeyini doğrusal bir çizgi, dairesel bir yay, logaritmik bir spiral veya diğer bir türden birini kabul eder. Limit denge yaklaşımının temel amacı, gerilme durumunu belirlemek için göçme olasılığı bulunan bir yüzey varsaymaktır.

Heyelan stabilite analizleri için çeşitli limit denge (LEM) yöntemleri geliştirilmiştir. [Fellenius \(1936\)](#), dairesel bir kayma yüzeyi için Ordinary veya İsveç yöntemi olarak adlandırılan ilk yöntemi tanıtmıştır. [Bishop \(1955\)](#), temel normal kuvvet için yeni bir ilişki tanıtan ilk yöntemi geliştirmiştir. Aynı zamanda, [Janbu \(1954\)](#), dairesel olmayan yenilme yüzeyleri için potansiyel bir kayan kütleyle birkaç dikey dilime bölen basitleştirilmiş bir yöntem geliştirmiştir. Sonrular, [Morgenstern-Price \(1965\)](#), [Spencer \(1967\)](#), [Sarma vd. \(1973\)](#), dilimler arası kuvvetler için farklı varsayımlarla ilave katkılarda bulunmuşlar. Spencer ve Morgenstern-Price yöntemlerinin bir uzantısı olarak [Chugh \(1986\)](#) tarafından hem moment hem de kuvvet dengesi koşullarını karşılayan bir Genel limit dengesi (GLE) prosedürü geliştirilmiştir ([Abramson vd., 2002](#)).

Limit denge yöntemi, bir malzemenin yenilmesinin yalnızca maksimum normal veya kayma gerilmesinden değil, her ikisinin bir kombinasyonundan kaynaklandığını kabul eder. LEM yöntemi, zemin özelliklerini ve heyelan geometrisini belirledikten sonra Mohr-Coulomb kriterini kullanarak heyelan stabilitesini hesaplamaktadır. Bu işlem, statik denge denklemleri kullanarak bir güvenlik faktörünü (Fs) bulmak için kullanılmaktadır.

3.1.2 Güvenlik faktörü

3.1.2 Safety factor

Güvenlik faktörü (F) kaymaya karşı koruyucu kuvvetlerin kaymaya neden olan kuvvetlerin oranı şeklinde tanımlanmaktadır. Güvenlik faktörünün hesaplanması için bir kayma yüzeyi varsayımı yapılarak, her bir varsayılan kayma yüzeyi için gerilmeleri ve güvenlik faktörünü hesaplamak için bir veya daha fazla sayıda statik denge denklemi kullanılır ([Duncan vd., 2005](#)).

[Duncan ve Wright'a \(2005\)](#) göre heyelan stabilitesi için en yaygın olarak kullanılan FOS tanımı şöyledir:

$$F = \frac{s}{\tau} \quad (1)$$

Burada, s- mevcut kesme dayanımı ve τ - denge kesme gerilimidir.

Denge kesme gerilmesi, şevin sınır denge durumunda tutulması için gereken kesme gerilmesidir ve aşağıdaki (1) denklemi ile ifade edilir.

$$\tau = \frac{s}{F} \quad (2)$$

Güvenlik faktörü, azaltılmış dayanım kesme gerilmesi (τ) ile limit denge durumunda olacak şekilde, kesme dayanımında azaltma yapılması gereken katsayıdır. Bu tür hesaplamalarda kullanılan usullere limit denge yöntemleri denilmektedir.

Kesme dayanımı genellikle Mohr-Coulomb denklemi ile ifade edilir. Toplam gerilmeler cinsinden kesme dayanımının ifade edildiği durumda, (2) eşitliği şu şekildedir:

$$\tau = \frac{c + \sigma \tan \phi}{F} \quad (3)$$

$$F = \frac{c + \sigma \tan \phi}{\tau} \quad (4)$$

Burada, c ve ϕ zeminin kohezyonu ile sürtünme açısı ve σ da kesme yüzeyi üzerindeki normal gerilmedir. Bu denklemdeki kohezyona ve sürtünmeye aynı güvenlik faktörü değerleri uygulanır. (3) eşitliği

$$\tau = cd + \sigma \tan \phi d \quad (5)$$

şeklinde de yazıla bilir.

Burada:

$$cd = \frac{c}{F} \quad (6)$$

$$\tan \phi d = \frac{\tan \phi}{F} \quad (7)$$

Burada, cd ve ϕd mobilize olan kohezyon ve sürtünme açısını temsil eder.

Kesme dayanımının efektif gerilmelerle ifade edilmesi durumunda (yani, drenajlı kesme dayanımlarının kullanılması), yukarıdaki açıklamalardaki tek değişiklik, (3) denkleminin efektif gerilmeler cinsinden yazılması olacaktır:

$$\tau = \frac{c' + (\sigma - u) \tan \phi'}{F} \quad (8)$$

Bu bağlamda, 'c' ve 'φ' efektif gerilmelerle ifade edilen kesme dayanımı parametrelerini temsil ederken, 'u' ise boşluk suyu basıncını ifade etmektedir (Duncan vd., 2005).

3.1.3 Sonlu elemanlar yöntemleri (FEM)

3.1.3 Finite element methods (FEM)

Sonlu elemanlar yöntemi terimi ilk olarak Clough (1967) tarafından yapısal analiz üzerine bir makalede ortaya çıktı. Daha sonrasında, bu araştırmaları düzenli bir biçimde birleştirerek ve FEM'in matematiksel formalizminin temel prensiplerini kurulumuştur (Zienkiewicz vd., 1975). O zamandan beri FEM, en genel ve güçlü hesaplama tekniklerinden biri haline gelmiştir.

Sonlu elemanlar yöntemine (FEM) dayalı heyelan stabilitesi şevlerin, barajların ve yamaçların stabilitesini değerlendirmek için son birkaç on yılda önemli ölçüde geliştirilmiştir (Zienkiewicz vd., 1975).

Sonlu elemanlar yönteminde bir güvenlik faktörü elde etmek için mukavemet azaltma yöntemi (SRM) olarak adlandırılan ve en yaygın olarak kullanılan, mukavemet azaltma yöntemidir (Zienkiewicz vd., 1975). SRM'nin daha geniş bir açıklaması bir sonraki başlıkta verilmiştir.

3.1.4 Mukavemet azaltma yöntemi (SRM)

3.1.4 Strength reduction method (SRM)

1975 yılında zemin şev stabilite analizi için kesme mukavemeti azaltma (SSR) yöntemi kullanılmıştır (Zienkiewicz vd., 1975). Özellikle bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle birlikte kademeli olarak şev stabilite analizini gerçekleştirmenin birincil yolu haline gelmiştir. Mukavemet azaltma yönteminde, kayma mukavemeti parametreleri olan c ve φ, şev kayması tamamlanana ve denge çözümü elde edilene kadar azaltılır (Zienkiewicz vd., 1989). Zemin şevlerinin güvenlik faktörünü, gerçek kayma mukavemetinin, yenilmeyi önlemek için gereken minimum kesme mukavemetine oranı veya bir şevi yenilme durumuna getirmek için kesme mukavemetinin azaltılması gereken faktör olarak tanımlamıştır (Duncan, 1996).

Mohr-Coulomb malzeme modelinde, güvenlik azaltma faktörü (Fs) kullanılarak hesaplanan kayma dayanımı, denklem (9) ile tespit edilebilir. Bu şekilde, malzemenin yeni mukavemet değerleri elde edilir (Griffiths, 1999).

$$\frac{\tau}{F_s} = \frac{c}{F_s} + \frac{\tan \phi}{F_s} \quad (9)$$

Bu denklem aynı zamanda

$$\frac{\tau}{F_s} = c' + \tan \phi' \quad (10)$$

şeklinde de yazıla bilir. Böyle bir durumda;

$$C_f = \frac{c}{SRF} \quad (11)$$

$$\phi_f = \tan^{-1} \left[\frac{\tan \phi}{SRF} \right] \quad (12)$$

şeklinde olmaktadır (Griffiths & Lane 1999).

c ve φ: kayma mukavemeti parametrelerini, c_f ve φ_f: azaltılan kayma mukavemeti parametrelerini temsil etmektedir.

4. Bulgular

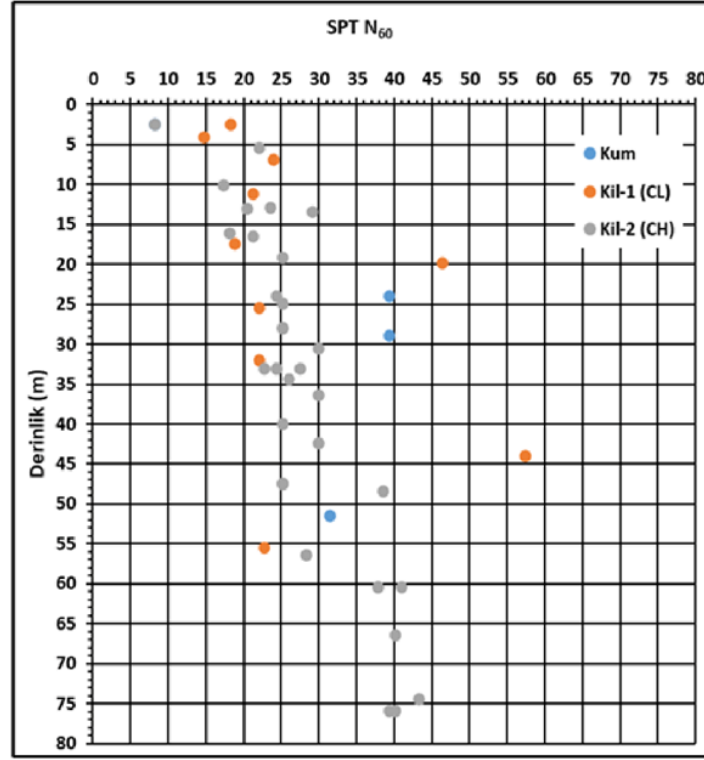
4. Results

4.1. Arazi çalışmaları

4.1. Field studies

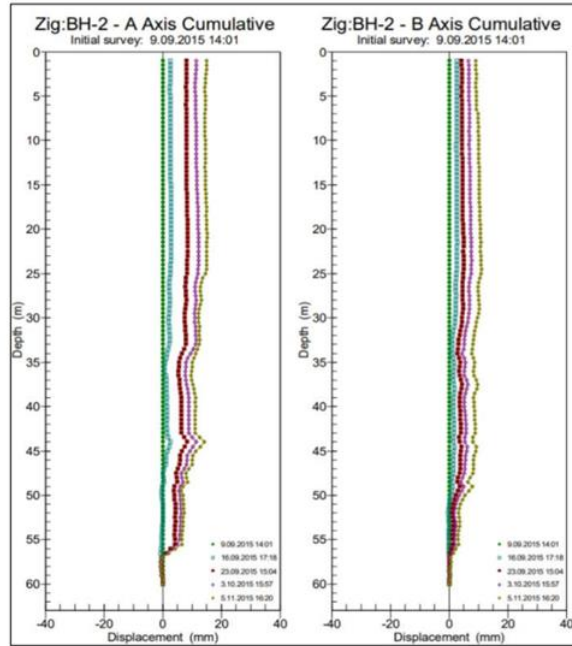
Standart penetrasyon deneyleri sonucunda kum ve killi birimlerden elde edilen N darbe sayılarında, delgi çapı, tij uzunluğu ve tüp tipine göre enerji düzeltmesi yapılmış, % 60 enerji oranına karşılık gelen (N60) değerleri hesaplanmıştır. N60 değerlerinin derinlikle değişimi Şekil 3'de sunulmuştur (Clayton, 1995). Bu deneyler

sonucunda, kıvam sınıflamasına göre kum birimi gevşek –sıkı, kil düzeyleri yumuşak, katı-çok katı, kıvam aralığındadır (Clayton, 1995).

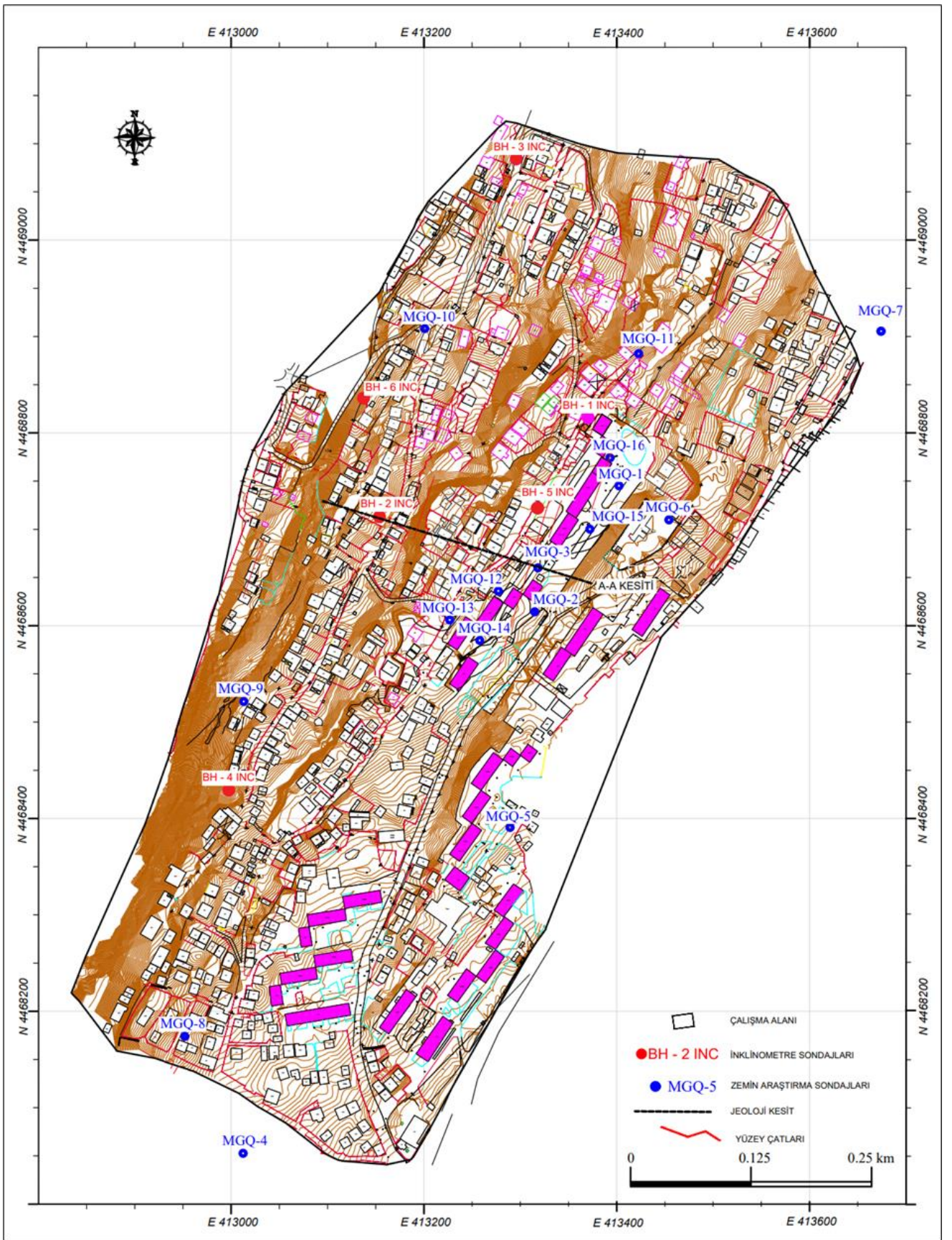


Şekil 3. Standart penetrasyon testi N60 değerlerinin derinlikle değişimi
Figure 3. Variation of standard penetration test N60 values with depth

İnceleme alanında olması muhtemel heyelanın geometrisini ve hızını belirleyebilmek amacıyla BH-1, BH-2, BH-3, BH-4, BH-5 ve BH-6 no'lu kuyularda 6 adet toplamda 420.0 m derinliğinde inklinometre borusu yerleştirilerek açılan kuyularda toplam olarak 5 adet inklinometre ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. BH-2 inklinometre kuyusunda A, B ekseninde inklinometre okumaları
Figure 4. Inclinometer readings on A, B axis in BH-2 inclinometer borehole



Şekil 5. Zığ heyelan çalışma alanında sondaj ve inklinometre kuyularının dağılımı
Figure 5. Distribution of boreholes and inclinometer in Zığ landslide study area

İnklinometre ölçümlerine göre hareket yüzeyden 0,0-15,0; 38,0-42,0; 55,0 m kadar inmektedir. Ölçümlerdeki maksimum 0,34 mm /gün olarak belirlenmiştir (Şekil 4) (Tablo 1).

Tablo 1. İnklinometre ölçümleri özet tablosu**Table 1.** Summary table of inclinometer measurements

Sondaj No	Derinlik (m)	Kayma Hareketi			
		Ölçüm Süresi (gün)	Max Kayma Miktarı (mm)	Kayma Derinliği (m)	Hareketin hızı (mm/gün)
BH-1 İNC	60	56	19.12	12.0	0.34
BH-2 İNC	60	56	15.08	56.5	0.27
BH-4 İNC	80	21	3.73	27.1	0.18
BH-5 İNC	60	56	11.51	12.0	0.20
BH-6 İNC	80	56	12.01	53.0	0.21

Yapılan 17 sondaj ile yeraltı su tablası (YASS) ölçülerek, statik seviye belirlenmiştir (Şekil 5). Elde edilen veriler Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Yapılan sondajlara ait YASS bilgileri**Table 2.** Groundwater information for the conducted drills

Sondaj No	Kuyu Derinliği (m)	YASS derinliği (m)
BH-1	60	5.6
BH-2	60	10.9
BH-3	80	14.3
BH-4	80	7.3
BH-5	60	4.7
BH-6	80	15.1
MGQ-1	20	7.6
MGQ-2	20	5.1
MGQ-3	20	5.8
MGQ-4	20	13.5
MGQ-5	20	5.1
MGQ-6	20	7.9
MGQ-7	20	6.0
MGQ-8	40	7.3
MGQ-9	40	9.0
MGQ-10	40	8.0
MGQ-11	20	6.6

4.2. Laboratuvar çalışmaları

4.2. laboratory studies

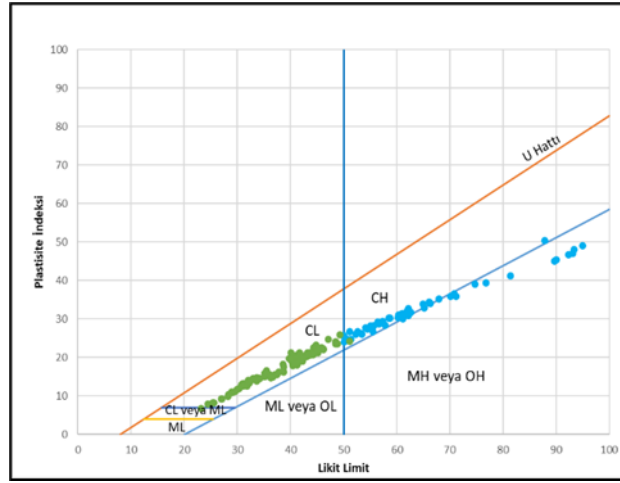
Çalışma alanında Abşeron çökellerinde, indeks özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan, zemin araştırma sondajlarından elde edilen örnekler üzerinde, doğal su içeriği, doğal birim hacim ağırlık, elek analizi ve atterberg limitleri deneyleri yapılmıştır. Abşeron çökellerinde dolgu, kumlu ve killi örnekler üzerinde deneyler yapılmış. Dolgu birimine ait numuneler üzerinde yapılan doğal su içeriği ise yaklaşık %8.5 ile %31.1 arasında, doğal birim hacim ağırlığı deneylerinde 18.3 kN/m³ ile 20.5 kN/m³ arasında değerler tespit edilmiştir. Kum birimine ait numuneler üzerinde yapılan doğal su içeriği ise %7.1 ile %21.5 arasında, doğal birim hacim ağırlığı deneylerinde 19.2 kN/m³ ile 20.5 kN/m³ arasında değerler tespit edilmiştir.

Abşeron çökelleri, killi örneklerinde yapılan, atterberg limitleri deneyi sonuçları plastisite kartında değerlendirilmiştir (ASTM D4318-00, 2018) (Şekil 6). Kil örneklerin %64’i, birleştirilmiş zemin sınıflamasına göre (USCS), düşük ve orta plastisiteli inorganik killer (CL) örneklerin %29’i yüksek plastisiteli inorganik killer (CH) sınıfında olup %7’i gibi az bir oranı ise killi kum, killi silt ve siltli zeminler (ML ve MH) sınıfındadır (ASTM D2487-06, 2006).

Elek analizi sonuçlarına göre; Abşeron çökellerine ait düşük ve orta plastisiteli inorganik killer (CL) % 28.1 kum, %71.9 kil+silt ve yüksek plastisiteli inorganik killer (CH) %7.1 kum ve %92.9 kil+silt dane boyu malzeme içermektedir.

Kil içerikli birimler, birleştirilmiş zemin sınıflamasına göre (USCS) göre 2’e ayrılarak incelenmiştir. Düşük ve orta plastisiteli inorganik killer (CL) Kil-1, yüksek plastisiteli inorganik killer (CH) Kil-2 olarak değerlendirilmiştir.

Düşük ve orta plastisiteli inorganik killere (CL) birimine ait numuneler üzerinde yapılan doğal su içeriği ise %11.2 ile %35.1 arasında, doğal birim hacim ağırlığı deneylerinde genel olarak 18.8 kN/m^3 ile 21.5 kN/m^3 arasında değerler tespit edilmiştir. Yüksek plastisiteli inorganik killere (CH) ait numuneler üzerinde yapılan doğal su içeriği ise %14.2 ile %38.2 arasında, doğal birim hacim ağırlığı deneylerinde genel olarak 18.5 kN/m^3 ile 21.7 kN/m^3 arasında, değerler tespit edilmiştir.



Şekil 6. İnce daneli örneklerin plastisite kartındaki dağılımı

Figure 6. Distribution of fine-grained samples on the plasticity card

Abşeron çökellerine ait, killi birimlerde ve dolgu malzemesinde konsolidasyonsuz ve drenajsız üç eksenli basınç (UU) (ASTM D 2850-15 2015) ve GOCT 12248 standartına göre konsolidasyonlu ve drenajlı tek yüzeyli kesme deneyleri yapılmıştır (GOCT 12248, 2010) (Tablo 3). Kesme deneyi, GOCT 12248 standartına göre QQP-30 tipi tek yüzeyli kesme cihazında gerçekleştirilir (Şekil 7). Deney sırasında zemin belirli bir düşey yükü (0.1; 0.2; 0.3 Mpa) yüklenir ve yatay kesme yüküyle kesilir.



Şekil 7: a) QQP-30 tipi kesme cihazı, b) Hidroproje sıkıştırma cihazı.

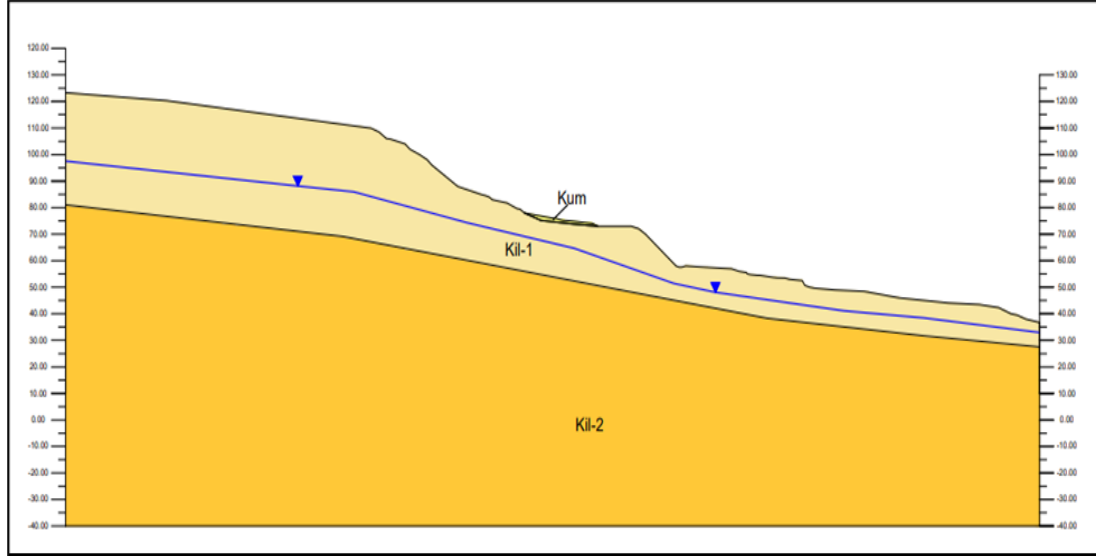
Figure 7: a) QQP-30 type cutting device, b) Hydroproject compression device.

Deney için doğal su içeriğinde veya suya doyurulmuş numuneler kullanılır. Öncelikle zemin numunesinden numune alıcı kullanılarak üç adet zemin numunesi alınır. Numune alıcıların alanı 40 cm^2 'den ($d=7,14 \text{ cm}$) az olmamalıdır. Daha sonra bu numune alıcılar sıkıştırma ünitesine yerleştirilir ve sıkıştırma ünitesinde konsolide edilerek su ile doldurulur. (Şekil 7 b). Zemin numunelerinin suya doyma süresi silt için 6-12 saat, kil ($PI < 22$) için 12 saat, kil ($PI > 22$) için ise 36 saat'dır. Daha sonra numuneler kesme ünitesinde 30 dakika bekletilir. Her üç numuneler de kesme ünitesine sırasıyla yerleştirilerek 0.1; 0.2; 0.3 MPa normal yük verilir. Deney o zaman son buluyor ki, bir sonraki yüklemde zeminin bir kısmı diğer kısmından kopmalı veya kesitin toplam deformasyonu 5 mm'den fazla olmalıdır.

5. Heyelan stabilite değerlendirilmesi

5. Landslide stability evaluation

Doğru sonuçlara ulaşabilmek için dayanıklılık analizlerinde birçok farklı yerden kesitlerin incelenmesi gerekmektedir. Duraylılık analizlerinin yapılması amacıyla Zığ heyelan sahasında en kritik kesit doğrultusu belirlenmiştir (bkz. Şekil 5). Bu çalışmada kritik kesit olarak kabul edilen A-A kesiti incelenmiştir (Şekil bkz.5). Kesiti jeolojilerinin oluşturulması amacıyla 2 adet sondaj logları kullanılmıştır. Aynı zamanda arazi çalışmalarıyla belirlenen kesit güzergahları boyunca heyelan jeolojisi çalışmaları gerçekleştirilmiş ve kullanılacak kesitlerin jeolojik detayları kesitlere aktarılmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. İnceleme alanına ait jeolojik kesit (A-A)

Figure 8. Geological section of the study area (A-A)

Analizler statik ve sismik koşullarda yapılmış, zeminlerin doruk ve kalıcı kohezyon (c) içsel sürtünme açısı (ϕ) değerlerinin tayini için laboratuvar deneyi sonuçlarından faydalanılmıştır. Zeminlerin elastisite modülü sonuçları literatürden alınmıştır (Bowles 1998). Analiz için poisson oranı, killer için 0.4 ve kum için ise 0.25 olarak alınmıştır (Tablo 3).

Çalışma sahasının bulunduğu Azerbaycan'ın başkenti Bakü'de en büyük deprem 2000 yılında 6.3 büyüklüğünde kaydedilmiştir. Azerbaycan'da en büyük yer ivmesi (PGA) 0.22 g ve Bakü için 0.13-0.16 g olarak bildirilmektedir (Akhundov vd., 2010). Çalışma sahası için PGA 0.15, yatak sismik katsayısı için 0.075 g, dikey sismik katsayısı için 0.037 g olarak kabul edilmiştir.

Model üzerinde hem limit denge hem de sonlu elemanlar analiz yöntemiyle sismik analizler yapılmıştır. Depremleri durumu yansıtan kuvvet bileşenlerinin kullanıldığı Psödo-statik analizler Hynes – Griffin ve Franklin (1984) tarafından önerildiği şekli ile inceleme sahalarında etkin olan maksimum yatay yer ivmesinin (PGA) yarısı seçilerek yapılmıştır (Hynes-Griffin & Franklin, 1984).

Kesitlerin analizleri için (LEM ve FEM), kesit güzergahı ve yakınındaki lokasyonlardan alınan numuneler üzerinde yapılan laboratuvar sonuçları parametreleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3. Limit Denge (LEM) ve Sonlu Elemanlar (FEM) analizlerinde kullanılan jeoteknik parametreleri
Table 3. Geotechnical parameters used in Limit Equilibrium (LEM) and Finite Element (FEM) analyses

Kesit No	Kesit katmanları	Birim hacim ağırlık γ (kN/m ³)	Poisson Oranı μ	Elastisite Modülü (Mpa)	Kohezyon c' (kPa)		İçsel Sürtünme Açısı ϕ' (°)	
					Doruk	Kalıcı	Doruk	Kalıcı
A-A	Kum	19.9	0.25	26500	5	3	32	28
	Kil-1 (CL)	20.0	0.4	11400	26	20	23	17
	Kil-2 (CH)	19.5	0.4	12600	42	34	18	13

5.1 Sonlu elemanlar yöntemi uygulanarak stabilitesi analizi

5.1 Stability analysis by applying the finite element method

Sonlu elemanlar yöntemi (FEM) ile analizler Phase (RS2) yazılımında yapılmıştır. Statik ve sismik analizler için RS2 yazılımında doruk ve kalıcı parametreler kullanılmıştır (Tablo 3). Modelde yenilme ölçütü olarak Mohr-Coulomb kriteri kabul edilmiş ve güvenlik faktörünü veren Dayanım Azaltma Faktörü (Strength Reduction Factor-SRF) seçilmiştir. Statik ve sismik analizler yapılarak kayma dairesinin yeri ve güvenlik faktörü bulunmuştur (Şekil 9, Tablo 4). Statik ve sismik kesitlere ait sayısal çözümler neticesinde maksimum makaslama birim deformasyon (maximum shear strain) Şekil 9'da sunulmuştur.

5.2 Limit denge yöntemi uygulanarak stabilite analizi

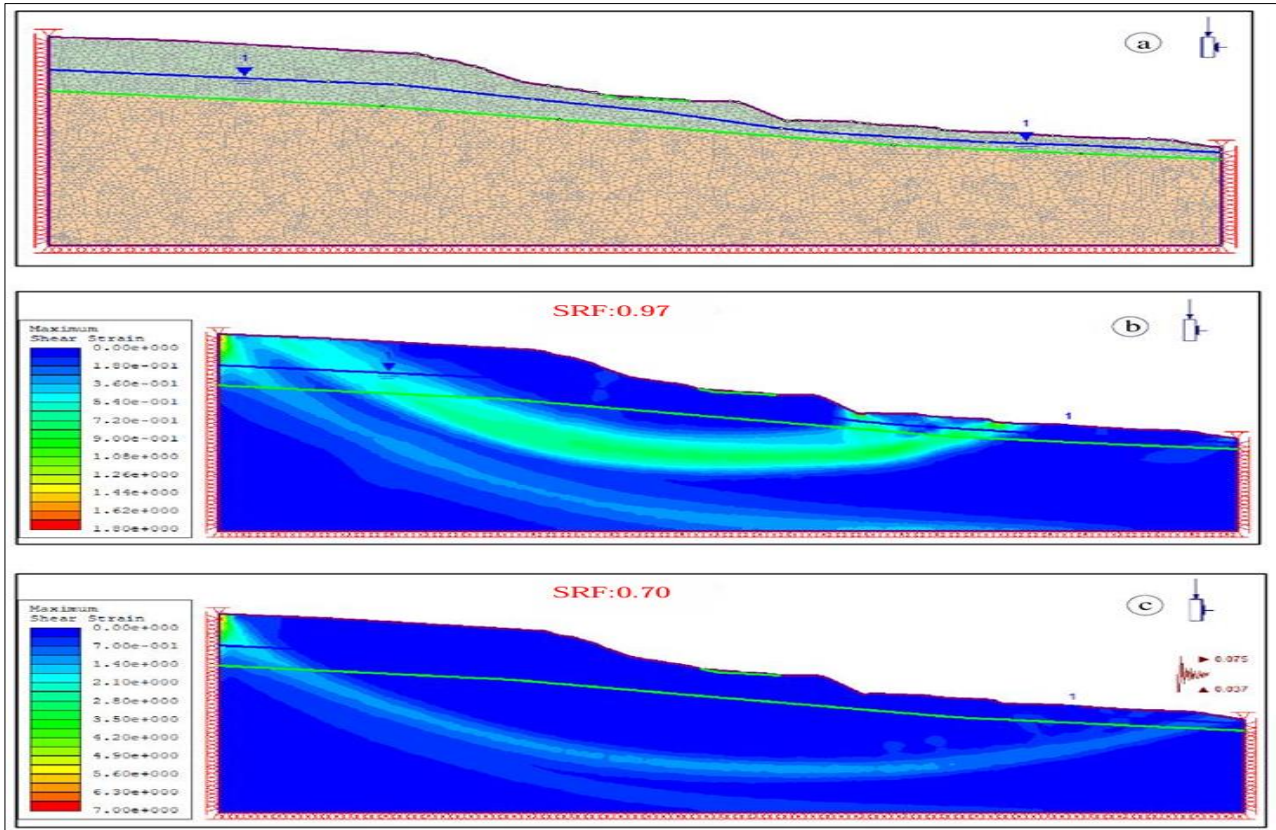
5.2 Stability analysis by applying the limit equilibrium method

Slide 2D limit denge programında oluşturulan modeller üzerinde Morgenstern-Price yöntemi esas alınarak statik ve sismik analizler yapılarak kayma dairesinin yeri ve güvenlik faktörü bulunmuştur. İlk önce model kesiti sonlu elemanlar yöntemi ile RS2 yazılımında çözülmüştür. Daha sonra FEM yöntemi için kullanılan RS2 yazılımında oluşturulan dosyadan doğrudan Slide yazılımına aktarılarak analiz edilmiştir. Statik ve sismik analizleri için doruk ve kalıcı kayma mukavemeti laboratuvar sonuçları dikkate alınmıştır (Tablo 3). Modellerde yenilme ölçütü olarak Mohr-Coulomb kriteri kabul edilmiştir. Kesite ait sayısal görselleri Şekil 10, Şekil 11'de ve analiz sonuçları Tablo 5'de sunulmuştur.

Tablo 4. Phase2 programı ile yapılan stabilite analizinin sonuçları

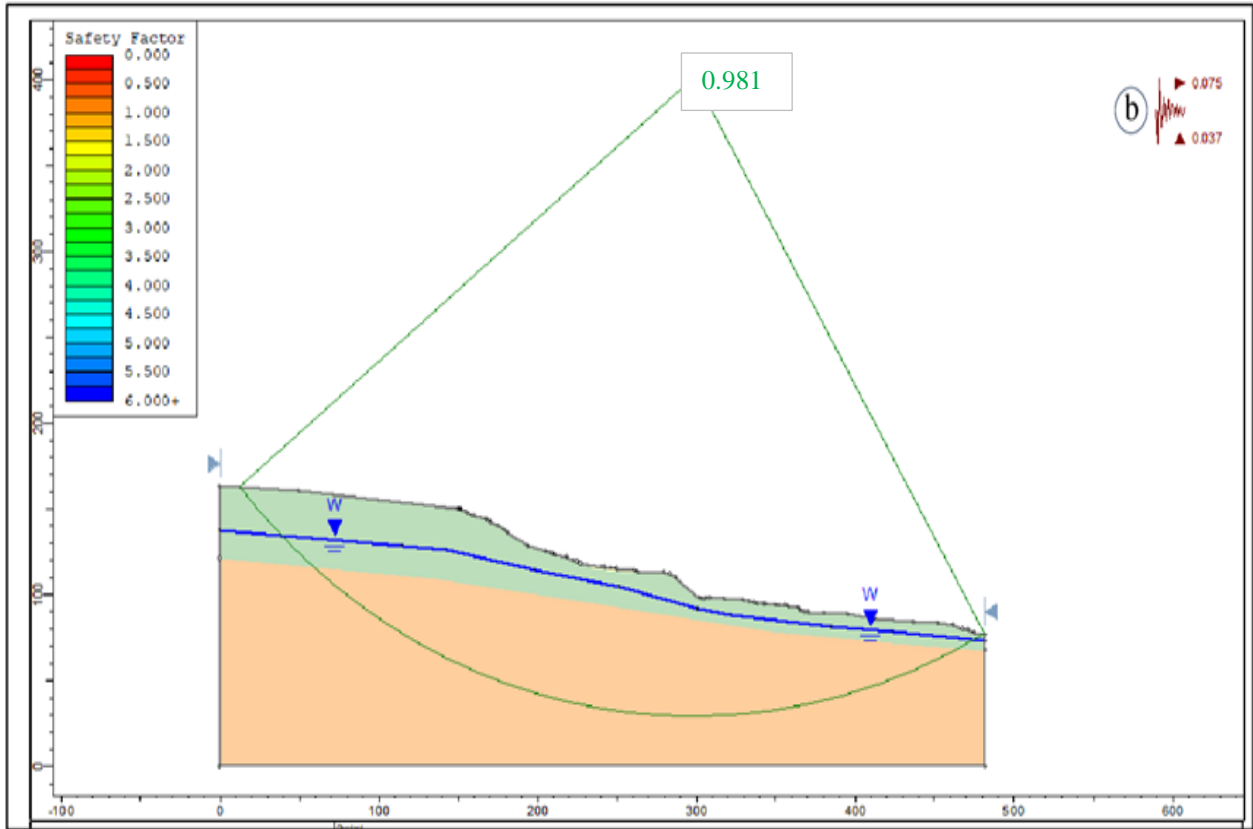
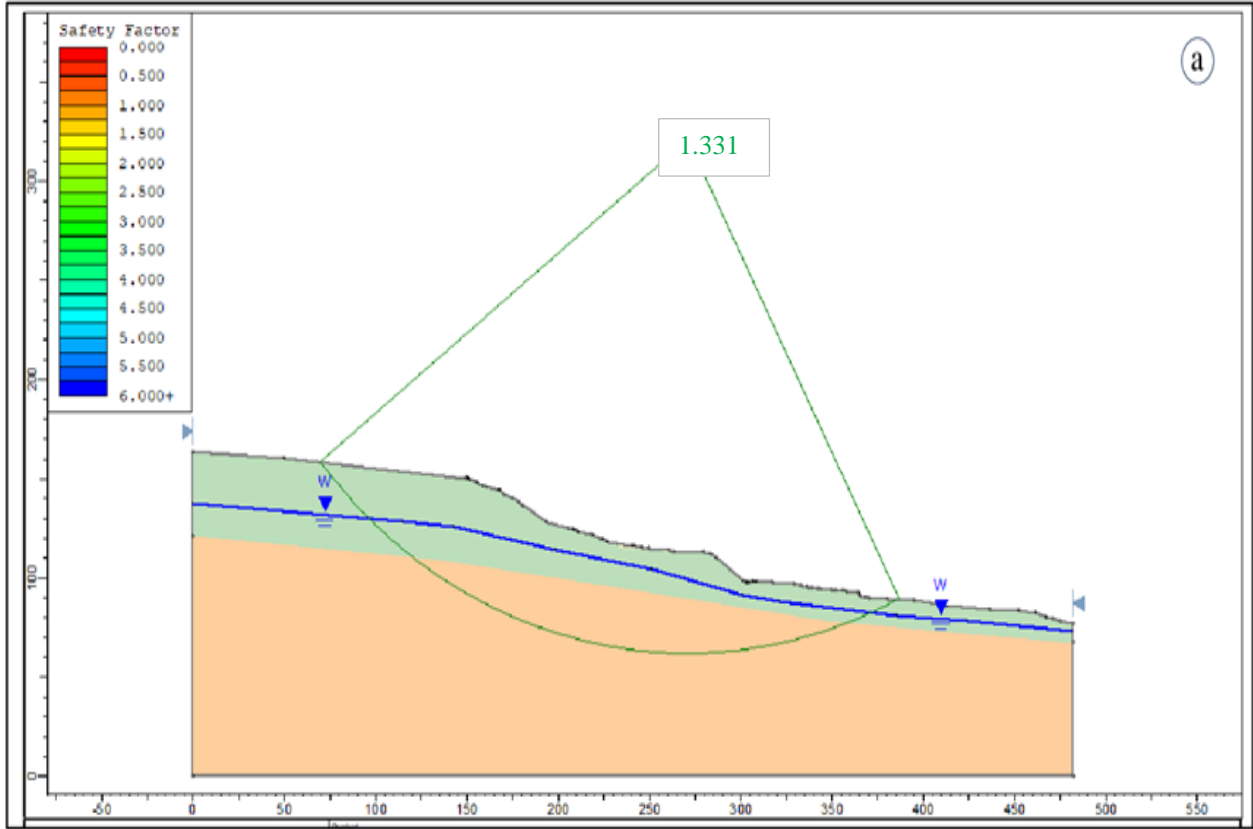
Table 4. Results of the stability analysis performed with the Phase2 program

Analiz Programı	Malzeme Modeli	Analiz Yöntemi	Statik Durum Fs	Sismik Durum Fs
Phase2	Mohr-Coulomb	SRF	0.97	0.70

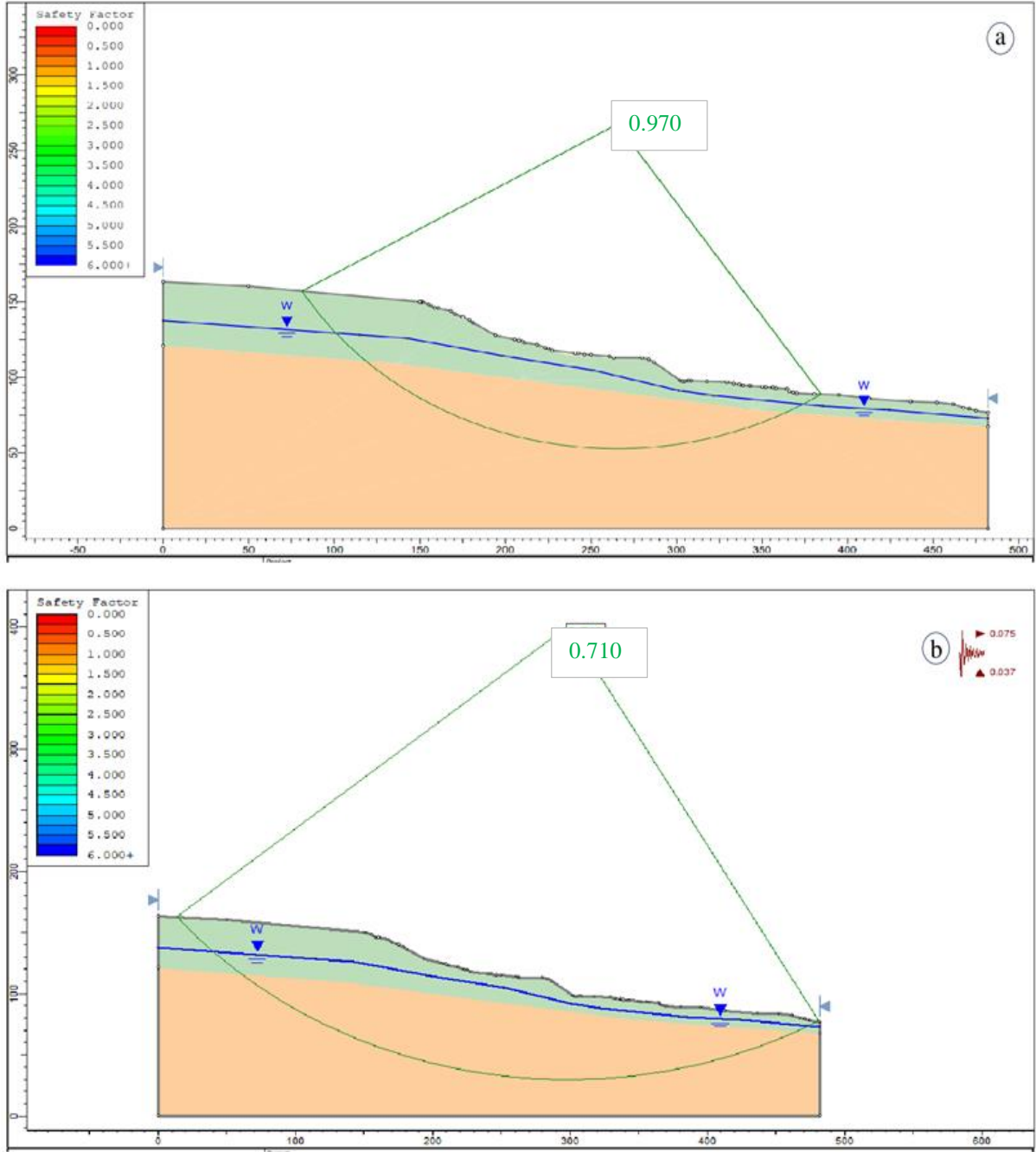


Şekil 9. A-A kesiti 2D FEM duraylılık analizi sonucu. (a) Analize Yönelik RS2 modeli (b) Statik koşullarda Güvenlik Faktörü ve Maksimum Makaslama Yer Değişirgesi, (c) Sismik koşullarda Güvenlik Faktörü ve Maksimum Makaslama Yer Değişirgesi

Figure 9. C-C section 2D FEM stability analysis result. (a) RS2 model for analysis (b) Number of Safety and Maximum Shear Strain under static conditions, (c) Number of Safety and Maximum Shear Strain under seismic conditions



Şekil 10: A-A kesiti doruk parametrelere statik (a) ve sismik (b) koşullarda duraylılık analizi sonucu
 Figure 10: Result of stability analysis for A-A section peak parameters in static (a) and seismic (b) conditions



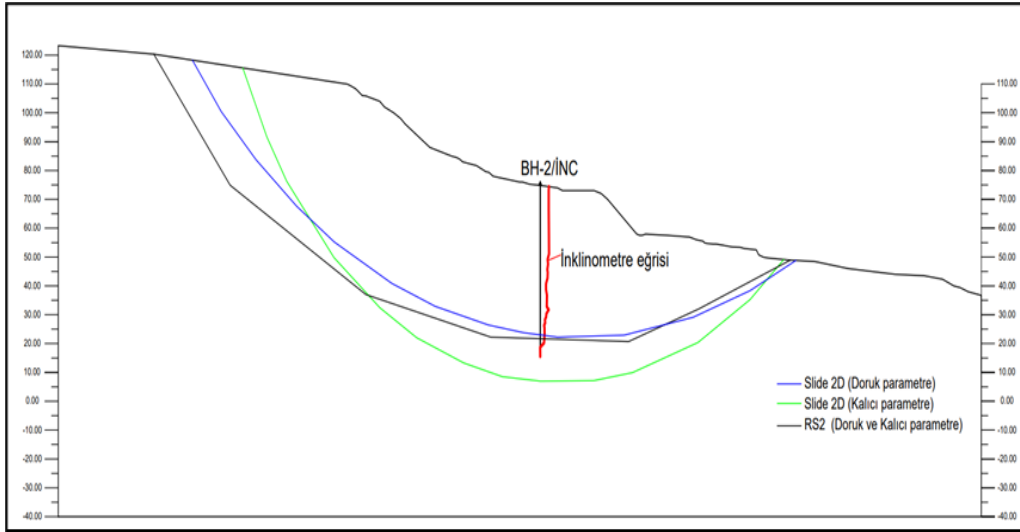
Şekil 11. A-A kesiti kalıcı parametrelere statik (a) ve sismik (b) koşullarda duraylılık analizi sonucu
Figure 11. Result of stability analysis on residual parameters of section A-A in static (a) and seismic (b) conditions

Tablo 5. Slide 2D programı ile yapılan stabilite analizinin sonuçlar
Table 5. Results of stability analysis performed with Slide 2D program

Analiz Programı	Malzeme Modeli	Analiz Yöntemi	Statik Durum Fs		Sismik Durum Fs	
			Doruk	Kalıcı	Doruk	Kalıcı
Slide 2D	Mohr-Coulomb	Morgenstern-Price	1.331	0.970	0.983	0.710

Şekil 12’de FEM ve LEM bilgisayar yazılımlarından elde edilen kayma yüzeyleri, gerçekleştirilen inklinometre ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Kayma yüzeylerinin sonuçları arasındaki benzerliklerin ve farklılıkların daha açık bir şekilde görülebilmesi için grafik üzerinde görselleştirilmiştir. Statik koşullarda, Slide 2D yazılımıyla doruk parametreleri kullanılarak belirlenen kayma düzlemi mavi renkte, kalıcı

parametrelerle belirlenen kayma düzlemi ise yeşil renkte gösterilmiştir. Aynı kesit grafikte, FEM ile elde edilen kayma düzlemi ise siyah renkte temsil edilmiştir.



Şekil 12. FEM ve LEM 'e dayalı olarak kayma yüzeyi
Figure 12. Slip surface based on FEM and LEM.

6. Tartışma

6. Discussion

Bu çalışmada, Zığ heyelan sahasında yapılan analizler sonucunda elde edilen bulgular, limit denge yöntemi (LEM) ve sonlu elemanlar yöntemi (FEM) arasındaki karşılaştırmalı değerlendirmelerle ele alınmıştır. Her iki yöntemin de Mohr-Coulomb yenilme kriterine dayandığı ve doruk ile kalıcı parametreler kullanılarak hesaplamalar yapıldığı görülmüştür.

FEM analizlerinde ise Phase2 yazılımı kullanılarak yapılan statik ve sismik koşullardaki analizlerde, doruk ve kalıcı parametrelerle hesaplanan güvenlik faktörleri sırasıyla 0.97 ve 0.70 olarak belirlenmiştir (Şekil 9). Bu sonuçlar, FEM'in her iki koşulda da daha düşük güvenlik faktörleri sunduğunu ve özellikle sismik koşullarda stabilitenin sağlanmadığını ortaya koymaktadır.

LEM analizlerinde, Slide 2D yazılımı kullanılarak yapılan statik ve sismik koşullardaki analizlerde doruk parametrelerle bulunan güvenlik faktörü statik koşullar için 1.331, sismik koşullarda ise 0.981 olarak tespit edilmiştir (Şekil 10). Kalıcı parametrelerle yapılan analizlerde ise güvenlik faktörü statik koşullar için 0.97, sismik koşullarda ise 0.71 olarak belirlenmiştir (Şekil 11). Bu sonuçlar, LEM'in özellikle doruk parametrelerle yapılan analizlerde daha yüksek güvenlik faktörleri sunduğunu, ancak sismik koşullarda stabilitenin sağlanmadığını göstermektedir.

Bu sonuçlar, daha önce yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında tutarlılık göstermektedir. [Abramson vd., \(2002\)](#) tarafından yapılan çalışmada, LEM analizlerinin genel olarak daha yüksek güvenlik faktörleri sunduğu ve FEM'in daha detaylı ve hassas analiz yapabilme yeteneği vurgulanmıştır. [Griffiths & Lane \(1999\)](#) ise FEM'in, özellikle karmaşık geometrilerde ve heterojen zemin koşullarında daha doğru sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmalarda da görüldüğü gibi, LEM ve FEM yöntemleri farklı avantajlar sunmaktadır ve her iki yöntemin de kullanılması daha kapsamlı bir değerlendirme sağlamaktadır. Bu çalışma, LEM ve FEM'in birlikte kullanımının heyelan analizlerinde daha kapsamlı ve güvenilir sonuçlar elde edilmesine olanak sağladığını göstermektedir.

7. Sonuç

7. Conclusion

LEM analizlerinde, Slide 2D yazılımı kullanılarak yapılan statik ve sismik koşullardaki analizlerde, doruk parametrelerle bulunan güvenlik faktörü statik koşullar için 1.331, sismik koşullarda ise 0.981 olarak tespit edilmiştir. Kalıcı parametrelerle yapılan analizlerde ise güvenlik faktörü statik koşullar için 0.97, sismik

koşullarda ise 0.71 olarak belirlenmiştir. FEM analizlerinde ise Phase2 yazılımı kullanılarak yapılan statik ve sismik koşullardaki analizlerde, doruk ve kalıcı parametrelerle hesaplanan güvenlik faktörleri sırasıyla 0.97 ve 0.70 olarak belirlenmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. Analiz sonuçlarının karşılaştırma tablosu

Table 6. Comparison table of analysis results

Analiz Programı	Malzeme Modeli	Analiz Yöntemi	Statik Durum, Fs		Sismik Durum, Fs	
			Doruk	Kalıcı	Doruk	Kalıcı
Slide 2D	Mohr-Coulomb	Morgenstern-Price	1.331	0.970	0.981	0.710
Phase2	Mohr-Coulomb	SRF	0.97		0.700	

Çalışmanın bulgularından biri, LEM analizlerinde Slide 2D yazılımında doruk parametrelerle ve FEM ile yapılan analizlerde bulunan kayma düzlemlerinin inklinometre ölçümleri ile uyumlu olduğunu, Slide 2D yazılımında kalıcı parametrelerle bulunan kayma düzlemi ise daha derin seviyelerde yer aldığını göstermektedir (Şekil 12).

Arazide bulunan bireysel bahçe alanlarının düzensiz sulanması ve kanalizasyon sisteminden kaynaklı kaçakların olması ek olarak da yağışın yeraltı su tablasını yükselterek, zeminlerin birim ağırlıklarını artırarak, kayma mukavemetini azaltmaya yol açmıştır (Niftiyev & Veliyev, 2016). Aynı zamanda gözenek suyu basıncında artışlar güvenlik faktörünü etkilemekte ve yamacın doymuş koşullar altında kaymaya karşı hassas olduğunu göstermektedir.

Heyelan riskinin azaltılması için bölgenin düzenli olarak izlenmesi, yeraltı su seviyesinin kontrol edilmesi ve uygun mühendislik çözümlerinin uygulanması gerekmektedir. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, daha detaylı jeoteknik analizler ve farklı modelleme yaklaşımlarının kullanılması, bölgenin stabilitesini daha iyi değerlendirecek ve olası riskleri daha etkin bir şekilde yönetmeyi sağlayacaktır. Bu çalışmanın bulguları, Zığ heyelan sahasında alınacak önlemler ve gelecekte yapılacak araştırmalar için önemli bir rehber niteliği taşımaktadır.

Kaynaklar

References

- Abramson, L. W., Lee, T. S., Sharma, S., & Boyce, G. M. (2002). *Slope stability and stabilization methods*. John Wiley & Sons.
- Akhundov, A., Mammadli, T., Garaveliyev, E., Yetirmishli, Q., and Tanircan, G. (2010) Seismic Hazard Assessment for Azerbaijan," *The NATO Science for Peace and Security Programme*
- Alemdag, S., Zeybek, H. I., & Kulekci, G. (2019). Stability evaluation of the Gümüşhane-Akçakale cave by numerical analysis method. *Journal of Mountain Science*, 16(9), 2150-2158.
- Alemdağ, S. (2016). Toprak dolgulu barajlarda gövde duraylılığının limit denge ve sayısal analiz yöntemleri ile değerlendirilmesi: Türkiye'den bir atık barajı örneği. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2), 157-173.
- ASTM D 2850-15. (2015). *Standard Test Method for Unconsolidated-Undrained Triaxial Compression Test on Cohesive Soils*
- ASTM D2487-06. *Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System)*.
- ASTM D4318-00. (2018). *Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils*
- Bowles, J. E., & Guo, Y. (1998). *Foundation analysis and design* (Vol. 5, p. 127). New York: McGraw-hill.
- Cheng, Y. M., Lansivaara, T., & Wei, W. B. (2007). Two-dimensional slope stability analysis by limit equilibrium and strength reduction methods. *Computers and geotechnics*, 34(3), 137-150. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2006.10.011>

- Clayton, C. R. (1995). *The standard penetration test (SPT): methods and use*. Construction Industry Research and Information Association.
- Clough, R. W., & Woodward III, R. J. (1967). Analysis of embankment stresses and deformations. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, 93(4), 529-549. <https://doi.org/10.1061/JSFEAQ.0001005>
- Duncan, J. M. (1996). State of the art: limit equilibrium and finite-element analysis of slopes. *Journal of Geotechnical engineering*, 122(7), 577-596. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:7\(577\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:7(577))
- Duncan, J. M., Wright, S. G., & Kayabalı, K. (2005). *Zemin şevlerinin duraylılığı*. Gazi.
- Fell, R., Corominas, J., Bonnard, C., Cascini, L., Leroi, E., & Savage, W. Z. (2008). Guidelines for landslide susceptibility, hazard and risk zoning for land use planning. *Engineering geology*, 102(3-4), 99-111
- Griffiths, D. V., & Lane, P. A. (1999). Slope stability analysis by finite elements. *Geotechnique*, 49(3), 387-403. <https://doi.org/10.1680/geot.1999.49.3.387>
- Griffiths, D. V., & Marquez, R. M. (2007). Three-dimensional slope stability analysis by elasto-plastic finite elements. *Geotechnique*, 57(6), 537-546. <https://doi.org/10.1680/geot.2007.57.6.537>
- Gutiérrez, F., Parise, M., De Waele, J., & Jourde, H. (2014). A review on natural and human-induced geohazards and impacts in karst. *Earth-Science Reviews*, 138, 61-88.
- Hynes-Griffin, M. E., & Franklin, A. G. (1984). Rationalizing the seismic coefficient method. *Miscellaneous paper GL-84*, 13.
- İsrafilbeyov, İ.A., Listenqarten, V.A., Şahsuvarov, A.S.(1983) Альбом гидрогеологических и инженерно-геологических карт Апшеронского полуострова масштаба 1:50000 ГУГК СССР.
- Niftiyev, Ş., Veliyev, S. (2016). *Suraxanı rayonunun Zığ sahəsində ekzogen geoloji proseslərin öyrənilməsi işlərinin nəticələri haqqında Hesabat*. Fövqəladə Hallar Nazirliyi Tikintidə Təhlükəsizliyə Nəzarət Dövlət Agentliyinin "Azərinqaatlayihə" DBLKTI.
- Öztürk, S., Beker, Y., Sarı, M., & Pehlivan, L. (2021). Estimation of ground types in different districts of Gümüşhane province based on the ambient vibrations H/V measurements. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 39(4), 374-391.
- Rocscience Inc. Phase2. (2001) 2D finite element program for calculating stresses and estimating support around underground excavations, Rocscience Inc.
- Sarı, M., & Öztürk, S. (2018). Detection of the complex ground problems by ground penetrating radar: Examples from Gümüşhane University. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 36(4), 1297-1310.
- Sarı, M. (2023). Evaluation of stability in rock-fill dams by numerical analysis methods: a case study (Gümüşhane-Midi Dam, Türkiye). *Baltica*, 36.
- Sarı, M. (2024). Geophysical and numerical approaches to solving the mechanisms of landslides triggered by earthquakes: A case study of Kahramanmaraş (6 February, 2023). *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 55, 101758.
- Shang-Yi, Z., Zheng, Y. R., & Zhang, Y. F. (2005). *Study on slope failure criterion in strength reduction finite element method*. *Rock and soil mechanics*, 26(2), 332-336.
- Zienkiewicz, O. C., Humpheson, C., & Lewis, R. W. (1975). Associated and non-associated visco-plasticity and plasticity in soil mechanics. *Geotechnique*, 25(4), 671-689. <https://doi.org/10.1680/geot.1975.25.4.671>
- Zienkiewicz, O.C., Taylor, R.L. (1989). *The Finite Element Method*. Vol.1, 4th Edition, McGrawHill, New York
- ГОСТ 12248. (2010). *Методы Лабораторного Определения Характеристик Прочности И Деформируемости*

Thermo-physical evaluation of hybrid-nanofluids zeotropic mixtures in a vapor compression refrigeration system

Buhar sıkıştırılmalı soğutma sistemindeki hibrit-nanoakışkan zeotropik karışımların termo-fiziksel değerlendirilmesi

Akanimo Ekpenyong Udofia¹ , Aniekan Essienubong Ikpe*² 

¹Department of Aerospace Engineering, Federal University of Science and Technology, Ikot Abasi, Nigeria.

²Department of Mechanical Engineering, Akwa Ibom State Polytechnics, Ikot Osurua, PMB 1200, Nigeria.

• Received: 26.12.2022

• Accepted: 19.08.2024

Abstract

This research involves an experimental study of vapour compression refrigeration system (VCRS) with hybrid-nanofluids zeotropic blends of (23%-R32/25%-R125/52%-R134a) in the ratio of (0.03 - 0.15 % Vol.) with elven samples as thus: 001, 010, 100, 011, 111, 211, 121, 112, 221, 212 and 122 gram). A morphology characterization test was conducted using scanning electron microscope (SEM) and X-ray Diffraction (XRD) amongst the selected ratios using compressor work efficiency, power consumption rate and Coefficient of performance (COP) as the core enhancement parameters. The most favorable blend produced the optimum COP in three different fraction ratios (011, 111 and 112). The outcome indicated that thermo-physical and vapor compression properties of hybrid-nanofluids zeotropic (011) zero gram-TiO₂, 7.5g-Al₂O₃/CuO; (112) 3.75 g-TiO₂/Al₂O₃, 7.5 g-/CuO and (111) 5.0g-TiO₂/Al₂O₃/CuO produced the best optimum performance of 3.1%, 1.41% and 1.21% respectively. The COP was found to be highest at (011) blend by about 3.1% at refrigerant temperature of -7 °C. The maximum compressor power coefficient, volumetric cooling capacity and TEGWI were found to increase by 13.51%, 5.78 % and 1.06 kg/sec CO₂. The study also revealed that nanoparticles mixed in the base fluid increased the heat transfer coefficient even with a smaller particle portion of 0.003%, with optimum improvement of 0.0075 Vol % application. The calculated values of exergy destruction in each component at various % fractions are presented in Appendix I. Outcome of the study confirmed that hybrid-nanofluids zeotropic blend is energy efficient and environmentally friendly with good characteristics healthier than CFCs and HCFCs, and can offer healthier compressor/refrigerator working fluid substitute to be adopted in VCRS and air conditioning operations.

Keywords: Coefficient of performance, Eco-friendly, Hybrid-nanofluids, Refrigerants, Refrigeration system.

Öz

Bu araştırma, (0.03 - 0.15 % Vol.) oranında (%23-R32/%25-R125/%52-R134a) hibrit-nanoakışkan zeotropik karışımlara sahip buhar sıkıştırılmalı soğutma sisteminin (VCRS) deneysel bir çalışmasını içermektedir. Vol.) elf numuneleri şu şekildedir: 001, 010, 100, 011, 111, 211, 121, 112, 221, 212 ve 122 gram). Temel geliştirme parametreleri olarak kompresör iş verimliliği, güç tüketim oranı ve performans katsayısı (COP) kullanılarak seçilen oranlar arasında taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak bir morfoloji karakterizasyon testi gerçekleştirildi. En uygun karışım, üç farklı fraksiyon oranında (011, 111 ve 112) optimum COP'yi üretti. Sonuç, hibrit nanoakışkanların zeotropik (011) sıfır gram-TiO₂, 7.5g-Al₂O₃/CuO; (112) 3,75 g-TiO₂/Al₂O₃, 7,5 g-/CuO ve (111) 5,0g-TiO₂/Al₂O₃/CuO sırasıyla %3,1, %1,41 ve %1,21 ile en iyi optimum performansı üretti. COP'nin (011) karışımında -7 oC soğutucu akışkan sıcaklığında yaklaşık %3,1 oranında en yüksek olduğu bulunmuştur. Maksimum kompresör güç katsayısının, hacimsel soğutma kapasitesinin ve TEGWI'nin sırasıyla %13,51, %5,78 ve 1,06 kg/sn CO₂ oranında arttığı bulunmuştur. Çalışma aynı zamanda baz akışkana karıştırılan nanopartiküllerin %0,003'lük daha küçük bir partikül kısmı ile bile ısı transfer katsayısını artırdığını ve %0,0075 Hacimlik optimum uygulama iyileştirmesini ortaya çıkardı. Her bir bileşendeki ekserji yıkımının çeşitli % oranlarında hesaplanan değerleri Ek I'de sunulmaktadır. Çalışmanın sonucu, hibrit-nanoakışkan zeotropik karışımın enerji açısından verimli ve çevre dostu olduğunu, CFC'ler ve HCFC'lerden daha sağlıklı iyi özelliklere sahip olduğunu ve daha sağlıklı kompresör sunabileceğini doğruladı. /buzdolabı çalışma sıvısı ikamesi, VCRS ve iklimlendirme operasyonlarında kullanılacaktır.

Anahtar kelimeler: Performans katsayısı, Çevre dostu, Hibrit nanoakışkanlar, Soğutucular, Soğutma sistemi

*Aniekan Ikpe; aniekan.ikpe@akwaibompoly.edu.ng

1. Introduction

With the advent of electric motors and consequently higher speeds compressors, the scope of applications of refrigeration became widened. The first development took place in 1834 when Perkins proposed a hand-operated compressor machine working on ether. The pace of development was considerably quickened in the 1920 decade when du Pont introduced some new working refrigerants in the market, such as fluoro-chloro derivatives of methane, ethane-popularly known as chloro fluorocarbon CFCs, under the name “Feron” (Imre et al., 2019). To address the present energy crisis and the damaging ecological effect of these refrigerants, and as well improve the performance coefficient and power consumption of the system, several avenues to substitute energy have been investigated. Such growth has developed to embrace Nano lubricants and nanorefrigerants which enhances the working efficiency of refrigeration or thermal systems. These Nanolubricant, simply known as nanofluids, have an outstanding physical characteristics from heat transfer coefficient to physical and mechanical properties. The term “refrigeration” is used to denote maintenance of a system or body at a temperature lower than that of its surroundings. Hence, it is the process of cooling a substance below the initial temperature of the substance. Refrigeration systems have been a subject of continuous modifications and developments in order to meet the specific demand of the fast-growing population in the world.

Refrigeration process functions through a liquid refrigerant which absorbs heat from a low pressure zone (evaporator) by means of its evaporation. This heat is dissipated in a zone of higher pressure (condenser) by means of condensation. The refrigerant absorbs the heat at evaporator through evaporation. The vapour refrigerant is pumped by a compressor which increases the refrigerant pressure to a level where it condenses at normal temperature of the cooling medium (Babarinde et al., 2015). Thus, four fundamental steps which are required to accomplish the above mechanical operation cycle includes: evaporation, compression, condensation and expansion. Once the process take effect, heat is either absorbed or expelled by the system, resulting in a change in temperature of the surrounding air passing over the unit’s components. Nearly all of the refrigeration systems we use today operate through this cycle to accomplish cooling, and the energy consumed by this systems is high globally. The thermodynamic performance, working condition, impact on the environment, and economic feasibility of this systems are greatly determined by characteristics of the working fluid-refrigerant (Imre et al., 2019; Zhang et al., 2017). Hence, selecting a suitable environmentally friendly working fluid-refrigerant becomes one of the major concerns to refrigeration systems. In the early days natural refrigerants such R11, R12, CO₂ and Ammonia which are not very efficient were used, as some of these refrigerants were found to be highly flammable and some extremely toxic. In 1930, scientist’s developed Chlorofluorocarbons (CFCs) that was nonflammable, nontoxic, non-corroded gases and cheap to produced, but shortly it was observed to be an instrument for ozone layer depletion (Baskaran & Mathews, 2012).

Then in the late 70s and early 80s, scientists developed Hydrochlorofluorocarbon (HCFC’s) which had far more damaging effect on the ozone layer because they contained chlorine molecules. Therefore, to clear off this threat, there was advent of Hydrofluorocarbon (HFCs) which do not contain chlorine and was perceived to have negligible or no effect on ozone layer, but however, did not solve the problem since they are greenhouse gases (Krauzina et al., 2017). Afterwards, it was found that the refrigerant is depleting the ozone layer (ODP) and causing global warming potential, hence, these necessitated the need to search for new environmentally friendly refrigerants that possess excellent heat transfer characteristics. In recent times, attention is on using new mixtures that have the same properties as past refrigerants to phase out damaging halogenated substances, in agreement to the Montreal and Kyoto Protocol. Hence, blends of hybrid-nanofluid-zeotropic mixtures have the potential of meeting these requirements (Baskaran & Mathews, 2012; Akanimo et al., 2022). Interestingly, the thermodynamic processes involved in cooling systems release large amount of heat to the environment. Heat transfer between the system and the surrounding environment takes place at a finite temperature difference, which is a major source of irreversibility for the cycle. The losses in the cycle need to be evaluated considering individual thermodynamic process that make up the cycle. The first law is only concerned with the conservation of energy, and it gives no information on how, where, and how much the system performance is degraded. Exergy analysis is a powerful tool in design, optimization and performance evaluation of any energy systems. An exergy analysis is usually aimed to determine the maximum performance of the system and identify the sites of energy destruction.

Meanwhile, [Anand & Tyagi \(2020\)](#) presented theoretical work that involved an extensive review of recent refrigerant mixtures which are being used in refrigeration, air conditioning, and heat pump units. From the study, azeotropic, near azeotropic, and zeotropic mixture properties indicated different properties such as thermodynamic, thermo-physical, chemical, and environmental in different evaporator temperature applications such as domestic, commercial, and automobile systems. [Bhattad et al. \(2018\)](#) reported that the use of Nano particles as working fluids can improve the thermal properties of cooling units (refrigerant) with efficient heat transfer coefficient with its viscosity and thermal conductivity, thereby decreasing the energy intake of the system. Also, some researchers like [Paula de et al. \(2020\)](#) carried out a design on the environmental assessment, energy consumption of a VCR System using R290, R1234yf, and R744 as an alternatives replacement to R134a using exergy investigation for checking the feasibility of hydrocarbons. Results obtained indicated that hydrocarbons are the possible future hope to serve the already depleting environment from the worst case scenario. [Akanimo et al. \(2022\)](#) conducted a study on exergy performance assessment of hybridize-nano-fluids zeotropic blend as refrigerant replacement in VCRS. The findings showed optimum evaporator temperature performance of -7 ($^{\circ}\text{C}$), with power consumption of 0.942 kW and compressor work input of 0.888 (kJ/kg), resulting in efficient thermal conductivity heat transfer performance of 0.962 W/m.K. [König-Haagen et al. \(2019\)](#) conducted an experiment to assess the energy performance of both R404A and R507A refrigerants in a double-stage vapour compression refrigeration system with a sub-cooler heat exchanger in a double-stage vapour compression refrigeration system. The results revealed that R404A has good performance at a high evaporator temperature application and R507A is suitable at low-temperature applications. [Flores et al. \(2019\)](#) presented a theoretical work to analyze the “performance of a cascading system” by using an ozone friendly refrigerant pair. The results pointed out that COP of the system improved from 0.7851 to 1.232 when the evaporator temperature increased from -80 $^{\circ}\text{C}$ to -50 $^{\circ}\text{C}$ with the other parameters kept constant. However, the COP was observed to decrease from 0.9274 to 0.5486 when the condenser temperature increased from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 50 $^{\circ}\text{C}$.

[Selvam et al. \(2016\)](#) conducted a research involving silver Nano fluids in an ethylene glycol and water mixture. The thermo-physical parameters such as viscosity, thermal conductivity, density, and specific heat were measured using thermal properties analyzer (KD2 Pro) to determine the outcomes. The thermal conductivity increased as the concentration of Nano particles and the temperature of the system increased. It was discovered that the thermal conductivity increased by 0.15 % vol to 12 % vol at 50°C , with the increase occurring in the range of 0.15 % vol to 12 % vol. The viscosity and density of the solution increased as the concentration of Nano particles increased, whereas these parameters reduced as the temperature increased. Increase in the concentration of nanoparticles resulted in decrease in specific heat, while increase in temperature resulted in higher specific heat. Decrease in specific heat can be attributed to lower specific heat of the Nano particles that have been introduced ([Yang et al., 2014](#)). [Joybari et al. \(2019\)](#) employed $\text{TiO}_2/\text{R134a}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R134a}$ nano materials having 0.06% vol with 0.1% in household refrigerator in order to decrease energy consumption and greenhouse gas emissions. The findings revealed that TiO_2 nanofluids at a concentration of 0.1% wt demonstrated the highest energy reserves, with about 25% saved. Experimental study on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R134a}$ nano refrigerant in refrigeration system was conducted by [Royal et al. \(2019\)](#), and observed that the use of nano $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R134a}$ as refrigerant increased the COP by 3.5% and reduced the rate of power consumption while improving the compressor efficiency. Also, [Ajayi et al. \(2019\)](#) investigated the effect of Al_2O_3 nanoparticles on the working fluids of a vapour compression refrigeration system (VCRS) combined with refrigerant R134a retrofit. The system with nanorefrigerant yielded faster cooling with improved energy consumption. Moreover, ideal thermal conductivity as well as salinity was obtained, indicating that nanolubricant has better heat transfer capacity compared to base oil (Capella D).

In this paper, thermo-physical evaluation of hybrid-nanofluids zeotropic mixtures with varying different nanoparticles size of ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$) for replacing conventional refrigerant in VCRS was conducted. The objectives were to: determine different zeotropic mixtures fraction volume concentration (contents and sizes) for HFC nanofluid refrigerant; characterize the hybrid-nanofluids zeotropic mixtures of varying different nanoparticles of ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$); and determine the best operating mixtures for optimum performance of the VCRS. The experimental investigation revealed that global parameters in terms of thermophysical properties were altered with increase in bulk fraction, resulting in low viscosity of the hybrid nanofluids zeotropic mixtures, which facilitated easy flow of mixtures as well as improvement in the performance of VCRS when compared to conventional refrigerants. This work is restricted to evaluating the effect of varied nanofluid-zeotropic composition to determine the best optimum performance. The scope also included measurement of some global parameters along the inlet and exits axis. Areas which were not covered in this

study include leak analysis.

2. Materials and methods

A three-phase 220 V, reciprocating compressor originally designed for R12 refrigerant was used. The input power of the compressor within the system varied between 220 and 300 W. Operating parameters were obtained in two ways namely: by calculation and by measurement. Digital thermometer for temperature sensors measurement was placed on the evaporator chamber to measure the inlet and outlet temperature variations ranging from -10°C - 110°C , $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Two inlet and outlet digital condenser pressure gauges were attached between the suction and discharge pressure for recording of the fluid flow ranging from 0.5 - 5000 Pa, $\pm 1\%$. A flow meter was also used to measure the flow rate of the refrigerant. Hitachi instrument S-3400N was used for the surface morphology study and for chemical analysis to scan the microscopy and energy dispersive X-rays analyses (EDXA). A domestic VCR test rig was used. Morphology characterization test was conducted using scanning electron microscope (SEM) and X-ray Diffraction (XRD) to determine mixture composition. For infusing and flushing out each examined sample, three service ports were created at the compressor inlet. Figure 2 illustrates the VCR test rig model. To conduct other sets of experiment, impurities and left over moisture removal was done using (ammonia) as a cleansing agent. Readings were obtained at the standard atmospheric conditions when the system is at 80% charge, and each sample investigation was done twice for accuracy.

2.1. Selecting the Proper Compressor

Knowledge of the gas, required capacity, suction pressure, suction temperature, and discharge pressure can provide a guide proper compressor selection. The basic steps according to [Akilu et al. \(2018\)](#) are as follows:

- i. Calculate the compression ratio.
- ii. Choose between a single-stage or two-stage compressor.
- iii. Calculate the discharge temperature.
- iv. Determine the volumetric efficiency.
- v. Determine the required piston displacement.
- vi. Select the compressor model.
- vii. Determine the minimum RPM required of the selected compressor.
- viii. Select an actual RPM.
- ix. Calculate the actual piston displacement.
- x. Calculate the power required.
- xi. Select appropriate options.

2.2. Operational description of the VCRES

- i. The main loop of the system under study was composed of five basic components, that is, a compressor, an evaporator, a condenser, capillary tubes and a liquid line filter-drier, as shown in Figure 1.
- ii. Hence, process 1 to 2 is compression, process 2 to 3 heat rejection in the condenser, process 3 to 4 expansion (Throttling) and process 4 to 1 is evaporation, that is, heat is absorbed by the evaporator for cooling to take place.

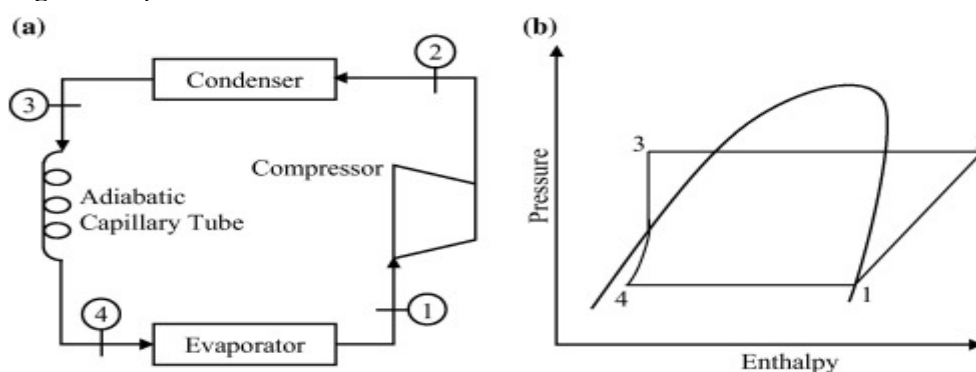


Figure 1. Thermodynamics of capillary tube refrigeration

2.3. Sample preparation/ procedure for blending nanoparticles in the based fluid

This study used an electrically drilling machine with a constructed rotating bar inserted at the drilling tip of the machine as a (magnetic stirrer or ultrasonic bath machine), which cause a stir bar immersed in the sample to form a rotating magnetic field, causing it to spin very quickly, thus stirring it. The rotating field was created by the rotating bar drilling machine, placed beneath the vessel in the mixtures. This stir bar placed within the vessel provides the stirring action in motion, driven by the electrically drilling machine. Eleven different concentration ratios were adopted and measured using digital weighing machine in bottles. A POE compressor oil of 250 ml was taken in each beaker bottles. The measured ternary particles in their % proportional ratio combination were dissolve in a standard approved POE oil sample then stirred by the probing electrical drilling machine bar for an hour to break the thermal decomposition of the solids and the formation of the precipitates into nucleation, growth, coarsening, and agglomeration, using a high shear mixing ball instrument, and a dispersion of individual or small clusters of the particles to break the attractive forces of van der Waals, thereby suspending the mixtures (with agitation). This was then followed by the dispersion of the prepared samples into the base fluid, by stirring to produce the final nanofluid. The high frequency electrically stirring provided the necessary action for the homogenization and the uniform agglomeration of the nanoparticles in the lubricant. A soluble polyolester compressor 12 oil (POE) employed as a lubricant then added to the nanoparticles by % quantity targeting to create a standard fluid mixtures. Then the required content and size of each mixture was dispersed in the base fluid after precise weighing, and subjected to stirring (blending) for an hour using kitchen blender and drilling machine. To create a uniform mixture, a digital ultrasonic device such as (kitchen blender and drilling machine) was utilized to vibrate the mixture of oil and nanoparticles for an hour, at 300 W and 15 kHz. The dispersion of the nanofluid was then monitored for an hour which no substantial sedimentation was observed. The regimented mixture of oil/nanoparticles was then injected to the zeotropic pure refrigerant. Hence, the synthesized hybridized nanolubricants of TiO_2 , Al_2O_3 , and CuO in the based fluid samples proportion (23%-R32/25%-R125/52%-R134a) prepared were kept for observation and no particle settlement was observed at the bottom of the flask containing nanofluids even after 6 hours. The same procedure was followed for the rest of the samples. Prepared samples of the nanofluid zeotropic blends are presented in Figure 2.

2.3.1. Uncertainties analysis

Preliminary tests conducted shows that high percentage volume concentration above 20% ratio will affect the pumping rate of the compressor since the mixture is thicker, thereby reducing the flow capacity of the working fluids. This will lead to the formation of agglomeration and clogging in the capillary tube, hence, generating excess heat to the compressor and condenser tubes. As a result, affecting the rate of cooling since from stages 3-4 needed a low temperature pressure gas for efficient performance. Hence, this form the bases for the choice of a suitable percentage combination mixture that will be thermally stable for efficient heat transfer coefficient. It was also notice during the uncertainties investigation that bulk volume concentration of large diameter of these materials did not allow for a larger surface of interaction with its surroundings. As calculated from the ternary graph (phase diagram grid) above, a standard percentage ratio range of 0% to 0.15% composition of the mixtures (CuO , Al_2O_3 and TiO_2) were obtained.

2.4. Experimental procedures/working

The procedures adopted for the experimental setup of the test rig is discussed under this section. A model domestic refrigerator was selected working on VCRS. Pressure and temperature gauges were installed at the inlet and outlet of the condenser component. Leakage tests were done by using soap solution. The performance of the system was investigated with the help of the measuring instrument. The mixtures (refrigerant) were charged into the system via the following process:

- i. The configuration of the drive system (compressor) was made to cater for the continuous refilling and flushing out of the working fluid mixture for ease of experimental testing which was achieved by internal valve build into the compressor.
- ii. The system was charged with the proportion of each % mass fraction mixtures
- iii. The low pressure and temperature vapour refrigerant was drawn into the compressor through the inlet or suction valve, where it is compressed to a high pressure and temperature. The high pressure and temperature vapour refrigerant was discharged into the condenser through the delivery or discharge valve.

- iv. After each successful testing and necessary result obtained, the compressor was then detached out of the system by heat process and the refrigerant flushed out per time with pressurized alcoholic based fluid (ammonia gas) as a rinsing agent to flush out any leftover of the previous fluids in the system before compressing the next refrigerant into the system.
- v. The process was repeated for all the samples.
- vi. In each testing, readings were obtained with the help of temperature and pressure gauge using the due setting time of 15 minutes.

2.5. Experimental setup

Experiment was conducted using the above procedures with hybrid nanofluids-zeotropic mixtures of (HFC-R407C) as a leading replacement for domestic refrigerators as shown in Figure 2. To record the necessary data, essential apparatus was placed at the required locations. At the exit to the evaporator and inlet to the condenser pressure gauges with $\pm 0.5\%$ accuracy was placed. A calibrated temperature sensors (thermometer) used for temperature reading. To vary the heat of the mixtures, a product of definite size and shape (water) was placed inside the evaporator chamber in order to obtain the cooling temperature and also to measure the heat of the refrigerant. The analysis was done based on the first and second law of thermodynamics and includes energy and mass balances for all components. The heat exchangers in the model were divided into individual units according to single-phase. The compression process were modelled with an isentropic efficiency of $\eta_{comp} = 0.89\%$ while losses from the compressor to the environment were disregarded. The model is implemented in Minitab 18 and uses medium properties from Microsoft Excel TM with the recommended state of the art equations of state and mixing parameters for all modelled fluid mixtures. The input power of the compressor within the system varied between 109 and 150 Watts. The evaporator is made of aluminum, submerged with a galvanized plate insulated with Styrofoam. The test rig used for this experimental study was modelled to work with R407C blended hybrid mixtures of nanoparticles, consisted of a fan cooled hermitically sealed compressor. Tests were performed after each sample enquiry to study COP, power consumption, time taken for the ambient temperature of the product to drop to its cooling time, data collected and the following performance parameters were obtained using Equation (3.10) to (3.31): refrigerating effect, evaporator heat (Q_{evap}), compressor work input (W_c), condenser heat load (Q_{cond}), Coefficient of Performance (COP), Volumetric Cooling Capacity (VCC) and pressure ratio (Pr). The experiment was conducted at the Faculty of Engineering Work shop, University of Uyo, Uyo Akwa Ibom State, Nigeria.

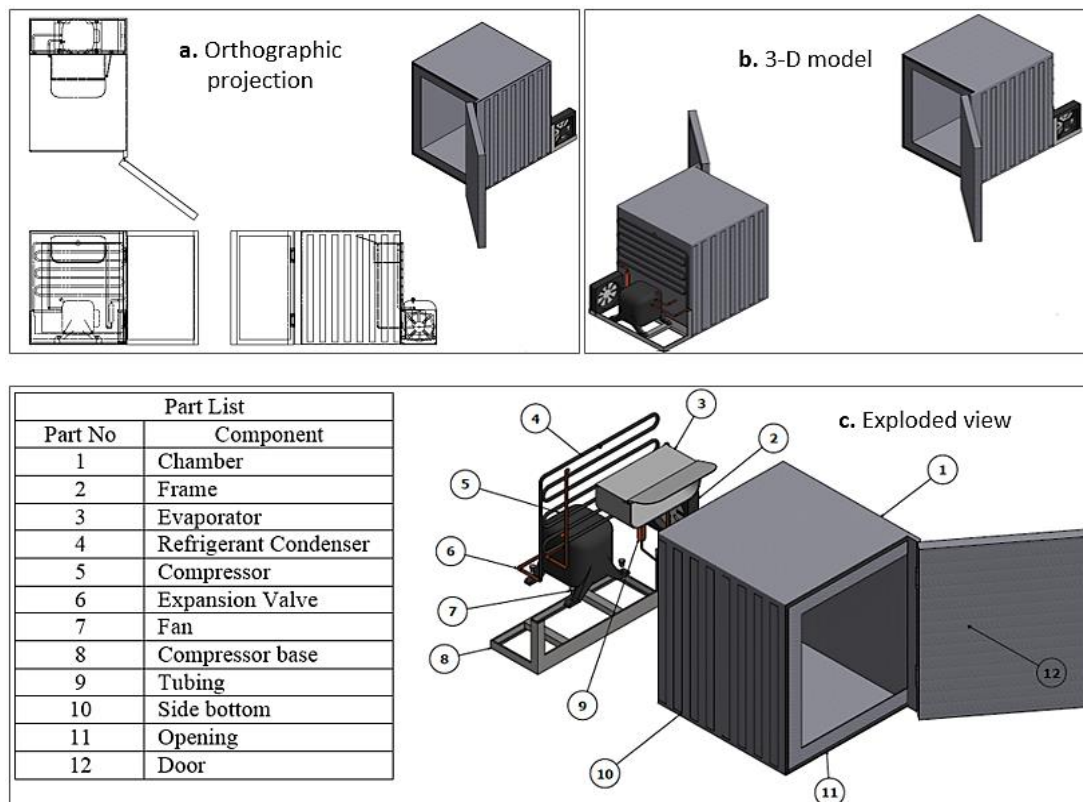


Figure 2. Vapour compression refrigeration test rig

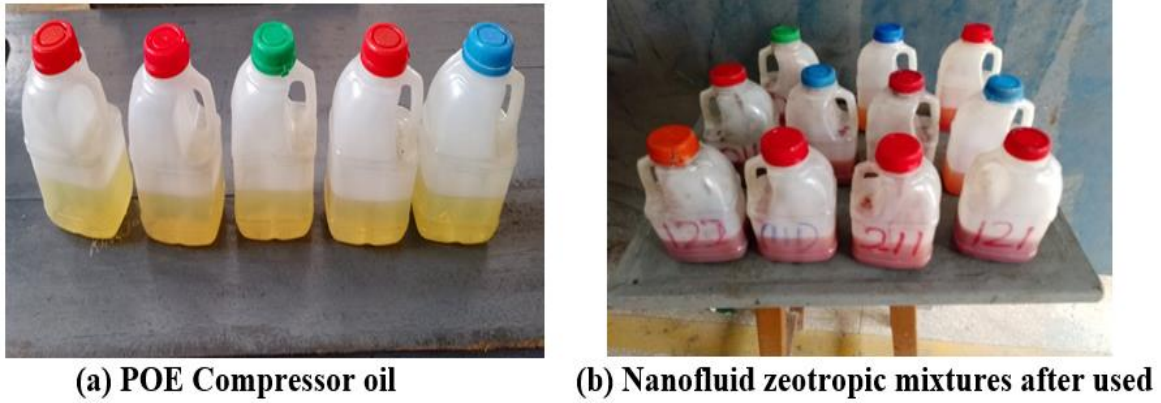


Figure 3. Sample preparation of nanofluid zeotropic blends

The following assumptions were made:

- i. Steady-state flow operation was assumed in all the system individual parts.
- ii. The working fluid has varied percentage composition throughout the cycle.
- iii. Pressure losses along each component were neglected with 75% isentropic proficiency.

Model equations for various processes of VCRS on the basis of energy and exergy were analyzed. This is considered based on bulk concentration as given by Equations 1 (Babarinde et al., 2015).

$$\omega_{no} = \frac{m_o}{(m_o+m_R)} \tag{1}$$

Bulk (volume) fraction of nanoparticle in the nanoparticle-oil suspension is given by Equation 2:

$$\psi_n = \frac{\omega_{no}\rho_o}{[\omega_{no}\rho_o+(1-\omega_{no})\rho_n]} \tag{2}$$

Where, ω = mass fraction of nano particle; ρ_r = density of pure refrigerant R407C, ρ_n = density of nano particle, m_o = mixture oil’s mass flow rate and m_R = refrigerant’s mass flow rate, M_n = mass of nano particles and M_r = mass of pure refrigerant (R407C)

Density of Hybrid-Nanofluids-Zeotropic Mixtures is derived from Equation 3:

$$P_{nf} = (1 - \phi_s)\rho_f + \phi_s\rho_p \tag{3}$$

Isobaric Specific Heat of Hybrid-Nanofluids-Zeotropic Mixtures is expressed by Equation 4:

$$C_{nf} = \frac{(1-\phi_s)P_f C_f + \phi_s \rho_p C_p}{P_{nf}} \tag{4}$$

Thermal Conductivity of Hybrid-Nanofluids-Zeotropic Mixtures is expressed as:

$$K_{nf} = kbf \left\{ \frac{[(1+2\phi)(1-(kbf/K_{TiO_2}))]/(2(kbf/K_{TiO_2})+1)}{(1-\phi(1-(kbf/K_{TiO_2}))/kbf/K_{TiO_2}+1)} \right\} \tag{5}$$

Dynamic Viscosity of Hybrid-Nanofluids-Zeotropic Mixture:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf}(1 + 2.5\phi) \tag{6}$$

Surface tension of nanorefrigerants:

$$\sigma_{r,n,o} = \sigma_r + (\sigma_{n,o} - \sigma_r)X_{n,o}^{0.5} \tag{7}$$

The confined vapor value of refrigerant-oil combination is considered using Equation 8 (Haque et al., 2016):

$$X_{R,O} = \frac{(m_o+m_R)h_{R,O}-m_o h_o - m_R h_{R,I}}{(m_o+m_R)(h_{R,V}+h_{R,I})} \tag{8}$$

Applying Energy Balance Equation (EBE) according to Babarinde et al. (2015) is as given by Equation 9 to 14.

Work consumed by the compressor (\dot{W}_C) is given by Equation 9:

$$\dot{W}_C = \dot{m}(h_1 - h_2) \tag{9}$$

$$\text{Mass flow rate } (\dot{m}) = QE = \dot{m} \times RE \tag{10}$$

Heat rejected in the condenser (Q_c) is thus:

$$Q_c = \dot{m}(h_2 - h_3) \tag{11}$$

For capillary tube (expansion valve):

$$h_3 = \dot{m}h_4 \tag{12}$$

Heat absorbed in the evaporator (Q_e):

$$Q_e = \dot{m}(h_1 - h_4) \tag{13}$$

Coefficient of performance (COP):

$$COP = \frac{Q_e}{W_C} \tag{14}$$

2.6. Exergy analysis of VCRS

Exergy is the maximum useful work that could be obtained from the system at a given state if the system is permitted to reach equilibrium with the environment. It predicts inefficiencies in the system and the amount of exergy destroyed within each component of the VCRS (Joybari et al., 2013). But entropy generation for a steady-flow process is expressed as:

$$S_{gen} = \sum_{out} m_e S_e - \sum_{in} m_i S_i - \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \tag{15}$$

Hence, entropy generation and lost work calculated for an irreversible-adiabatic compression process can be obtained from equation 16 to 24. Considering exergy destruction in different parts of the cycle, compressor Irrevesibility was obtained using Equation 16.

$$I_{comp} = ED_{xd\ 1-2} = T_0(S_2 - S_1) \tag{16}$$

Where, $I_{comp} = ED_{xd\ 1-2}$ is the theoretical exergy damage of compressor; T_0 is the ambient temperature (K); $S_{1,2}$ is the entropy generation of working fluid at inlet and outlet of compressor (kJ/K); $I_{dest,comp}$ is exergy destruction in compressor (kW); η_m is the mechanical efficiency of the compressor. η_e is the electrical efficiency of the motor. With reference to cited literatures, it is assumed that mechanical efficiency of the compressor is 89 %.

Irreversibility or the exergy loss in the condenser is given by Equation 17.

$$I_{dest,cond} = ED_{xd\ 2-3} = q_c + T_0(S_3 - S_2) \tag{17}$$

Where, q_c is the amount of heat rejected from the refrigerant as it flows through the condenser, and can be calculated from $q_c = h_2 - h_3 = h_2 - h_3$. Irreversibility of the expansion is given by Equation 18.

$$I_{dest,exp} = ED_{xd\ 3-4} = T_0(S_4 - S_3) \tag{18}$$

The friction due to the flow of refrigerant in the evaporator and the heat transfer from the refrigerated space at a temperature of T_c are the sources for work loss, and it can be calculated using Equation 19.

$$I_{dest,evap} = ED_{xd\ 4-1} = T_0 \left((S_1 - S_4) - T_0 \left(\frac{q_{Evap}}{T_{Evap}} \right) \right) \tag{19}$$

Where, $I_{dest, evap}$ is the irrevesibility of evaporator, Q heat transfer rate in evaporator (kW); T is the temperature at exit of evaporator (K). The total exergy destruction rate (\dot{X}_{Total}) is given Equation 20. Second law Exergy Efficiency (η_{II}) is given by Equation 21.

$$\dot{X}_{Total} = (ED_{xd\ total}) = W_C + ED_{xd\ 1-2} + ED_{xd\ 2-3} + ED_{xd\ 3-4} + ED_{xd\ 4-1} \quad (20)$$

$$(\eta_{II}) = \frac{COP_{actual}}{COP_{carnot}} \quad (21)$$

One more second law parameter is exergy efficiency(η_x) given by Equation 22, which is stated as ratio of exergy of heat absorbed in evaporator to compressor work (Chaudhari & Sapali, 2017).

$$Exergeti\ Efficiency\ (\eta_x) = \frac{Carnot\ work}{Actual\ work} \quad (22)$$

Another parameter is the exergy destruction ratio (EDR) given by Equation 23, which is the ratio of total exergy destroyed in system to product's exergy (Chaudhari & Sapali, 2017; Nayak et al., 2020).

$$EDR = \frac{1}{(\eta_x)} - 1 \quad (23)$$

2.7. Analysis of refrigerant environmental impact

The choice of refrigerant affects the lifetime warming impact of a system and the term total equivalent warming impact (TEWI) is used to describe the overall impact. It includes the effects of refrigerant leakage, refrigerant recovery losses and energy consumption. In this study, TEWI is calculated to know the actual contribution impact into the environment according to (Imre et al., 2019). The use of TEWI enables designers and contractors to estimate the equivalent CO₂ emission into the atmosphere from system leakage (direct emission) and energy consumption (indirect emission). The criteria used to estimate the total equivalent warming impact is calculated as follows:

$$TEWI = \frac{(GWP \times La \times n)}{(Direct)} + \frac{(Ea \times \beta \times n)}{(Indirect)} \quad (24)$$

Where, GWP = global warming potential, La = leakage rate (kg) per annum, n = number of years, Ea = energy consumption (kWh per annum), β = CO₂ emissions per kWh, $TEWI$ = CO₂ (kg).

3. Results and discussion

The outcomes obtained for both measured and calculated values in the experimental study are as shown in appendix I. Figure 4 represents a plot of variation of thermal conductivity against volume fraction while Figure 5 and 6 shows the variation of density and specific heat against volume fraction. These depicted the performance characteristics of thermophysical properties between active viscosity, density, thermal conductivity, and specific heat versus varying volume concentration of the mixtures having common behavioral trend. Negligible reductions in density, specific heat, viscosities were observed for all mixtures. Like other survey, density and viscosity was establish to obtain the least charge of 0.001; whereas it has the highest optimum value of 0.002 (W/m.K) as recorded in 011 volume fraction, having zero gram-TiO₂, 7.5g-Al₂O₃/CuO. As the temperature increased, particles kinetic energy also increase, increasing the performance conductivity from 0.08 - 0.09 (W/m.K) with optimum performance recorded at (011) and 0.096 (W/m.K) having 0.075 % each of Al₂O₃ and CuO. The probable cause of this sudden increase and decrease generally not only influenced by heat of concentration, but also affected by other parameters like size and shape of each particles ratio. Moreover, the result revealed that when the operational fluid is at vapor state, thermal conductivity of nanofluid mixtures differs with temperature, but not so at liquefied state as established in the study of Henderson et al. (2015). Hence, result of this study conformed with the findings of Asadi et al. (2016), Zhelezny et al. (2017) and Maheshwary et al. (2018).

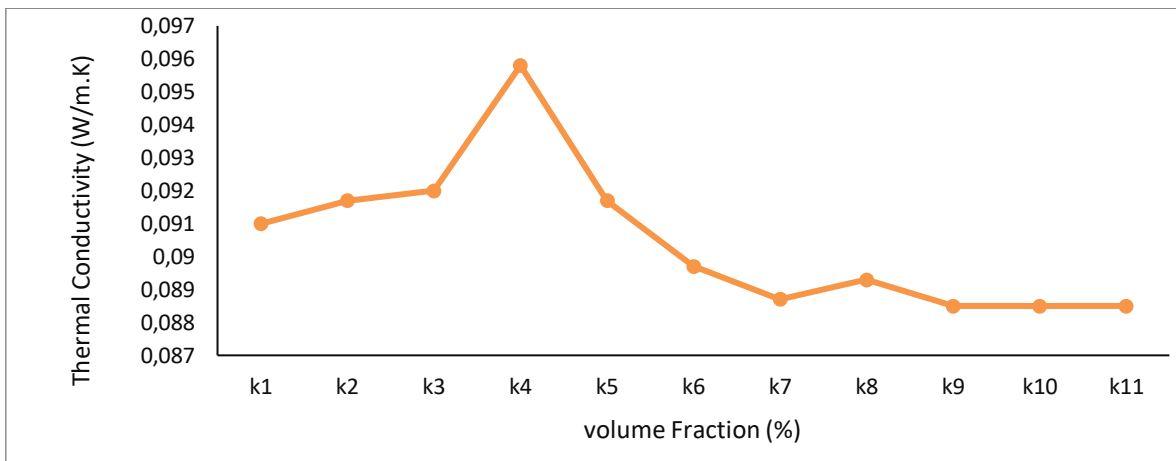


Figure 4. Plot of variation of thermal conductivity versus volume fraction

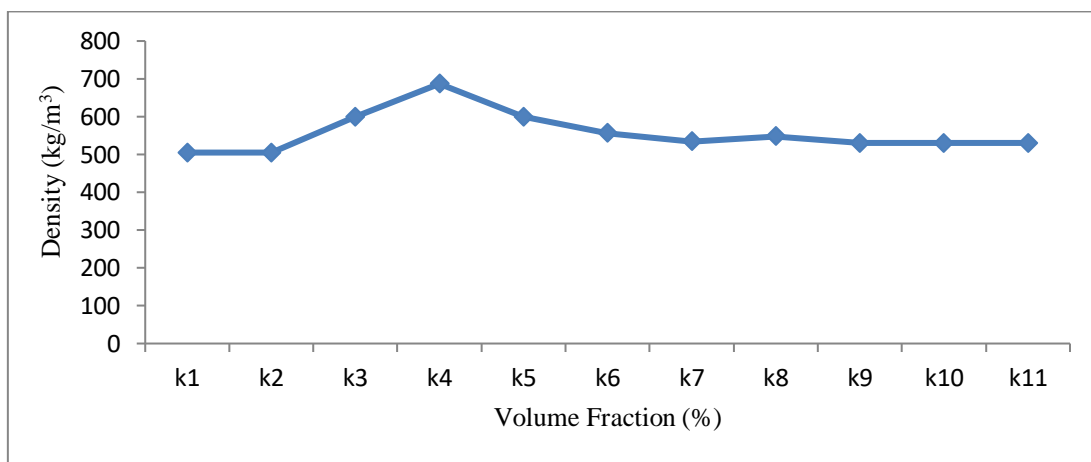


Figure 5. Plot of density versus volume fraction

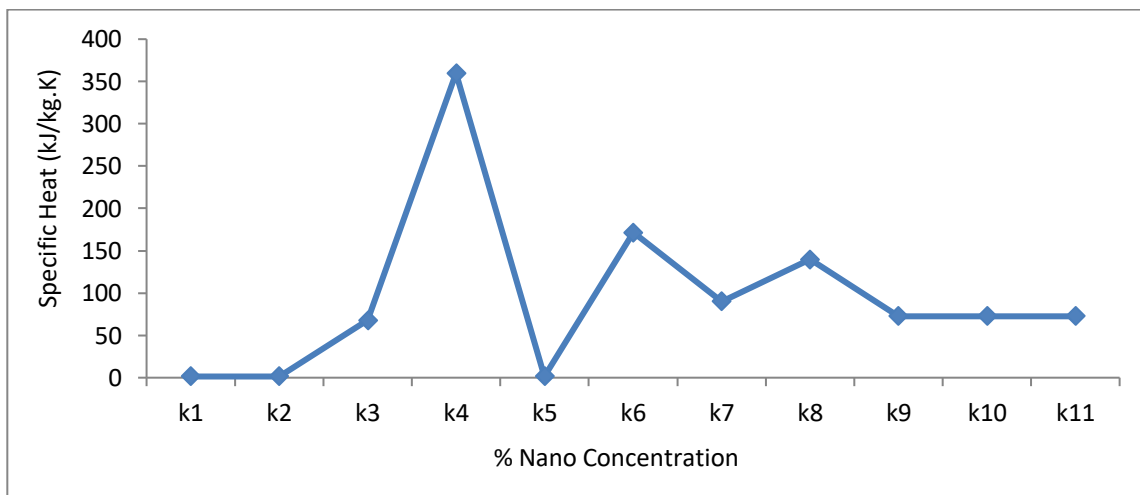


Figure 6. Plot of specific heat versus % Nano Concentration

The Coefficient of performance (COP) variation of the systems working with hybridize-nanofluids zeotropic blends (in the ratio of 011; 100; 211; 112 by weight) at different evaporator temperature is shown in Figure 5. From the Figure, it was observed that the system using hybrid combination of (011) (zero gram-TiO₂, 7.5g-

Al₂O₃/CuO blends) had the highest COP of 3.1% at refrigerant temperature of -7 °C among all examined ratios. This was followed by the system using hybrid combination of 112, 100 and 211 with COP of 1.41%, 0.69 % 0.5 % at refrigerant temperatures of -9 °C, -9 °C and -5 °C which are still adequate for the smaller compressor work requirement and higher refrigeration capacity as compared to the work done by (Babarinde et al. 2015; Nabil et al. 2017) whose COP was between 5.5% and 6.2% using LPG/R134a as well as R134a (72:28) systems respectively. The increase and sudden decrease is an indication that the compressor worked more effectively at lower particles concentration and condenser pressure, because at higher pressure, it has to deal with highly superheated refrigerant which may require more volume to be handled and correspondingly more work.

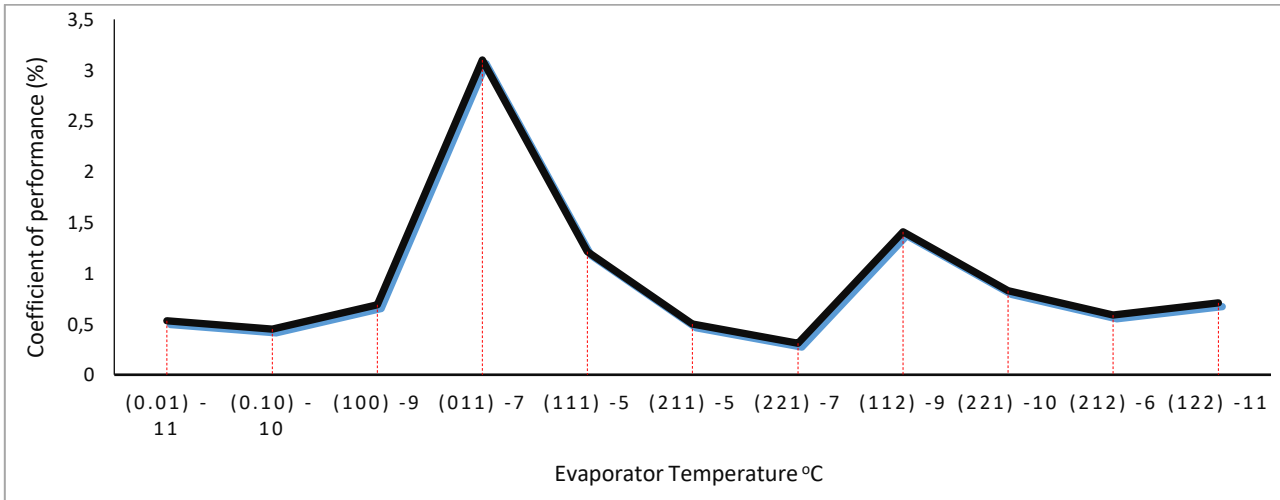


Figure 6. Plot of COP versus evaporator temperature

Compressor power requirement of a VCERS using hybridize-nanofluids zeotropic blend refrigerants are shown in Figure 6. The Figure revealed that compressor power requirement working with mixtures of (001, 100, 010) with hybrid combinations (TiO₂, Al₂O₃ and CuO) required compressor work input of 2.048, 1.229 and 1.132 at refrigerant temperatures of 11, 9 and 10 °C. The minimum compressor work input in the refrigeration system possibly takes place when there is no irreversibility which may occur as a result of friction, heat loss and other dissipative effects, as such, exergy destruction is correspondingly zero. Figure 7 represents the characterization performance of nanofluids-zeotropic mixtures, showing the morphology of mixed nanoparticles from scanning electron microscopy. This is in line with the result obtained with the work done by Akanimo et al. (2022).

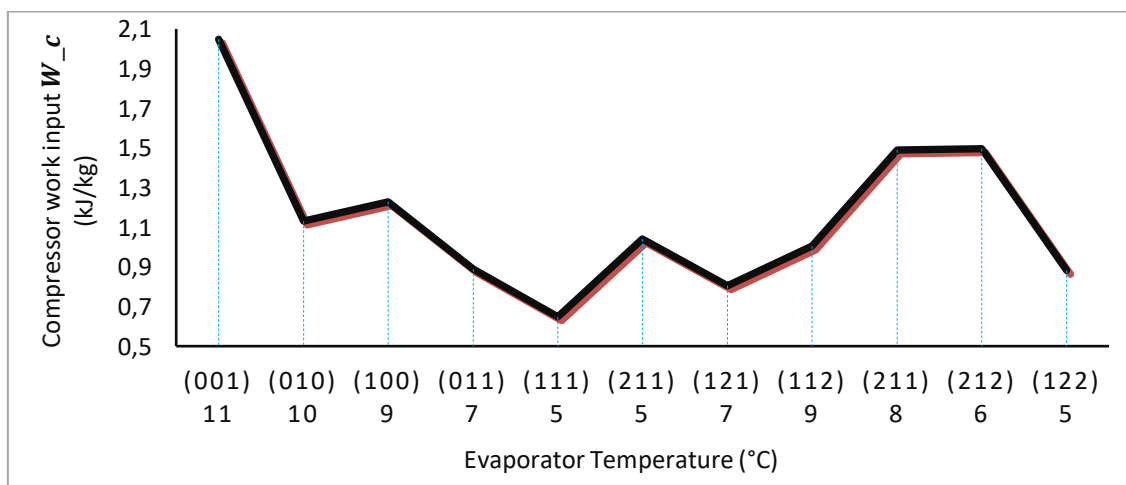
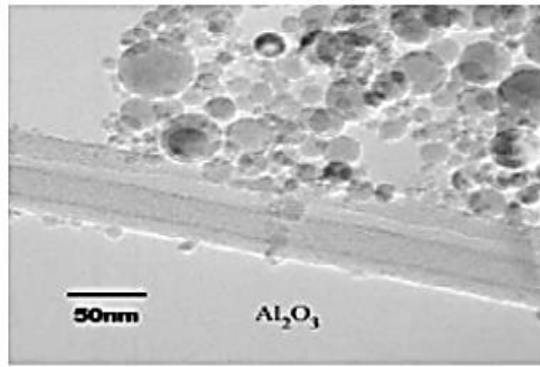
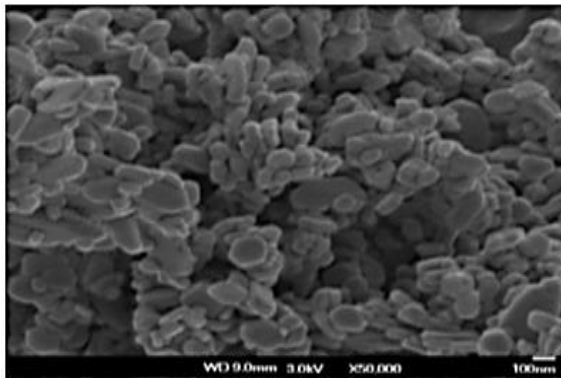


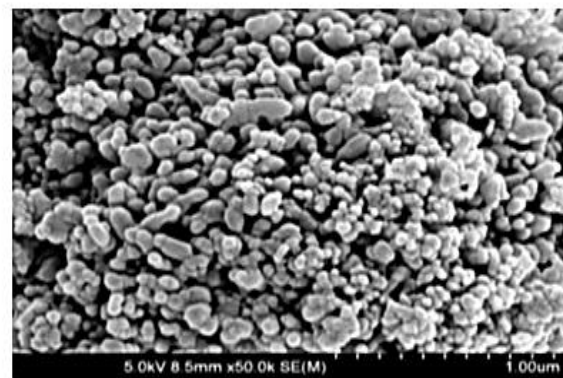
Figure 7. Plot of compressor power consumption versus evaporator temperature



(a) Aluminium Oxide Nanoparticle



(b) Copper Oxide Nanoparticle



(c) Titanium Oxide Nanoparticle

Figure 8. Images of nanoparticles obtained in a scanning electron microscope (SEM-FEG)

Graphical view of Analyzed 001 Sample of Titanium Dioxide (TiO_2) is shown in Figure 8a. Graphical view of Analyzed 010 sample of Aluminum Oxide (Al_2O_3) is shown in Figure 8b while Figure 8c represents graphical view of analyzed sample 100 of Copper Oxide (CuO).

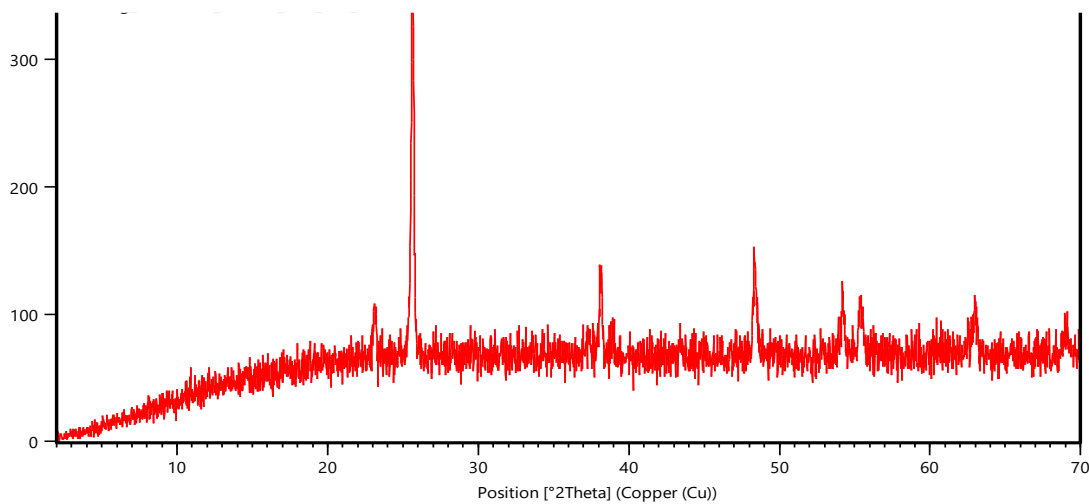


Figure 8a. Axial diffraction X-ray (XRD) spectra of titanium dioxide (TiO_2).

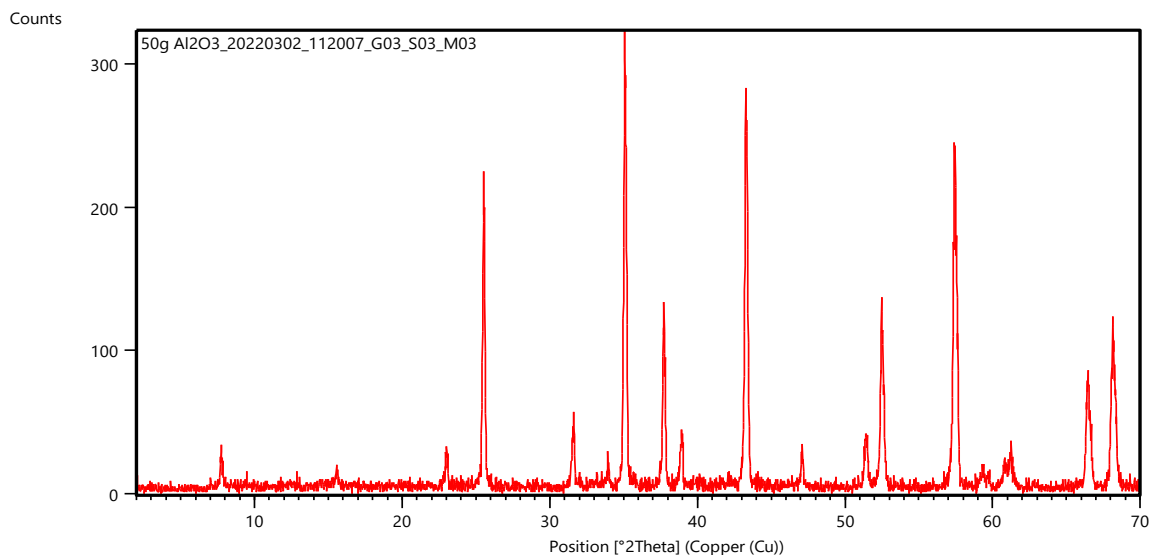


Figure 8b. Axial diffraction X-ray (XRD) spectra of aluminum oxide (Al_2O_3)

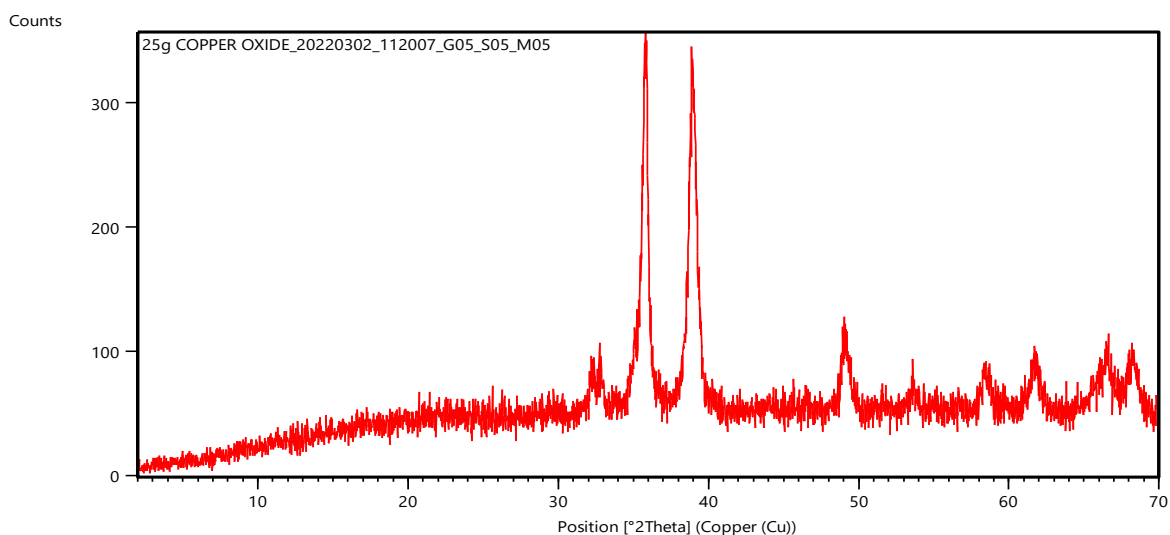


Figure 8c. Axial diffraction X-ray (XRD) spectra of copper oxide (CuO)

In this study, Hitachi instrument S-3400 N was used for the surface morphology study and chemical analysis for the microscopy was obtained from energy dispersive X-ray analyses (EDXA). The sole segment monoclinic model was established by X-ray diffraction. The micrographs demonstrated a circular and spherical combinations of aluminium oxides, titanium oxides and copper oxide nano-powders as presented in Figure 7, with particle size of less than 20 nm and 99.9%. Figure 8a revealed the pattern of TiO_2 (TONP) in XRD. Eight peaks at the angles of Bragg, at 69.0, 62.0, 55.2, 54.0, 48.0, 37.8, 25.0 and 23.0 were observed in nano α - TiO_2 (15 nm) and Debye-Scherrer expression applied to TONP crystallite size (D). The data collected corresponded to the JPDS card file No. 20220302, confirming the structure of crystallite Titania on Card Diffraction Standards (CDS). Result of XRD study using Rigaku-binary (RAW) at normal temperature of 25.00 °C, had a phase magnitude of 0.026°, with 0.154056 nm wave motion, Goniometer radius 240.00 mm, 0 kV and 0 mA. The orientation used for simulating the full width at half maximum of TiO_2 mixture was at $2\theta = 27.48^\circ$. The configuration of Al_2O_3 nanoparticles in XRD is presented in Figure 8b, with the various peak-like angles of 25.0°, 31.3°, 35.1°, 37.2°, 38.1°, 43.0°, 47.0°, 51.0°, 52.01°, 57.0°, 60.0°, 66.0° and 68.01°, suggesting that the sample were polycrystalline rooted in structure. There was no characteristic pinnacles of impurities observed, indicating the synthetization of high-quality Al_2O_3 -nanoparticles (Liu et al., 2010). Also Figure 8c depicted the XRD nanoparticles of CuO . The CuO monoclinic (C2/c space party, CIPDS card No. 20220302), is possible to index all the pinnacles in CuO . High-quality nanoparticles of CuO was prepared and no peaks of impurities were observed. In XRD patterns and crystallite sizes of less than 20 nm, sharp structural peaks suggests the nanocrystalline nature of CuO nanoparticles. The topmost breadths shape of XRD mixtures of the

nanofluids were widened through accumulation of particle concentration which implied increase in the fluid eccentricity. However, the display of amorphous resulted in a better ionic diffusivity and greater ionic conductivity.

4. Conclusion

In this study, experimental performance analysis of eco-friendly alternative refrigerant in VCRS using hybrid-nanofluids zeotropic blends of varying different nanoparticles ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ by weight) for replacing conventional refrigerant was carried out. This was done to determine the best optimum performance blend among the selected ratios using compressor work efficiency, power consumption rate and COP as the key global parameters. The study was conducted by varying eleven different combination ratios, and results obtained served as a basis for theoretical framework. The best performance configuration of the different mixtures was determined from the experimental outcome, and the maximum measurement performance established based on three different fraction ratios between (011,112 and 111). The findings revealed that COP was found highest at (011) zero grams- TiO_2 , 7.5g- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ blend by about 3.10% and the compressor power output, volumetric cooling capacity and TEGWI were found to increase by 13.51%, 5.78% and 1.06 kg/sec CO_2 respectively. It was observed from the X-ray microscopy analysis that mixtures deposited in compressor lubricant raised the heat transfer coefficient even with a little bulk segment of 0.003% with an optimal heat transfer increase of 0.0075 Vol.% nanofluid combination. The outcome confirmed that hybrid-nanofluids zeotropic blend is an energy primary substitute, in place of conventional refrigerant in VCRS, having good environmental characteristics.

Author contribution

Akanimo Udofia: Writing, conceptualization and design; Aniekan Ikpe: Methodology, experiments, and interpretation of results. All authors contributed in their own capacity to ensure the successful completion of this research.

Declaration of ethical code

The authors declare that this research do not require any ethical committee approval or legal authorization. All authors have read and agreed to the publication of this research work.

Conflicts of interest

The authors declare that there are no conflicts of interest with the findings derived from this research work. There was no second or third party involved in the conceptualization, design, analysis, data interpretation, or decision-making on the publication of this research.

References

- Ajayi, O. O., Ukasoanya, D. E., Ogbonnaya, M., Salawu, E. Y., Okokpujie, I. P., Akinlabi, S. A., Akinlabi, E. T., & Owueyed, F. T. (2019). Investigation of the Effect of R134a/ Al_2O_3 - Nanofluid on the Performance of a Domestic Vapour Compression Refrigeration System. *Procedia Manufacturing*, 35, 112-117. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.012>
- Akanimo, E. U., Ikpe, A. E., & Ikpe, E. O. (2022). Exergy Performance Assessment of Hybridize-Nanofluids Zeotropic Blend as Refrigerant Replacement in Vapor Compression Refrigeration System. *III International Siirt Conference on Scientific Research*, (pp. 947-958), November 18-19, Siirt University, Turkey.
- Akilu, S., Baheta, A. T., & Sharma, K. V. (2018). Experimental measurements of thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol-based hybrid nanofluid with TiO_2 - CuO/C inclusions. *Journal of Molecular Liquid*, 246, 396-405. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.017>
- Anand, S., & Tyagi, S. K. (2020). Exergy analysis and experimental study of a vapour compression refrigeration cycle. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 961-971. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1904-z>
- Asadi A, Asadi M, Rezaei M, Siahmargoi, M., & Asadi F. (2016). The effect of temperature and solid concentration on dynamic viscosity of MWCNT/MgO (20-80)-SAE50 hybrid nano- lubricant and proposing a new correlation: an

- experimental study. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 78, 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.08.021>
- Babarinde, T. O., Ohunakin, O. S., Adelekan, D. S., Aasa, S. A., & Oyedepo, S. O. (2015). Experimental study on LPG and R134a refrigerants in vapor compression refrigeration. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 16(1-4), 71-80. <http://dx.doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2016015644>.
- Baskaran, A. K., & Mathews, P., (2015). Investigation of new eco-friendly refrigerant mixture alternative to R134a in domestic refrigerator. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 9(5), 297-306.
- Bhattad, A., Sarkar, J., & Ghosh, P. (2018). Improving the performance of refrigeration systems by using nanofluids: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(3), 3656-3669. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.097>.
- Chaudhari, C. S., & Sapali S. N. (2017). Performance investigation of Natural Refrigerant R290 as a substitute to R22 in Refrigeration Systems. *International conference on RAAR Energy Procedia*, 109, 346-352. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.084>
- Flores, R. A., Aviña-Jiménez, H. M., González, E. P., & González-Uribe, L. A. (2019). Aerothermodynamic design of 10 kW radial inflow turbine for an organic flashing cycle using low-enthalpy resources. *Journal of Cleaner Production*, 251, 119713. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119713>
- Haque, M. E., Bakar, R. A., Kadrigama, K., Noor, M. M., & Shakaib, M. (2016). Performance of a domestic refrigerator using nanoparticles-based polyolester oil lubricant. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 10(1), 1778-1791. <http://dx.doi.org/10.15282/jmes.10.1.2016.3.0171>
- Haque, M. E., Bakar, R. A., Kadrigama, K., Noor, M. M., & Shakaib, M. (2016). Performance of a domestic refrigerator using nanoparticles-based Polyolester oil lubricant. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 10(1), 1778-1791. <https://doi.org/10.15282/jmes.10.1.2016.3.0171>
- Henderson, K., Park, Y., Liu, L., & Jacobi, A. M. (2010). Flow boiling heat transfer of R134a-based nanofluids in a horizontal tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(5-6), 944-951. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.11.026>
- Imre, A., Kustán, R., & Groniewsky, A. (2019). Thermodynamic selection of the optimal Working fluid for organic Rankine cycles. *Energies*, 12(10), 20-28. <https://doi.org/10.3390/en12102028>
- Joybari, M. M., Hatamipour, M. S., Rahimi, A., & Modarres, F. G. (2013). Exergy analysis and optimization of R600a as a replacement of R134a in a domestic refrigerator system. *International Journal of Refrigeration*, 36(4), 1233-1242. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.02.012>
- Joybari, M. M., Seddegh, S., Wang, X., & Haghghat, F. (2019). Experimental investigation of multiple tube heat transfer enhancement in a vertical cylindrical latent heat thermal energy storage system. *Renewable Energy*, 140, 234-244. <http://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.037>
- König-Haagen, A., Höhle, S., & Brüggemann, D. (2020). Detailed exergetic analysis of a packed bed thermal energy storage unit in combination with an Organic Rankine Cycle. *Applied Thermal Engineering*, 165, 114583. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114583>
- Krauzina, M. T., Bozhko, A. A., Krauzin, P. V., & Suslov, S. A. (2017). Complex behavior of a nanofluid near thermal convection onset: Its nature and features. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 104, 688-692. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.08.106>
- Krishna, S., Gobinath, N., Sajith, N. V., Sumitesh, D., & Sobhan, C. B. (2012). Application of TiO₂ nanoparticles as a lubricant-additive for vapour compression refrigeration systems: An experimental investigation. *International Journal of Refrigeration*, 35(7), 243-283. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.07.002>
- Liu, Z. H., & Zhu, Q. Z. (2011). Application of aqueous Nanofluids in a horizontal mesh heat pipe. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.07.001>
- Maheshwary, P. B., Handa, C. C., & Nemade, K. R. (2018). Effect of Shape on Thermophysical and Heat Transfer Properties of ZnO/R-134a Nanorefrigerant. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 1635-1639. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.257>

- Nabil, M. F., Azmi, W. H., Hamid, K. A., Zawawi, N., Priyandoko, G., & Mamat, R. (2017). Thermophysical properties of hybrid nanofluids and hybrid nanolubricants: A comprehensive review on performance. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 83, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.03.008>
- Nayak, A. K., Hagishima, A., & Tanimoto, J. (2020). A simplified numerical model for evaporative cooling by water spray over roof surfaces. *Applied Thermal Engineering*, 165, 114514. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114514>
- Paula de, C. H., Duarte, W. M., Rocha T. T. M., Oliveria R. N., & Maia A. A. T. (2020). Optimal Design and Environmental, Energy and Exergy Analysis of a VCR System using R290, R1234yf, and R744 as Alternatives to replace R134a. *International Journal of Refrigeration*, 113, 10-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.01.012>
- Rasti, M., Aghamiri, S., & Hatamipour, M. S. (2013). Energy efficiency enhancement of a domestic refrigerator using R436A and R600a as alternative refrigerants to R134a. *International Journal of Thermal Sciences*, 74, 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.07.009>
- Royal, M. V., Ahamed, M., Kumar, R., & Krishna, H. (2019). Experimental Study on Al₂O₃-R134a Nano Refrigerant in Refrigeration System. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, 6(5), 161-166.
- Sabareesh, R. K., Gobinath, N., Sajith, V., Das, S., & Sobhan, C. B. (2012). Application of TiO₂ nanoparticles as a lubricant-additive for vapor compression refrigeration systems-An experimental investigation. *International journal of refrigeration*, 35(7), 1989-1996. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.07.002>
- Sarkar, J., Bhattacharya, S., Lal, A. (2013). Selection of suitable natural refrigerants pairs for cascade refrigeration system. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A: Journal of Power and Energy*, 227(5), 612-622. <https://doi.org/10.1177/0957650913487730>
- Selvam, C., Lal, D. M., & Harish, S. (2016). Thermophysical properties of ethylene glycol-water mixture containing silver. *International Journal of Research in Engineering and Innovation*, 30, 1271-1279. <https://doi.org/10.1007/s12206-016-0231-5>
- Yang, Z., Liu, B., & Zhao, H. (2004). Experimental study of the inert effect of R134a and R227ea on explosion limits of the flammable refrigerants. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28(6), 557-563. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2003.06.005>
- Zhang, X., Wang, F., Fan, X., Duan, H., & Zhu, F. (2017). An investigation of a heat pump system using CO₂/propane mixture as a working fluid. *International Journal of Green Energy*, 14(1), 105-111. <https://doi.org/10.1080/15435075.2016.1253577>
- Zhelezny, V. P., Lukianov, N. N., Khliyeva, O. Y., Nikulina, A. S., & Melnyk, A. V. (2017). A complex investigation of the nanofluids R600a-mineral oil-Al₂O₃ and R600a-mineral oil-TiO₂. Thermophysical properties. *International Journal of Refrigeration*, 74, 488-504. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.11.008>

Appendices

Appendix 1. Calculated values of exergy destruction in each component at various % fractions

Particles Conc (%)	Compressor (kW)	Condenser (kW)	Expansion valve (kW)	Evaporator (kW)	Total Exergy Destruction	Mean Cooling Time (S)	R_E	W_c (kJ/kg)	$\eta_{\text{exergetic}}$ (%)	\dot{m} (kg/s)	COP	Power consumption (kW)
(001)	3.283	68.46	44.41	-2.415	111.54	19.5	3.1	2.048	0.54	0.225	0.53	2.199
(010)	1.062	45.77	40.62	-0.651	86.71	18	2.3	1.132	0.76	0.222	0.45	1.216
(100)	1.394	47.96	42.66	-1.129	90.89	12.5	3.6	1.229	0.73	0.236	0.69	1.319
(011)	41.99	48.48	44.72	-9.369	125.82	14	12.1	0.888	1.43	0.225	3.10	0.942
(111)	1.332	46.15	40.76	-1.059	39.73	18	3.5	0.648	0.32	0.224	1.21	0.696
(211)	1.071	51.67	45.31	-0.663	97.39	20	2.3	1.040	0.94	0.226	0.50	1.117
(121)	0.671	41.43	36.83	0.248	78.57	17	1.2	0.806	0.97	0.207	0.31	0.866
(112)	0.839	48.85	43.87	0.937	94.41	15.5	6.5	1.006	0.93	0.219	1.41	1.081
(221)	1.395	40.32	43.98	0.964	84.11	15.5	5.7	1.488	0.57	0.216	0.83	1.598
(212)	1.454	39.63	43.86	1.266	82.71	14.5	8.7	1.497	0.55	0.214	0.59	1.608
(122)	1.550	45.31	41.86	1.525	90.25	14	3.0	0.881	1.02	0.210	0.71	0.955

Nomenclature

A	Surface area of Tubes
C	Specific Heat
CFCs	Chloro fluorocarbon
COP	Coefficient of Performance
EDXA	Energy Dispersive X-rays Analyses
h	Specific Enthalpy
HCFC	Hydrochlorofluorocarbon
HFC	Hydrofluorocarbon
PR	pressure Ratio
Q	Heat Transfer Rate
SEM	Scanning Electron Microscope
T	Temperature
U	Overall heat transfer coefficient
VCC	Volumetric Cooling Capacity
W	Power consumption of compressor
XRD	X-ray Diffraction
TEWI	Total equivalent warming impact
T_0	Ambient temperature (K)
ρ_{bf} ,	Bulk fluid density
ρ_{nf}	Density of nanofluids (kg/m ³)
ρ_r	Density of pure refrigerant
$S_{1,2}$	Entropy generation of working fluid at inlet and outlet of compressor (kJ/K)
$I_{dest,comp}$	Exergy destruction in compressor (kW)
K_{TiO_2}	Thermal conductivity of TiO ₂ nanoparticle equal (11.8 W/m.K).
K_{bf}	Thermal conductivity of base fluid at 25 °C (0.08779 W/m.K),
\emptyset	Volume fraction
m_o	Mixture oil's mass flow rate
M_n	Mass of nano particles
\dot{m}_r	Mass flow rate
ω	Mass fraction of nano particle
ϕ_s	Nanoparticles percentage (%)
C_{nf}	Specific heat of nanofluids (J/kg K)
C_p	Specific heat of nanoparticles (J/kg K)
I_{comp}	Theoretical exergy damage of compressor

Schiff bazı içeren çinko(II) kompleksinin kolorektal kanser hücreleri üzerindeki antikanser aktivitesinin incelenmesi

Investigation of the anticancer activity of zinc(II) complex containing Schiff base on colorectal cancer cell

Asuman UÇAR*¹ , Sultan ÇELİK² , Suray PEHLİVANOĞLU² 

¹Department of Science Education, Education Faculty, Agri Ibrahim Cecen University, Agri, Türkiye

²Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science, Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 19.05.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 19.08.2024

Öz

Kolorektal kanser, Dünya'da sık görülen ve kansere bağlı ölümler açısından ikinci sırada yer alan, tedavisi zor heterojen bir hastalıktır. Hastaların çoğunluğu tanı anında ileri evrededir ve kullanılan kemoterapötik ajanlara direnç söz konudur. Bu çalışmada potansiyel bir ajan olarak, 1,3-diaminopropan ve 2-hidroksi-1-naftaldehitten yola çıkarak N,N'-bis[(2-hidroksi-1-naftalenil)metilen]-propan-1,3-diamin ligandı (H₂L) ve onun Zn(II) kompleksi sentezlenmiştir. Bileşikler ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV ile karakterize edilmiştir ve HT29 kolorektal kanser hücreleri üzerine olan olası terapötik etkileri araştırılmıştır. H₂L ve Zn(II) kompleksinin HT29 hücre canlılığı üzerine etkileri MTT testi ile değerlendirilmiştir. H₂L ve Zn(II) kompleksinin HT29 hücrelerinde IC₅₀ değerleri sırasıyla 117.1 µg/ml ve 17.03 µg/ml olarak hesaplanmıştır. Zn(II) kompleksi ligandına kıyasla hücre canlılığını anlamlı derecede azaltmış ve hücrel apoptotik morfolojilerin oluşmasını tetiklemiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, Zn(II) kompleksi umut veren ve terapötik potansiyeli olan bir kemoterapötik olabileceğini destekler niteliktedir. Gelecekte Zn(II) kompleksinin kolorektal kanser hücreleri üzerindeki etki mekanizmasını aydınlatacak daha kapsamlı çalışmalara ihtiyaç vardır.

Anahtar kelimeler: Kolorektal kanser, Schiff bazı, Sitotoksiste, Zn(II) kompleksi

Abstract

Colorectal cancer is a common heterogeneous disease worldwide and is difficult to treat and ranks second in terms of cancer-related deaths. The majority of cases are at an advanced stage at the time of diagnosis and occurs resistance to the conventional chemotherapeutic agents. In this study, N,N'-bis[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]-propane-1,3 diamine ligand (H₂L) and its Zn(II) complex were synthesized as a potential agent, starting from 1,3-diaminopropane and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. The compounds were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV and their possible therapeutic effects on HT29 colorectal cancer cells were investigated. The effects of H₂L and Zn(II) complex on HT29 cell viability were evaluated by MTT assay. IC₅₀ values of H₂L and Zn(II) complex on HT29 cells were calculated as 117.1 µg/ml and 17.03 µg/ml, respectively. Compared to its ligand, the Zn(II) complex significantly reduced viability and promoted apoptotic morphologies in the cells. According to the results of this study, Zn(II) complex may be a promising chemotherapeutic with therapeutic potential. More comprehensive studies are needed in the future to elucidate the mechanism of action of the Zn(II) complex on colorectal cancer cells.

Keywords: Colorectal cancer, Schiff base, Cytotoxicity, Zn(II) complex

*Asuman UÇAR; asucar340@gmail.com

1. Giriş

1. Introduction

Schiff bazı içeren bazı metal kompleksleri, antibakteriyel, antifungal özellikler gibi çeşitli biyolojik ve farmakolojik özelliklerin sergilenmesinde önemli bir rol oynar (Al-Hawarin vd., 2023; Chai vd., 2024). Zn(II) iyonları, karakteristik elektronik konfigürasyonları nedeniyle aynı anda çevre ve insan sağlığı için kritik önem taşırlar. Uygun koordinasyon ortamına sahiptirler ve çoklu koordinasyon modları sergileyebilirler (Chai vd., 2024).

Kolon kanseri, Dünya’da en sık görülen kanser türleri arasında üçüncü sırada tanı konulan ölümcül bir hastalıktır (Sung vd., 2021). Kansere bağlı ölümlerin %10’unu oluşturur ve bu açıdan ikinci sırada yer almaktadır (Bray vd., 2018). Kolon ve rektal kanserler patofizyolojik olarak ve sinyal mekanizmaları açısından karmaşıktır ve yüksek düzeyde heterojenite gösterirler. Bu bakımdan hastalığın görülme sıklığı artış eğiliminde ve prognozu kötü huylu özelliktedir (Prenen vd., 2013). Kolorektal tümörler, agresif olmaları nedeniyle komşu dokulara, lenf bezlerine ve kan dolaşımıyla uzak organlara yayılabilmektedir. Karaciğer en sık görülen metastatik odaktır. Ayrıca, periton zarı, akciğerler ve overler diğer sık görülen metastaz yerlerdir (Kumar vd., 2010).

Kolorektal kanserlerin tedavi yöntemlerinin belirlenmesinde hastalığın evresi ve tümörün yerleşimi önemlidir. Ayrıca, tümör örneklerinde KRAS, NRAS ve BRAF mutasyonlarının tanımlanması ve ek olarak HER2/Neu amplifikasyonlarının gösterilmesi hastalığın seyri hakkında bilgi verebilmektedir. Günümüzde cerrahi tedavi, kemoterapi ve radyasyon tedavisi hastalığın konvansiyonel tedavi yöntemleri arasındadır. Bunun yanı sıra anti-VEGF ve anti-EGFR immünoterapi yöntemleri de uygulanabilmektedir (Karabulut vd., 2021). Kemoterapi halen çok yaygın olarak kullanılan tedavi yöntemlerinden biridir ve kolorektal kanserlerde sıklıkla 5-fluorourasil, capecitabin, irinotecan, oxaliplatin, trifluoridin ve tipracil gibi ajanlar kullanılmaktadır (Goyle & Maraveyas, 2005).

Bu tedavi yöntemlerine rağmen halen kolorektal tümörler üzerinde etkili potansiyel kemoterapötiklerin araştırılmasına ihtiyaç söz konusudur. Bu bağlamda çalışmamızda, sentezlenen Schiff bazı içeren Zn(II) kompleksinin HT29 insan kolorektal adenokarsinoma hücreleri üzerindeki olası antikanser etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve metot

2. Material and method

2.1. Kimyasallar

2.1. Chemicals

Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik reaktif sınıfındadır. 2-hidroksi-1-naftaldehit, 1,3-diaminopropan, metanol ve dimetilformamid, Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. ZnSO₄ Riedel-de Haën'ten satın alınmıştır. Hücre kültürü çalışmalarında, L-Glutamin içeren DMEM besiyeri (Sartorius, Cat:01-052-1A), Fetal Bovin Serum (Biological Industries, Cat:04-127-1A), 1X Penisilin-Streptomisin (Pan Biotech, Cat:P30-3303), Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide (MTT) ajanı (Sigma Aldrich, Cat:M5655) ve dimetil sülfoksit (DMSO) (Honeywell, Cat: 51779) kullanılmıştır.

2.2. Kimyasal analizler

2.2. Chemical analysis

Bileşiklerin kızılötesi spektrumları, bir ATR probu ile donatılmış Perkin Elmer 100 spektrometresi kullanılarak kaydedildi. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, spektrumları, CDCl₃ ve DMSO-d₆'da bir Bruker Instrument Avance Series-Spectrospin DPX-400 Ultrashield cihazında kaydedildi. UV absorpsiyon spektrumu, Shimadzu UV-1800 çift ışıklı spektrofotometre cihazında görüntülendi. Erime noktası ölçümleri bir SRS MPA120 EZ-Erime Erime Noktası Aparatı kullanılarak yapıldı. Hücre kültürü çalışmaları biyogüvenlik kabininde (Class II ESCO) gerçekleştirildi, hücreler CO₂'li inkübatörde (ESCO) kültüre edildi, spektrofotometrik ölçümler Thermo Scientific-MutiscanGO cihazında gerçekleştirildi.

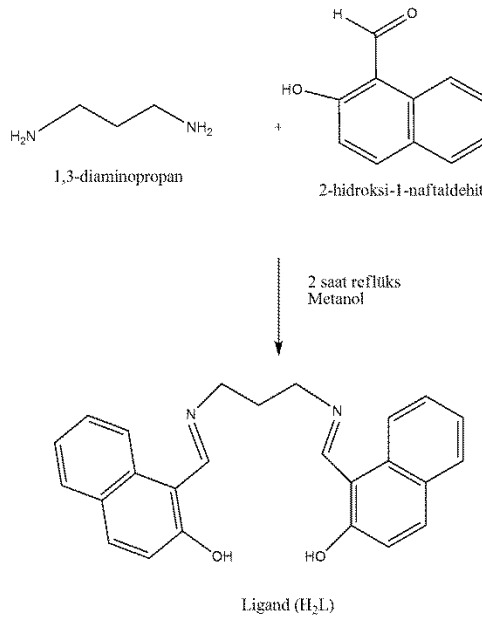
2.3. H₂L ve Zn(II) kompleksi sentezi

2.3. Synthesis of H₂L and Zn(II) complex

Daha önce sentezlenen ligand ve kompleks (Dumur vd., 2014) aşağıdaki yöntemlere göre tekrar sentezlenmiştir.

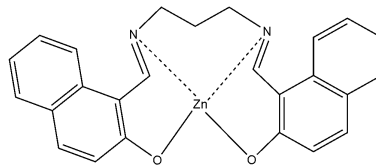
H₂L Sentezi: 40 ml metanol içerisindeki, 1,3-diaminopropan (0.85 ml, 10 mmol) çözeltisi, sıcak metanoldeki 2-hidroksi-1-naftaldehit (3.44 g, 50 ml'de 20 mmol) çözeltisine damla damla eklendi ve reaksiyon karışımı, 2 saat süreyle reflüks edildi. Elde edilen sarı katı bileşik süzülde, iki kez sıcak metanol ile yıkandı ve 60°C'de vakumlu bir fırında kurutuldu. (Şema 1).

Verim: 48%; E.N.:308 °C. Anal. Hesap: C₂₅H₂₂N₂O₂: C, 78.51; H, 5.80; N, 7.32%. Deneysel: C, 78.38; H, 5.73; N, 7.69%. ¹H-NMR (400 MHz CDCl₃): δ (ppm): 14.77 (s, 2H, -OH), 7.01-7.84 (d, 12H, H_{Ar}), 8.89 (s, -CH=N-), 3.82 (s, 4H, -CH₂-N=), 2.25 (s, 2H, -CH₂-CH₂-). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 173.50 (C₁=OH), 159.39 (C₂=N), 107.23–136.98 (C_{AROMATİK}), 51.49 (C₃=N), 31.36 (C₄-CH₂). (FT-IR (cm⁻¹) ν: 3056, 2982, 3025, 1615, 1540, 1203, 823, 734.



Şema 1. H₂L sentez reaksiyonu

Scheme 1 H₂L synthesis reaction



Şema 2. Zn(II) kompleksi için olası yapı

Scheme 2. Proposed structure for the Zn(II) complex

Zn(II) kompleksi sentezi: Ligandın DMF içerisindeki çözeltisine (1 mmol), 1:1 molar oranında ZnSO₄'ün 1 mmol DMF içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım daha sonra 2 saat boyunca reflüks edildi. Elde edilen yeşil renkteki katı filtrelendi, suyla yıkandı ve 60°C'deki vakumlu fırında kurutuldu. Önceki benzer çalışmalar dikkate alınarak kompleks için muhtemel yapı Şema 2.'de gösterilmiştir (Alshehri & Ahamad, 2010; Butera vd., 2023).

Verim 57%; E.N.:399 °C. Anal. Hesap. C₂₅H₂₀ZnN₂O₂: C, 67.35; H, 4.52; N, 6.28%. Deneysel: C, 67.53; H, 4.75; N, 6.48%. ¹H-NMR (400 MHz DMSO-d₆): δ (ppm): 8.17-6.84 (d, 12H, H_{Ar}), 9.25 (s, -CH=N-), 4.02 (s, 4H, -CH₂-N=), 2.06 (s, 2H, -CH₂-CH₂-). FT-IR (cm⁻¹) ν: 3397, 2933, 2855, 1620, 1114, 832, 616, 416.

2.4. Hücre kültürü

2.4. Cell culture

İnsan kolorektal adenokarsinoma (HT29) hücre hattı, Tarım ve Orman Bakanlığı, Şap Enstitüsü, Hücre Kültürü Koleksiyonundan temin edilmiştir. Hücreler, %10 Fetal Bovin Serum-FBS, 1X Penisilin-Streptomisin ve L-Glutamin içeren DMEM besiyerinde, %5 CO₂ ve 37°C’de inkübatörde kültüre edilmiştir.

2.5 Hücre canlılık analizi

2.5. Cell viability assay

H₂L ve Zn(II) kompleksinin HT29 hücreleri üzerindeki toksik etkileri MTT ajanı ile belirlenmiştir. Hücreler 96 kuyucuklu plakalara, 5x10⁴ hücre/kuyucuk/100µl olacak şekilde ekilmiştir. Ertesi gün, hücreler farklı konsantrasyonlarda (0-100 µg/ml) H₂L bileşiği ve Zn(II) kompleksi ile dört tekrarlı olacak şekilde 72 saat boyunca muamele edilmiştir. Süre sonunda, 96 kuyucuklu plakanın her kuyucuğuna 10 µL MTT (5 mg/ml) ajanı ilave edilmiş ve 3 saat boyunca 37°C’deki etüvde inkübe edilmiştir. Süre sonunda, kuyucuklardaki süpernatant atılarak hücrelerde oluşan formazan tuzları 100 µl DMSO’da çözdürülmüştür. Herbir kuyucuğun 540 nm dalgaboyundaki absorbans değeri spektrofotometre cihazında ölçülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak bileşiklerin doza bağlı hücre canlılığı eğrisi elde edilmiş ve buna göre GraphPad Prism 8 yazılımı yardımıyla H₂L ve Zn(II) kompleksine ait IC₅₀ değerleri hesaplanmıştır.

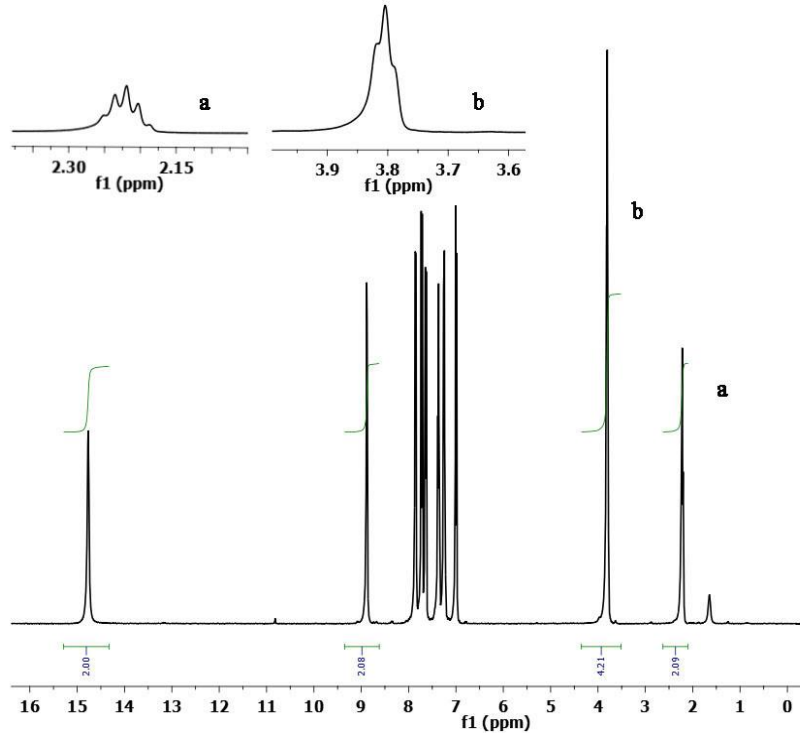
3. Bulgular

3. Results

3.1. H₂L ve Zn(II) kompleksinin karakterizasyonu

3.1. Characterization of H₂L and Zn(II) complex.

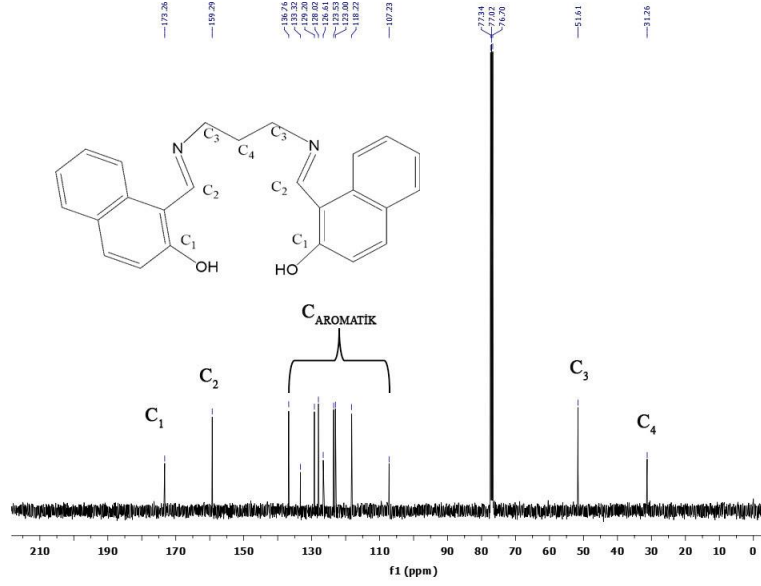
Ligandın ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 1), 14.77’de görülen pikin -OH gruplarında yer alan hidrojenlere ait olduğu, 8.89’deki pikin Schiff bazlarına ait karakteristik -CH=N- gruplarındaki hidrojenlere, 3.82’deki triplet pikin =N-CH₂- grubundaki hidrojenlere ve 2.25’deki pentet pikin -CH₂-CH₂- grubundaki hidrojenlere karşılık geldiği görülmektedir (Sharma vd., 2024). 7.84 ve 7.01 aralığında görülen multipler pikler de aromatik bölgeye ait hidrojenlere karşılık gelmektedir (Es-Sounni vd., 2023).



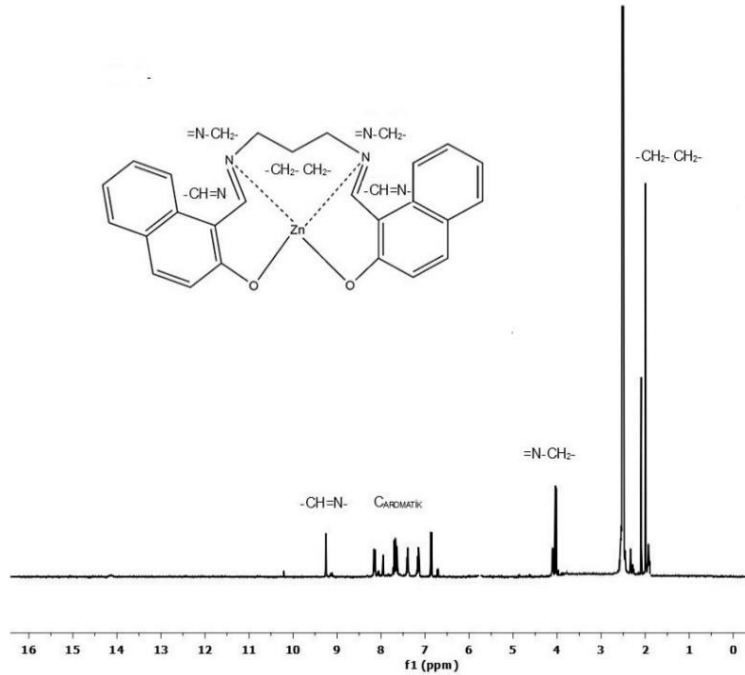
Şekil 1. H₂L’nin ¹H-NMR spektrumu
Figure 1. ¹H-NMR spectrum of H₂L

Liganda ait ^{13}C -NMR spektrumunda görüldüğü gibi (Şekil 2), 173.50'deki pik -OH gruplarının bağlı olduğu karbonlara (C_1), 159.39'daki pik -CH=N-grubundaki karbonlara (C_2), 51.49 ve 31.36 'daki pikler de sırasıyla =N-CH₂- ve -CH₂-CH₂- gruplarındaki karbonlara (C_3 - C_4) karşılık gelmektedir (Sharma vd., 2024). 136.98-107.23 aralığındaki pikler de aromatik bölgede yer alan karbonlara ($\text{C}_{\text{AROMATİK}}$) denk gelmektedir (Es-Sounni vd., 2023).

Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3), liganda ait 14.77'de görülen -OH gruplarına ait pikin kompleksleşmeden sonra kaybolduğu gözlenmiştir. -CH=N- gruplarındaki hidrojenlere ait pikin 9.25'de, aromatik bölgeye ait piklerin ise 8.17- 6.84 aralığında ortaya çıktığı gözlenmiştir (Alshehri & Ahamad, 2010).

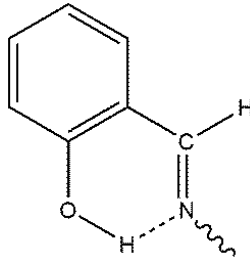


Şekil 2. H₂L'nin ^{13}C -NMR spektrumu
Figure 2. ^{13}C -NMR spectrum of H₂L

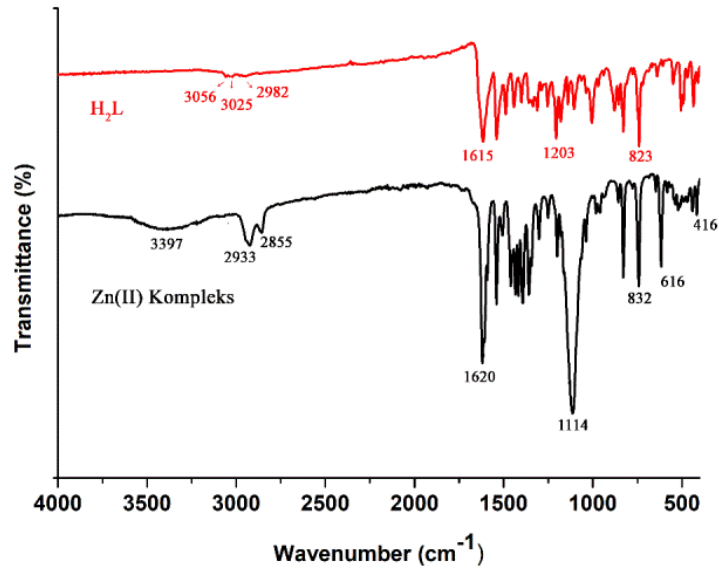


Şekil 3. Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu
Figure 3. ^1H -NMR spectrum of Zn(II) complex

FT-IR spektroskopisi analizinde (Şekil 4) 2982 cm^{-1} 'de görülen pik liganda ait $\nu(\text{O-H})$ titreşimleriyle ilişkilendirilebilir (Samy & Shebl, 2022; González-Hernández vd., 2021). Ligandın O-H titreşimlerinin 3500-3800 cm^{-1} bölgesinde olması beklenirken, bu sinyal O-H---N molekül içi hidrojen bağı nedeniyle 2982 cm^{-1} 'ye kaymıştır (Şema 3). Bu verilere göre bileşiğin yapısı düzlemseldir ve dolayısıyla ligand, hidrojen bağı oluşturmak için yeterli molekül içi mesafeye sahiptir (Findik vd., 2017; Tomczyk vd., 2014). Zn(II) kompleksinde 3397 cm^{-1} 'de görülen geniş pik, kompleksle birleşmiş çözücü moleküllerinden kaynaklanmış olabilir (Samy & Shebl, 2022; Sreejith vd., 2017). Yine komplekste 2855 ve 2933 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar asimetrik, simetrik esnemelere denk gelmektedir (Zakaria vd., 2016). Ligantta 1615 ve Zn(II) kompleksinde 1620 cm^{-1} 'de görülen pikler pik Schiff bazlarına ait olan $\nu(\text{C=N-})$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Shekaari vd., 2012). Ligantta mevcut olmayan ama kompleks oluşumundan sonra ortaya çıkan 416 ve 616 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler sırasıyla $\nu(\text{M-O})$ ve $\nu(\text{M-N})$ titreşimlerine aittir (Saha vd., 2014; Bakare, 2019). Koordinasyon bağı oluşumu, komplekste görülen 1114 cm^{-1} 'deki fenolik $\nu(\text{C-O})$ gerilme bantları ile doğrulanmaktadır (Zhang, 2023).

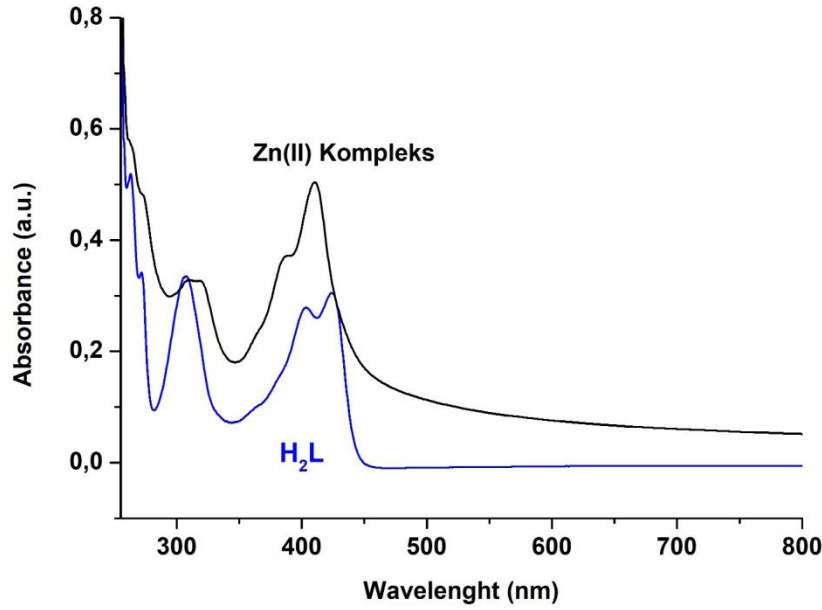


Şema 3. Molekül içi hidrojen bağı
Scheme 3. Intramolecular hydrogen bonding



Şekil 4. H₂L ve Zn(II) kompleksinin FT-IR spektrumları
Figure 4. FT-IR spectra of H₂L and Zn(II) complex

UV spektrum analizi DMSO (10^{-5} M) çözeltisi içerisinde, 250-800 nm aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir (Şekil 5). H₂L ve Zn(II) kompleksinin aromatik halkalarına ait $\pi-\pi^*$ geçişleri sırasıyla 262 ve 272 nm'de gözlenmiştir (Demir vd., 2020). H₂L için 307, Zn(II) kompleksi için 314 nm'deki absorpsiyon bantları, karakteristik Schiff bazı piklerine (-CH=N-) ait $\pi-\pi^*$ geçişlerine atfedilebilir (Parvarinezhad vd., 2024). H₂L için 402 nm'de bulunan $n-\pi^*$ elektronik geçişleri, Zn(II) kompleksi için mavi alana (386 nm'ye) kaymıştır (Mishra vd., 2018). 423 (H₂L) ve 410 nm'de (Zn(II) kompleks) görülen bantlar metal-ligand yük geçişleri (charge transfer-CT) ile ilişkilendirilebilir (Es-Sounni vd., 2023). d^{10} elektronik konfigürasyonuna sahip Zn(II) kompleksi için d-d elektronik geçişlerine karşılık gelen bant gözlenmemiştir (Thakurta vd., 2022).



Şekil 5. H₂L ve Zn(II) kompleksinin UV spektrumları

Figure 5. UV spectra of H₂L and Zn(II) complex

3.2. H₂L ve Zn(II) kompleksinin kolorektal kanser hücreleri üzerindeki sitotoksik etkileri

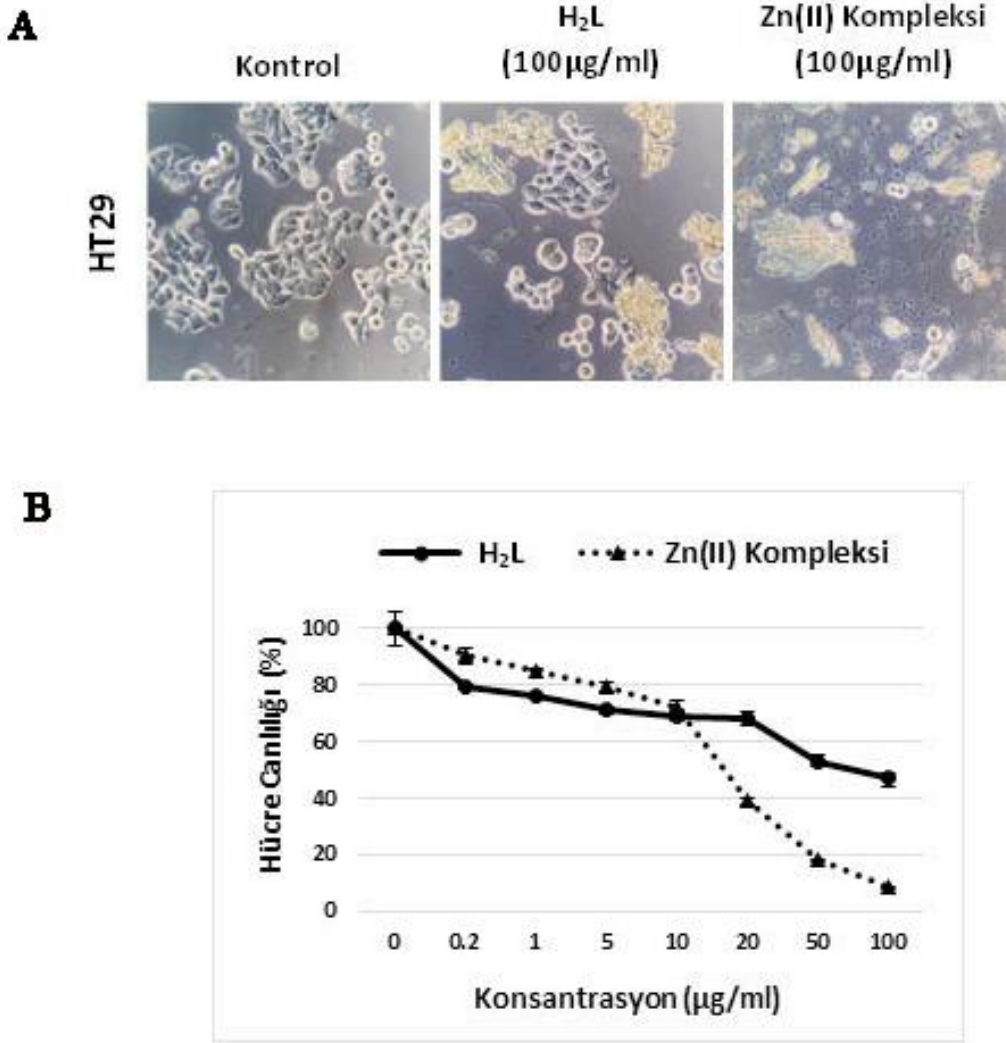
3.2. Cytotoxic effects of H₂L and Zn(II) complex on colorectal cancer cells

H₂L ve Zn(II) kompleksinin HT29 hücreleri üzerindeki sitotoksik etkileri 72 saat süre sonunda MTT ajanı yardımıyla değerlendirilmiştir. Bileşiklerin hücreler üzerinde doz-bağımlı olarak sitotoksik olduğu belirlenmiştir. Elde edilen IC₅₀ değerlerine göre, Zn(II) kompleksinin, liganda göre 6,9 kat daha yüksek sitotoksik özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşiğin IC₅₀ değeri azaldıkça toksik etkisi artmaktadır. Zn(II) kompleksinin IC₅₀ değerleri 17,03 µg/ml, ligandın ise 117,1 µg/ml olarak hesaplanmıştır. H₂L ve Zn(II) kompleksinin 20'şer µg/ml uygulandığı örneklerde hücre canlılık oranları sırasıyla %68 ve %39; ellişer µg/ml uygulandığı örneklerde %53 ve %18; ve yüzer µg/ml uygulandığı örneklerde ise %48 ve %9 olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre, HT29 hücrelerinin 10 µg/ml üzerindeki konsantrasyonlarda Zn(II) kompleksini ligandına göre, iyi tolere edemediği söylenebilir. H₂L ve Zn(II) kompleksinin yüzer µg/ml uygulandığı örneklerin hücre kültürü görüntüleri incelendiğinde, Zn(II) kompleksi varlığında hücrelerin tamamında hücre yuvarlaklaşması ve kabarcık oluşumu gibi apoptotik morfolojiler, H₂L varlığında ise kültüre edilen hücrelerin yaklaşık yarısının canlılık düzeylerinin yüksek olduğu ve yüzeye bağlanma özelliklerinin korunduğu belirlenmiştir (Şekil 6).

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Kolorektal kanser, dünya çapında en yaygın üçüncü ve en ölümcül ikinci görülen kanser türüdür. İnsidans ve ölüm oranları yıllık olarak artmaya devam etmektedir. Genetik, bağışıklık ve çevresel faktörler dahil olmak üzere birçok faktör, kolorektal kanserin oluşumunu ve gelişimini tetiklemektedir (Dekker vd., 2019). Bu çalışmada, sentezlenen Schiff bazı ligandının ve onun Zn(II) kompleksinin HT29 kolorektal adenokarsinoma hücreleri üzerindeki potansiyel antikanser etkilerinin in vitro olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Benzer çalışmalar dikkate alındığında (Alshehri & Ahamad, 2010; Butera vd., 2023; Alkhamis vd., 2021; Srinivas vd., 2017), olası yapıda Zn metalinin ligandla 1:1 oranında tepkimeye girdiği, d¹⁰ elektron konfigürasyonuna sahip Zn(II) kompleksinin geometrisinin tetrahedral yapıda olduğu düşünülmektedir. Böylece bu yapıda metal iyonunun, oksijen ve azot atomları üzerinden dördü koordinasyon oluşturduğunu ve sp³ hibritleşmesi yaptığını söyleyebiliriz. Metal eklenmesiyle beraber kompleksleşmeden sonra, Zn(II) kompleksinin liganda kıyasla güçlü sitotoksik özelliklere sahip olduğu, IC₅₀ değerinin 17,03 µg/ml ve ligandına göre 6.9 kat etkili olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6. H₂L ve Zn(II) kompleksinin HT29 hücrelerinin canlılık düzeylerine etkisi. A) Kontrol ve bileşikler ile muamele edilen hücrelerin 72 saat süre sonundaki hücre morfolojileri. B) HT29 hücrelerinin doza bağlı (0-100 µg/ml) değişen canlılık eğrisi. (IC₅₀ değerleri; H₂L: 117,1 µg/ml, Zn(II) kompleksi: 17,03 µg/ml)

Figure 6. Effect of H₂L and Zn(II) complex on the viability rates of HT29 cells. A) Cell morphologies of untreated-control and compound-treated cells after 72 hours. B) Dose-responsive viability curve (0-100 µg/ml) of HT29 cells. (IC₅₀ values; H₂L: 117.1 µg/ml, Zn(II) complex: 17.03 µg/ml)

Günümüzde, kolorektal kanserlerin tedavisinde kullanılan bazı kemoterapötikler ve IC₅₀ değerleri şu şekildedir; 5-FU (5-fluorourasil) (20.89 µM), camptotecin (0.12 µM), oxaliplatin (12.2 µM), mitomycin-C (0.06 µM), tipifarnib (0.86 µM) capecitabine (3.6 µM), Irinotecan (6.9 µM) (Genomics of Drug Sensitivity in Cancer, t.y.; Zeynali-Moghaddam vd., 2019). Bu ajanların arasında 5-FU, capecitabine ve oxaliplatin kolorektal kanserlerin tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Goyle & Maraveyas, 2005). Son elli yıldır 5-FU kolorektal kanser tedavisinde en etkili ve en yaygın kullanılan ilaçlardan biri olmaya devam etmektedir. Ancak tedavi başarısını azaltan en temel etken gelişen ilaç dirençliliğidir. Evre II ve III kolon tümörlerinin cerrahi olarak çıkarılması sonrasında 5-FU tedavisi uygulanan hastaların yaklaşık %40'ında 8 yıllık takip sürecinde nüks görülebilmektedir. Metastatik kolorektal kanser hastalarının yaklaşık %50'si 5-FU temelli kemoterapiye dirençli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, mevcut 5-FU kombinasyon tedavilerine yanıt oranları en fazla %50 civarında olabilmektedir (He vd., 2017). Bu nedenle, ilaca direncin üstesinden gelenebilmesi için alternatif kombine terapi yöntemlerinin uygulanmasına ve yeni kemoterapötiklerin araştırılmasına ihtiyaç halen devam etmektedir. Çalışmamızın sonuçlarına göre, sentezlemiş olduğumuz Zn(II) kompleksinin kolorektal kansere karşı etkili aday bir bileşik olarak değerlendirilebileceği konusunu destekler niteliktedir. Zn(II) kompleksinin kolorektal kanser hücreleri üzerindeki etki mekanizmasının derinlemesine anlaşılması için moleküler düzeyde ileri araştırmaların gerçekleştirilmesi ve *in vivo* çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Teşekkür*Acknowledgement*

A.K. Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Bölümü Araştırma Laboratuvarında çalışma fırsatı sağladığı için, Prof. Dr. Emine Güler Akgemci'ye teşekkürler.

Yazar katkısı*Author contribution*

Asuman UÇAR: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Biçimsel analiz, Görselleştirme, Yazma/orijinal taslak, Sultan ÇELİK: Kaynaklar, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma/orijinal taslak, Suray PEHLİVANOĞLU: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Görselleştirme, Analiz ve Yorumlama, Yazma/orijinal taslak.

Etik beyanı*Declaration of ethical code*

Bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmemektedir.

Çıkar çatışması beyanı*Conflicts of interest*

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar*References*

- Al-Hawarin, J. I., Abu-Yamin, A. A., Abu-Saleh, A. A. A. A., Saraireh, I. A. M., Almatarnah, M. H., Hasan, M., Atrooz, O. M., & Al-Douri, Y. (2023). *Materials*, 16(14), 5160. <https://doi.org/10.3390/ma16145160>
- Alkhamis, K., Alsoliemy, A., Aljohani, M. M., Alrefaei, A. F., Abumelh, H. M., Mahmoud, M. H. H., Zaky, R., & El-Metwaly, N. (2021). *Journal of Molecular Liquids*, 340, 117167. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117167>
- Alshehri, S. M., & Ahamad, T. (2010). *Bioinorganic Chemistry and Applications*, <https://doi.org/10.1155/2010/976901>
- Bakare, S. B. (2019). *Polish Journal of Chemical Technology*, 21(3), 26-34. <https://doi.org/10.2478/pjct-2019-0026>
- Bray F., Ferlay J., Soerjomataram I., Siegel R.L., Torre, L.A., & Jemal, A. (2018). *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 68(6), 394-424. <https://doi.org/10.3322/caac.21492>
- Butera, V., D'Anna, L., Rubino, S., Bonsignore, R., Spinello, A., Terenzi, A., & Barone, G. (2023). *Journal of Physical Chemistry A*, 127(44), 9283–9290. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c05653>
- Chai, L. Q., An, H. L., Chen, T. T., & Cai, Y. Y. (2024). *Journal of Molecular Structure*, 1299, 137151. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137151>
- Dekker E., Tanis, P.J., Vleugels, J.L.A., Kasi, P.M., & Wallace, M.B. (2019). Colorectal cancer. *Lancet*, 19(10207)1467-1480. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(19\)32319-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(19)32319-0)
- Demir, I., Diler, S. B., & S. Y. Uçan. (2020). *Russian Journal of General Chemistry*, 90(6), 1051–1054. <https://doi.org/10.1134/S1070363220060183>
- Dumur, F., Contal E., Wantz G., & Gignes D. (2014). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(25), 4186-4198. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402422>
- Es-Sounni, B., Nakkabi, A., Bouymajane, A., Elaaraj, I., Bakhouch, M., Filali, F. R., El Yazidi, M., El Moulaj, N., & Fahim, M. (2023). *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 13(4), 333. <https://doi.org/10.33263/BRIAC134.333>
- Findik, M., Ucar, A., Bingol, H., Guler, E., & Ozcan E. (2017). *Research on Chemical Intermediates*, 43, 401–412. <https://10.1007/s11164-016-2630-8>.

- Genomics of Drug Sensitivity in Cancer. (t.y.). *Search by drug, gene or cell line name*. <https://www.cancerrxgene.org>
- González-Hernández, Arturo., León-Negrete, A., Galván-Hidalgo, J., Gómez, E., Villamil-Ramos, R., & Barba, V., (2021). *Journal of Molecular Structure*, 1242, 130807. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130807>
- Goyle, S., & Maraveyas A. (2005). *Dig Surg*, 22(6), 401-414. <https://doi.org/10.1159/000091441>
- He, J., Pei, L., Jiang, H., Yang, W., Chen, J., & Liang H. (2017). *Journal of Cancer*, 8(7), 1187-1196. <https://doi.org/10.7150/jca.18171>
- Karabulut, S., Karabulut, M., & Tastekin, D. (2021). *Journal of Istanbul Faculty of Medicine*, 84(3), 425-429. <https://doi.org/10.26650/IUITFD.2020.0086>
- Kumar, V., Robbins, S., & Cotran, R., (Çeviri: U. Çevikbaş). (2010). *Temel Patoloji*. İstanbul: Nobel Tıp Kitabevleri, (505-514).
- Mishra, D. K., Singha, U. K., Das, A., Dutta, S., Kar, P., Chakraborty, A., Sen, A., & Sinha, B. (2018). *Journal of Coordination Chemistry*, 71(14), 1-24. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1476687>
- Parvarinezhad, S., Ramezanipoor, S., Kubicki, M., Salehi, M. (2024). *Applied Organometallic Chemistry*, 38, 7477. <https://doi.org/10.1002/aoc.7477>
- Prenen, H., Vecchione, L., & Cutsem V. E. (2013). *Targeted Oncology*, 8(2), 83-96. <https://doi.org/10.1007/s11523-013-0281-x>
- Saha, S., Sasmal, A., Roy Choudhury, C., Gómez-García, C. J., Garribba, E., & Mitra, S. (2014). *Polyhedron*, 69, 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.12.006>
- Samy, F., & Shebl, M. (2022). *Applied Organometallic Chemistry*, 36(5),6650. <https://doi.org/10.1002/aoc.6650>
- Sharma, V., Yadav, M., Bhatia, A., Muthaiah, S., & Kapoor, J. K. (2024). *Journal of Molecular Structure*, 1297(2), 136924. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136924>
- Shekaari, H., Bezaatpour, A., & Elhami-Kalvanagh, R. (2012). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 51, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.02.020>
- Sreejith, S.S., Mohan, N., & Prathapachandra Kurup, M.R. (2017). *Polyhedron*, 135, 278–295. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.015>
- Srinivas, M., Vijayakumar, G.R., Mahadevan, K.M., Nagabhushana, H., & Bhojya Naik, H.S. (2017). *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2, 156-164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.02.008>
- Sung, H., Ferlay, J., Siegel, R.L., Laversanne, M., Soerjomataram, I., Jemal, A., & Bray, F. (2021). *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 71(3), 209-249. <https://doi.org/10.3322/caac.21660>
- Thakurta, S., Maiti, M., Rosair, G. M., & Tsaturyan, A. A., (2022). *Journal of Structural Chemistry*, 63(1), 9-18. <https://doi.org/10.1134/S0022476622010024>
- Tomczyk, D., Nowak, L., Bukowski, W., Bester, K., Urbaniak, P., Andrijewski, G., & Olejniczak, B. (2014). *Electrochimica Acta*, 121, 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.07>
- Zakaria, K., Negm, N. A., Khamis, E. A., & Badr, E. A. (2016). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.12.021>
- Zeynali-Moghaddam, S., Mohammadian, M., Kheradmand, F., Fathi-Azarbayjani, A., Rasmi, Y., Esna-Ashari, O., & Malekinejad, H. (2019). *Gene*, 5(684), 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.gene.2018.10.016>
- Zhang, Wei-Guang. (2023). *Acta Chimica Slovenica*, 70, 421–429. <https://doi.org/10.17344/acsi.2023.8144>

Activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K in *Cystoseira barbata* samples harvested from the Eastern Black Sea coast of Türkiye

Türkiye'nin Doğu Karadeniz kıyılarından toplanan Cystoseira barbata numunelerindeki ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs ve ^{40}K aktivite konsantrasyonları

Nilay AKÇAY*¹ , Ali İhsan KOBYA² 

¹Recep Tayyip Erdoğan University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, 53020, Rize

²Karadeniz Technical University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, 61080, Trabzon

• Received: 27.04.2024

• Accepted: 19.08.2024

Abstract

Macroalgae are important bioorganisms used in fish feed and food industry. In addition, macroalgae are used in studies to determine radioactive pollution levels in the seas. In this study, it was aimed to determine the activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K in *Cystoseira barbata* which is a brown macroalgae samples obtained from the Eastern Black Sea coast of Turkey. Gamma spectrometry analyzes of the samples were carried out with high purity germanium (HPGe) detector system in the Nuclear Physics laboratory of Recep Tayyip Erdoğan University. The average ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations in the samples were found to be 11.2, 7.61, 2.74 and 690.7 Bq.kg⁻¹, respectively. The average annual effective dose values resulting from these radionuclides were obtained as 3.14, 1.75, 0.04 and 4.28 $\mu\text{Sv.y}^{-1}$, respectively. Total annual effective dose values calculated with the contribution of all radionuclides were found to be in the range of 1.37-18.83 $\mu\text{Sv.y}^{-1}$. The calculated annual effective dose values are lower than 0.29 mSv.y⁻¹, which is stated by UNSCEAR as the average annual effective dose received through ingestion of natural radionuclides, and the samples examined do not pose any radiological risk.

Keywords: Bioindicator, Black sea, *Cystoseira barbata*, Macroalg, Radioactivity

Öz

Makroalgler, balık yemi ve gıda sanayinde kullanılan önemli biyoorganizmalardır. Ayrıca makroalglerden denizlerdeki radyoaktif kirlilik düzeylerinin belirlenmesi çalışmalarında yararlanılır. Bu çalışmada Türkiye'nin Doğu Karadeniz kıyılarından toplanan kahverengi bir macroalg olan *Cystoseira barbata* numunelerinde ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs ve ^{40}K aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlandı. Örneklerin gama spektrometre analizleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Nükleer Fizik laboratuvarında bulunan yüksek saflıktaki germanyum (HPGe) dedektör sistemiyle gerçekleştirildi. Numunelerdeki ortalama ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs ve ^{40}K aktivite konsantrasyonları sırasıyla 11.2, 7.61, 2.74 ve 690.7 Bq.kg⁻¹ olarak bulundu. Bu radyonüklitlerden kaynaklanan ortalama yıllık etkin doz değerleri sırasıyla 3.14, 1.75, 0.04 ve 4.28 $\mu\text{Sv.y}^{-1}$ olarak elde edildi. Tüm radyonüklitlerin katkısı ile hesaplanan toplam yıllık etkin doz değerleri 1.37-18.8 $\mu\text{Sv.y}^{-1}$ aralığında bulundu. Hesaplanan yıllık etkin doz değerleri UNSCEAR tarafından doğal radyonüklitlerin sindirimi yoluyla alınan ortalama yıllık etkin doz değeri olarak belirtilen 0.29 mSv.y⁻¹'den düşüktür ve incelenen numuneler radyolojik açıdan herhangi bir risk teşkil etmemektedir.

Anahtar kelimeler: Biyoindikatör, Karadeniz, *Cystoseira barbata*, Makroalg, Radyoaktivite

*Nilay AKÇAY; nilay.akcay@erdogan.edu.tr

1. Introduction

Seas are the important water sources with their great nutritional power. Türkiye is a rich country in terms of seas. Black Sea is located in the north, the Mediterranean Sea in the south, the Aegean Sea in the west and the Marmara Sea in the northwest of Türkiye. The Black Sea is surrounded by six coastal countries, including Bulgaria, Georgia, Romania, Russia, Ukraine and Türkiye. Other countries that are around the Black Sea but do not have a coastline are Albania, Austria, Belarus, Bosnia-Herzegovina, Croatia, Czechia, Germany, Hungary, Italy, Macedonia, Moldova, Poland, Slovakia, Slovenia, Switzerland and Yugoslavia.

The Black Sea, lies between 40°55'- 46°32'N latitudes and 27°27'- 41°32'E longitudes with a water volume of $5.3 \times 10^5 \text{ km}^3$ (Bakan & Büyükgüngör, 2000). It is connected to the world's seas only through the straits in İstanbul and Çanakkale. This situation has caused the Black Sea to turn into a reservoir that contains oxygen from the surface to a depth of approximately 150 meters, and contains hydrogen sulfide at deeper levels and can accumulate all kinds of organic and inorganic pollutants that reach it (Yılmaz, 2002).

Despite all these adverse conditions, the Black Sea has provided significant benefits to humanity for centuries, both in terms of fishing and other uses. But in recent years, the Black Sea has become an unhealthy ecosystem due to some natural and human induced effects. The main effects are domestic, industrial and agricultural wastes discharged into the Black Sea directly or through rivers and nuclear pollutions. Especially large rivers such as the Danube, Dnieper and Dniester, and streams such as Sakarya, Kızılırmak and Yeşilirmak carry the wastes of the regions they pass through to the Black Sea, and cause it to bear the burden of a basin that is approximately five times larger than its area (Alkan et al., 2008).

One of the main pollutants that cause pollution of the Black Sea is radionuclides. Radionuclides are the radioactive elements that emit gamma rays until they become stable. The main natural radionuclides reaching the marine environment are uranium and thorium decay series products and ^{40}K , emerged during the formation of the earth. Natural radionuclides can be found in many substances such as rocks, soil, water, agricultural fertilizers, fossil fuels and detergents, and can cause an increase in the level of radioactivity in the seas (Gahrouei et al., 2013; Abojassim et al., 2014).

Hundreds of nuclear power plants have been established around the Black Sea and many of them are still active (Kaya & Doğan, 2023). After the Chernobyl Nuclear Power Plant accident occurred on 1986, it has been estimated that the direct deposition due to ^{137}Cs was around 800 TBq (Sawidis et al., 2003; Kritidis & Florou, 1990). When both ^{137}Cs and natural radioactive elements (^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K) reach the marine environment, they do not just remain in the water, depending on environmental conditions, they can either settle to the bottom or be taken into the bodies by various organisms and cause to bioaccumulation. Radionuclide pollution, which can reach the marine organisms and humans through the food chain, is an important environmental problem for both marine organisms and humans.

Macroalgae are prokaryotic or eukaryotic primitive plant organisms that have photosynthetic pigments and do not have complex reproductive systems (Sze, 1998). Thanks to their ability to absorb pollutants from water, macroalgae are used as bioindicator in the researches of radioactive pollution in the seas (Mihai et al., 1999; Sawidis et al., 2003; Sam et al., 1998). Additionally, macroalgae are also used in fish feed and food industry (Mwendwa et al., 2023). *Cystoseira barbata* is a brown macroalgae (*Phaeophyceae*) that can survive by clinging to the hard surfaces and their thallus can reach up to 150 cm in length (Ribera et al., 1992; İrkin & Erduğan, 2014). Brown macroalgae constitute the feeding, resting, protection and breeding areas of marine organisms. The products of photosynthesis in brown macroalgae are mannitol, laminarin, algin and oils (Yeşilova, 2014). Algin is a type of colloidal carbohydrate and used in the food industries thanks to its properties such as gelling and suspension (Taşkın, 1999; Kurt, 1999).

Pollution of the Black Sea is an important problem that concerns dozens of states and millions of people. A few of the studies using *Cystoseira barbata* samples to determine the level of radioactive pollution in the Black Sea were carried out by Mihai et al. (1999), Strezov & Nonova (2005), Güven et al. (1993) and Topçuoğlu et al. (2001). However, no further studies were found for following years. In this study, it was aimed to determine the activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K in *Cystoseira barbata* samples obtained from the Eastern Black Sea coast of Türkiye. Additionally, annual effective radiation dose values resulting from the ingestion of these samples were determined.

2. Material and method

Cystoseira barbata samples shown in Figure 1a were harvested from forty three stations near the coastal areas of Artvin, Rize, Trabzon, Giresun, Ordu and Samsun provinces shown in Figure 1b. The samples were washed in sea water at the sampling stations and removed from foreign substances such as gravel, sand and seaweed. The samples were brought to the laboratory into polyethylene bags and dried in an oven at 80°C for 12 hours. The dried samples were ground into small pieces and placed into 100 ml plastic containers. After radioactive equilibrium gamma analyzes of the samples were carried out with high purity germanium detector (ORTEC Gem55P4-95) system in the Recep Tayyip Erdoğan University nuclear physics laboratory.

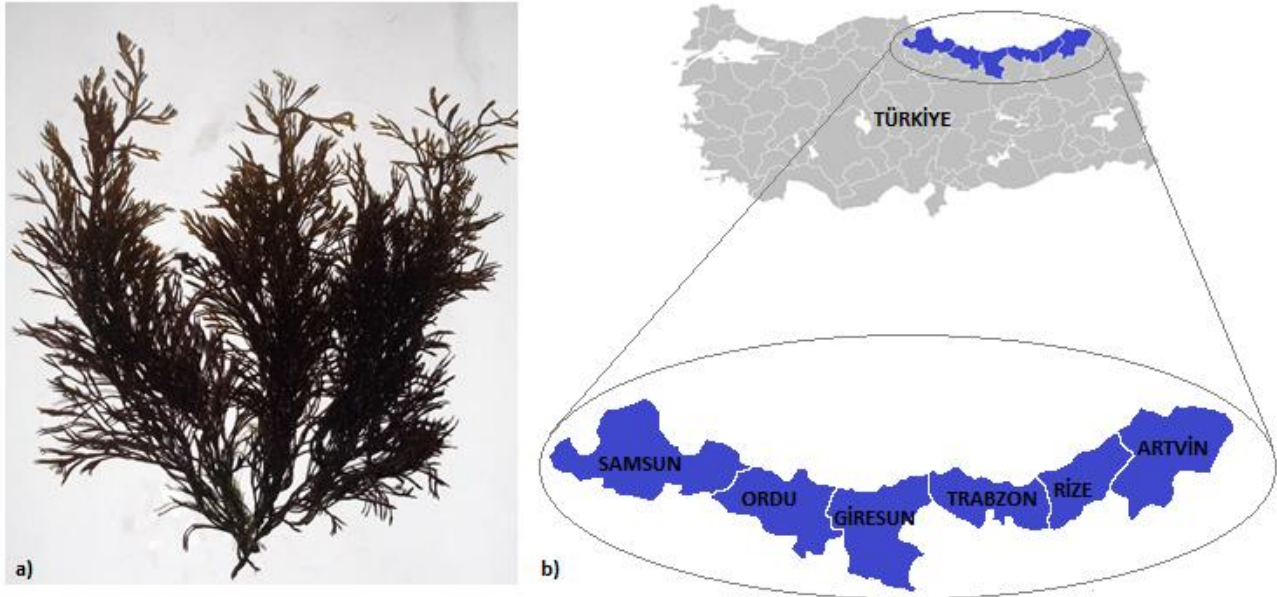


Figure 1. a) One of the *Cystoseira barbata* samples examined in this study b) Sampling area

To determine the activity concentrations of radionuclides (A_r), Equation 1 was used, where N_r , ϵ , Y , m and t indicate the net counting area of the relevant peak, detector efficiency, branching rate (%), sample mass and counting time, respectively (Baykara & Doğru, 2009). For the ^{226}Ra activity concentration 295.2 keV, 352 keV (^{214}Pb) and 609.4 keV (^{214}Bi) were taken into account. ^{232}Th activity was calculated by using peaks at energies of 238.6 keV (^{212}Pb), 583.1 keV (^{208}Tl) and 911.1 keV (^{228}Ac). ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations were found from peaks at energies of 661.6 keV and 1460.7 keV, respectively (Akçay, 2013).

$$A_r (\text{Bq.kg}^{-1}) = \frac{N_r}{m \cdot t \cdot \epsilon \cdot Y} \quad (1)$$

^{152}Eu source was used for calibration of the detector. The minimum detection limits (mdl) of the detection system for radionuclides were calculated with Equation 2 where ϵ , Y , m and t indicate the detector efficiency, branching rate (%), sample mass and counting time, respectively (IAEA, 1989). Minimum detection limits for ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K were obtained as 2.9, 1.2, 0 and 8.4 Bq.kg^{-1} , respectively.

$$\text{mdl} (\text{Bq.kg}^{-1}) = \frac{4.66 \sqrt{\text{Background}}}{m \cdot t \cdot \epsilon \cdot Y} \quad (2)$$

Since macroalgae are used in many areas such as in fish feed and food industry, they can be included in human nutrition directly or indirectly (Tejera et al., 2019). Therefore, the annual effective dose (D_r) values that could occur due to consumption of the samples were calculated using Equation 3 where U_i , A_r and g_r denotes the annual consumption rate (assuming one kg.y^{-1}), activity concentration of the radionuclide and dose conversion coefficient for ingestion for radionuclide, respectively (Canbazoglu & Doğru, 2013; ICRP, 1996).

$$D_r (\mu\text{Sv.y}^{-1}) = U_i \cdot A_r \cdot g_r \quad (3)$$

3. Results and discussions

The ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations of the samples harvested from sampling stations were indicated in Table 1. According to Table 1, the detected activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K were found in the range of 3.3-33.4, 1.7-24.1, 0.9-4.3 and 48.6-2003.1 Bq.kg⁻¹, respectively. The highest ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations were measured in the samples coded with C18 (Trabzon-Araklı), C20 (Trabzon, Arsin), C10 (Rize, Çiftekavak) and C15 (Trabzon-Of), respectively.

Table 1. ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations of *Cystoseira barbata* samples (Bq.kg⁻¹)

Code	Province	Station	Activity concentration (Bq.kg ⁻¹)			
			^{226}Ra	^{232}Th	^{137}Cs	^{40}K
C1	Artvin	Sarp	mdl	mdl	2.8 ± 0.4	1287.6 ± 18.5
C2	Artvin	Kemalpaşa	mdl	mdl	2.3 ± 0.3	1602.7 ± 26.3
C3	Artvin	Hopa	mdl	14.7 ± 2.9	2.6 ± 0.3	1211.8 ± 15.3
C4	Artvin	Arhavi	16.9 ± 2.6	20.2 ± 5.1	3.6 ± 1.1	555.7 ± 30.1
C5	Rize	Fındıklı	mdl	5.6 ± 1.0	3.9 ± 0.9	1225.3 ± 34.2
C6	Rize	Ardeşen	mdl	9.2 ± 1.5	3.4 ± 0.7	1608.7 ± 33.3
C7	Rize	Pazar	mdl	mdl	4.1 ± 0.4	710.5 ± 8.7
C8	Rize	Çayeli	mdl	mdl	nd	221.3 ± 8.2
C9	Rize	Merkez	mdl	2.4 ± 0.4	2.7 ± 0.3	1255.9 ± 18.1
C10	Rize	Çiftekavak	6.7 ± 1.2	1.9 ± 0.2	4.3 ± 0.5	1631.1 ± 23.1
C11	Rize	Derepazarı	6.8 ± 1.6	2.8 ± 0.5	2.8 ± 0.5	1748.5 ± 24.6
C12	Rize	İyidere	23.2 ± 1.9	13.7 ± 2.2	3.4 ± 0.9	557.6 ± 28.2
C13	Trabzon	Eskipazar	6.0 ± 0.9	5.7 ± 1.1	2.4 ± 0.4	1574.8 ± 21.9
C14	Trabzon	Kıyıcık	15.4 ± 1.3	15.7 ± 3.2	nd	514.32 ± 27.2
C15	Trabzon	Of	9.6 ± 1.8	5.9 ± 1.1	3.6 ± 0.6	2003.1 ± 28.8
C16	Trabzon	Yeniay	7.8 ± 0.9	7.6 ± 1.4	2.1 ± 0.5	49.4 ± 4.4
C17	Trabzon	Sürmene	24.2 ± 3.2	8.2 ± 1.6	3.1 ± 0.5	1633.1 ± 27.6
C18	Trabzon	Araklı	33.4 ± 4.1	10.3 ± 1.7	1.8 ± 0.7	913.3 ± 29.2
C19	Trabzon	Yeşilyalı	6.5 ± 0.9	5.5 ± 1.1	3.3 ± 0.5	135.1 ± 7.9
C20	Trabzon	Arsin	8.9 ± 0.9	24.1 ± 3.8	nd	281.3 ± 12.9
C21	Trabzon	Yomra	9.3 ± 0.9	3.5 ± 0.5	2.7 ± 0.4	395.3 ± 11.3
C22	Trabzon	Yalıncağ	6.9 ± 0.9	9.6 ± 1.5	2.6 ± 0.6	446.1 ± 18.1
C23	Trabzon	Merkez	6.5 ± 0.8	5.7 ± 1.1	2.4 ± 0.4	913.9 ± 20.8
C24	Trabzon	Beşirli	mdl	2.9 ± 0.2	2.5 ± 0.8	107.4 ± 8.5
C25	Trabzon	Akyazı	9.5 ± 1.4	8.5 ± 1.6	1.8 ± 0.5	233.5 ± 11.7
C26	Trabzon	Akçaabat	7.8 ± 1.0	7.5 ± 1.3	3.2 ± 0.9	91.8 ± 7.1
C27	Trabzon	Salacık	mdl	20.8 ± 4.3	3.9 ± 0.9	333.3 ± 25.4
C28	Trabzon	Akçakale	mdl	1.7 ± 0.2	1.2 ± 0.3	389.8 ± 12.5
C29	Trabzon	Mersin	4.4 ± 0.6	3.6 ± 0.1	nd	136.8 ± 7.5
C30	Trabzon	Gülbahçe	6.8 ± 1.0	6.7 ± 1.2	1.7 ± 0.5	111.6 ± 7.9
C31	Trabzon	Çarşıbaşı	mdl	2.7 ± 0.5	nd	234.5 ± 9.8
C32	Trabzon	Beşikdüzü	mdl	5.2 ± 1.3	2.4 ± 0.4	429.2 ± 12.0
C33	Giresun	Eynesil	mdl	4.7 ± 0.8	0.9 ± 0.2	152.6 ± 6.2
C34	Giresun	Çavuşlu	mdl	5.0 ± 0.9	nd	195.5 ± 10.1
C35	Giresun	Görele	mdl	4.5 ± 1.0	3.7 ± 0.5	856.2 ± 18.3
C36	Giresun	Yalıköy	mdl	19.0 ± 3.6	nd	99.1 ± 7.7
C37	Giresun	Tirebolu	3.3 ± 0.9	5.3 ± 0.9	3.6 ± 0.6	175.8 ± 8.1
C38	Giresun	Keşap	10.0 ± 1.1	3.0 ± 0.4	2.7 ± 0.5	48.6 ± 3.8
C39	Ordu	Gülyalı	3.3 ± 0.6	5.8 ± 1.1	2.0 ± 0.5	648.6 ± 17.4
C40	Ordu	Fatsa	mdl	2.4 ± 0.4	1.6 ± 0.5	790.0 ± 17.4
C41	Samsun	Merkez	6.2 ± 1.5	2.9 ± 0.3	nd	606.7 ± 0.3
C42	Samsun	Atakent	mdl	3.6 ± 0.5	1.3 ± 0.2	785.2 ± 14.9
C43	Samsun	Yakakent	29.6 ± 3.4	8.6 ± 1.4	3.6 ± 0.9	796.3 ± 35.6
minimum			mdl	mdl	nd	48.6
maximum			33.4	24.1	4.3	2003.1
average			11.2	7.61	2.74	690.7

mdl: under minimum detection limit, nd: not detected

According to provinces calculated average ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations were shown in Table 2. As seen in Table 2, the highest average activity concentration of ^{232}Th and ^{40}K were found for Artvin, ^{226}Ra and ^{137}Cs were found for Samsun and Rize, respectively.

In this study, average ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations were found as 11.2, 7.61, 2.74 and 690.7 Bq.kg^{-1} , respectively. In the [UNSCEAR \(2000\)](#) report, reference values for ^{226}Ra and ^{232}Th activities in vegetables were stated as 50 and 15 mBq.kg^{-1} , respectively. The average ^{226}Ra and ^{232}Th activities determined in this study are well above than these values. However, the activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K in the samples are comparable to the results obtained in similar studies.

In Table 3, the average ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations calculated for this study were compared with the similar results obtained in different researches. According to Table 3, it can be seen that the average ^{226}Ra concentration for this study was higher than the samples obtained from Spain by [Tejera et al. \(2019\)](#), [Sudan by Sam et al. \(1998\)](#), and [Syria by Al Masri et al. \(2003\)](#), and lower than obtained from [İskenderun by Varinlioğlu et al. \(1997\)](#). However, the average ^{226}Ra activity concentration in this study is compatible with the ^{226}Ra activities determined for samples obtained from [Bulgaria \(Strezov & Nonova, 2005\)](#) and [Romania \(Mihai et al., 1999\)](#).

As seen in Table 3, the average ^{232}Th activity in this study is greater than the ^{232}Th activity in the samples obtained from [Romania \(Mihai et al., 1999\)](#) and [Sudan \(Sam et al., 1998\)](#), and is lower than the samples from [Spain \(Tejera et al., 2019\)](#) and [İskenderun \(Varinlioğlu et al., 1997\)](#).

Table 2. Average ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations and annual effective ingestion dose values for *Cystoseira barbata* samples according to provinces

Province	Activity concentration (Bq.kg^{-1})				Annual effective dose ($\mu\text{Sv.y}^{-1}$)				
	^{226}Ra	^{232}Th	^{137}Cs	^{40}K	$\text{D}_{\text{Ra-226}}$	$\text{D}_{\text{Th-232}}$	$\text{D}_{\text{Cs-137}}$	$\text{D}_{\text{K-40}}$	D_{Total}
Artvin	16.9	17.5	2.83	1164.5	4.73	4.03	0.04	7.22	10.45
Rize	12.2	5.9	3.51	1119.9	3.42	1.36	0.05	6.94	9.29
Trabzon	10.9	8.1	2.54	546.4	3.05	1.86	0.03	3.39	7.55
Giresun	6.7	6.9	2.72	254.6	1.86	1.59	0.04	1.58	3.81
Ordu	3.3	4.1	1.80	719.3	0.92	0.94	0.02	4.46	5.89
Samsun	17.9	5.0	2.45	729.4	5.01	1.15	0.03	4.52	9.04
minimum	3.3	4.1	1.80	254.6	0.92	0.94	0.02	1.58	3.81
maximum	17.9	17.5	3.51	1164.5	5.01	4.03	0.05	7.22	10.45

Table 3. Comparison of activity concentrations in *Cystoseira* samples with various studies

Location	Activity concentration (Bq.kg^{-1})				Reference
	^{226}Ra	^{232}Th	^{137}Cs	^{40}K	
Bulgaria	2.5-17	-	3-10	1025-2040	Strezov & Nonova, 2005
Greece	-	-	20.3-250.5	-	Sawidis et al., 2003
Romania	5.7-11.8	0.83-1.40	3.9-8.9	-	Mihai et al., 1999
Spain	9	10.2	-	940	Tejera et al., 2019
Sudan	3.7	0.61	0.85	827.5	Sam et al., 1998
Syria	1.2	-	<0.47	2260	Al Masri et al., 2003
Amasra	-	-	<3	328	Topçuoğlu et al., 2001
Beşikdüzü	-	-	15	340	Güven et al., 1993
Çayeli	-	-	15	430	
İğneada	-	-	<3	869	Topçuoğlu et al., 2001
İskenderun	19-33	15-25	1-1.7	740-1100	Varinlioğlu et al., 1997
Pazar	-	-	<3	1180	
Rize	-	-	<3	1122	Topçuoğlu et al., 2001
Sarp	-	-	7	1579	Güven et al., 1993
Şile	-	-	13	826	Güven et al., 1990
Ünye	-	-	<3	543	Topçuoğlu et al., 2001
Eastern Black Sea	11.2	7.61	2.74	690.7	Present study

According to Table 3, it can be seen that the average ^{40}K activity concentration determined in this study is lower than the ^{40}K activity in the samples obtained from Bulgaria (Strezov & Nonova, 2005), Spain (Tejera et al., 2019), Sudan (Sam et al., 1998), Syria (Al Masri et al., 2003), İğneada, Pazar, Rize (Topçuoğlu et al., 2001), İskenderun (Varinlioğlu et al., 1997), Sarp (Güven et al., 1993) and Şile (Güven et al., 1990) and higher than from Amasra, Ünye (Topçuoğlu et al., 2001), Beşikdüzü and Çayeli (Güven et al., 1993).

As seen in Table 3, the average ^{137}Cs activity concentration determined for this study is higher than the ^{137}Cs activity in the samples obtained by Sam et al. (1998) from Sudan, Al Masri et al. (2003) from Syria and Varinlioğlu et al. (1997) from İskenderun and lower than the all remaining studies in Table 3 (Strezov & Nonova, 2005; Sawidis et al., 2003; Mihai et al., 1999; Topçuoğlu et al., 2001; Güven et al., 1990; Güven et al., 1993). However, the average ^{137}Cs activity concentration calculated for this study is significantly lower than the value of 1000 Bq.kg^{-1} allowed for ^{137}Cs in food samples by ICRP (1996).

According to UNSCEAR (2000) report the average annual effective dose value that people are exposed to from natural radiation sources through ingestion is 0.29 mSv.y^{-1} . The average annual effective dose from samples due to ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K were found as 3.14, 1.75, 0.04 and $4.28 \mu\text{Sv.y}^{-1}$, respectively. Total annual effective ingestion dose values from the samples were found to be in the range of $1.37\text{-}18.83 \mu\text{Sv.y}^{-1}$ with average value as $7.65 \mu\text{Sv.y}^{-1}$. The highest total annual effective dose was determined for the sample coded with C17 (Trabzon-Sürmene) and the lowest for both C8 (Rize-Çayeli) and C24 (Trabzon-Beşirli).

For provinces the highest annual effective dose values due to ^{232}Th and ^{40}K were found for Artvin, ^{226}Ra and ^{137}Cs were found for Samsun and Rize, respectively. Additionally, the lowest annual effective dose values due to ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{137}Cs were calculated for Ordu, and ^{40}K for Giresun. Total annual effective dose values resulting from all radionuclides were found to be in range between 3.81 (Giresun) and $10.45 \mu\text{Sv.y}^{-1}$ (Artvin). All the annual effective ingestion dose values calculated for this study are much lower than 0.29 mSv.y^{-1} (UNSCEAR, 2000).

4. Conclusions

In this study, average ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K activity concentrations of *Cystoseira barbata* samples obtained from the Eastern Black Sea coast of Türkiye were found as 11.2, 7.61 and 690.7 Bq.kg^{-1} , respectively. The highest ^{137}Cs activity concentration was calculated as 4.3 Bq.kg^{-1} in C10 (Rize-Çiftেকavak). It was observed that all detected ^{137}Cs activities were significantly lower than the limit value of 1000 Bq.kg^{-1} which was allowed by ICRP (1996) for ^{137}Cs in food samples.

^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K are the main radionuclides that found naturally in the earth's crust, including marine environments. Soil transport to the seas as a result of erosion, waste from the construction industry and household and the use of fertilizers contribute to the increase in the amount of these radionuclides in the seas. Nevertheless, in studies conducted to determine radioactive pollution in the Black Sea, activity concentrations of artificial radionuclides originating from the Chernobyl accident were generally examined. Therefore, ^{226}Ra and ^{232}Th levels were not determined in many studies conducted in Turkey related with *Cystoseira barbata* samples. This study provides important data about ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K levels in *Cystoseira barbata* samples harvested from the Eastern Black Sea coast of Türkiye with its wide sampling locations.

The average ^{226}Ra and ^{232}Th activity concentrations in this study were found to be higher than the reference values stated by UNSCEAR (2000) as 50 mBq.kg^{-1} and 15 mBq.kg^{-1} for ^{226}Ra and ^{232}Th in vegetable samples, respectively. Despite this, it was observed that all detected ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs and ^{40}K activity concentrations were at a level comparable to the results obtained in similar studies conducted in various regions of the world.

Total annual effective dose values resulting from the samples examined in this study were calculated in the range of $1.37\text{-}18.83 \mu\text{Sv.y}^{-1}$. According to the provinces, the highest total annual effective dose value was determined for Artvin as $10.45 \mu\text{Sv.y}^{-1}$ and the lowest for Giresun as $3.81 \mu\text{Sv.y}^{-1}$. All the calculated annual effective dose values were found to be well below 0.29 mSv.y^{-1} stated by UNSCEAR (2000) as the average

annual effective ingestion dose received through natural radiation sources worldwide. For this reason, it can be said that the samples examined in this study do not pose any radiological risk for human health.

Cystoseira barbata is a brown macroalgae that can grow to many meters, cling to rocks and withstand to strong waves. In this study, it is seen that *Cystoseira barbata* is an useful bioindicator used in determining of radioactive pollution in the seas and comparing the results obtained from similar studies conducted in various parts of the world. Additionally, it can be stated that the differences between the detected activity concentrations can be due to the concentrations of radionuclides in the environments where the samples were obtained and the radionuclide retention capacity of the macroalgae.

Acknowledgement

This article was produced from Nilay Akçay's doctoral thesis titled "Determination of radioactivity levels for sea water, sediment and some macroalgae in Black Sea coast" under the supervision of Prof. Dr. Ali İhsan Kobya. Additionally, this study was supported by the RTEU Scientific Research Projects Coordination Unit within the scope of project number 2011.102.01.1. The authors would like to thank the editor and referees for their contributions to the review and evaluation phase of the article.

Author contribution

The first author contributed to the literature research, providing of samples, preparation and writing of the article. The second author contributed to the consultancy process during the writing of the thesis and the article.

Declaration of ethical code

The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee approval or legal-specific permission.

Conflicts of interest

The authors of this article declare that no conflict of interest.

References

- Abojassim, A. A., Abd, H. H., Hamed, D. N., & Abdullah, A. A. (2014). Study of radioactivity levels in detergent powders samples by gamma spectroscopy. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(4), 532-535. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.09.001>
- Akçay, N. (2013). *Determination of radioactivity levels for sea water, sediment and some macroalgae in Black Sea coast* [Doctorate Thesis, Karadeniz Technical University Graduate School of Natural and Applied Sciences].
- Alkan, A., Serdar, S., & Fidan, D. (2008). Kirlilik ve Karadeniz. *Aquaculture Studies*, 2008(1), 6-7. <https://doi.org/10.17693/yunus.53213>
- Al-Masri, M. S., Mamish, S., & Budier, Y. (2003). Radionuclides and trace metals in eastern Mediterranean Sea algae. *Journal of Environmental Radioactivity*, 67(2), 157-168. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(02\)00177-7](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(02)00177-7)
- Bakan, G., & Büyükgüngör, H. (2000). The Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 41(1-6), 24-43. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00100-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00100-4)
- Baykara, O., & Doğru, M. (2009). Determination of terrestrial gamma, ^{238}U , ^{232}Th and ^{40}K in soil along fracture zones. *Radiation Measurements*, 44(1), 116-121. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.10.001>
- Canbazoğlu, C., & Doğru, M. (2013). A preliminary study on ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K and ^{137}Cs activity concentrations in vegetables and fruits frequently consumed by inhabitants of Elazığ Region, Turkey. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 295, 1245-1249. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1995-4>

- Gahrouei D. S., Gholami, M., & Setayandeh, S. (2013). A review on natural background radiation. *Advanced Biomedical Research*, 2(3), 1-6. <https://doi.org/10.4103/2277-9175.115821>
- Güven, K. C., Plevneli, M., Cevher, E., Topcuoğlu, S., Köse, N., Bulut, M., & Bayülgen, N. (1990). The radioactivity level of Black Sea marine algae before and after the Chernobyl accident. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 27(4), 297-303. <https://doi.org/10.1080/02772249009357583>
- Güven, K. C., Topcuoğlu, S., & Güngör, N. (1993). Chernobyl radioactivity in algae collected from the Marmara and Black Sea. *Turkish J. Nucl. Sci.* 20, 21-31.
- IAEA. (1989). *Measurement of radionuclides in food and the environment*. International Atomic Energy Agency (Technical reports series no: 295). https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/trs295_web.pdf
- ICRP. (1996). *Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides, (Part: 5), Compilations of ingestion and inhalation dose coefficients*. International Commission on Radiological Protection (Publication no: 72). <https://www.icrp.org/publication.asp?id=ICRP%20Publication%2072>
- İrkin, L. C., & Erduğan, H. (2014). Çanakale Boğazı'nda yayılış gösteren *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh'nın kimyasal kompozisyonunun mevsimsel olarak incelenmesi. *Ege Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 31(4), 209-213. <https://doi.org/10.12714/egejfas.2014.31.4.06>
- Kaya, M., & Doğan, S. (2023). Nükleer santrallerin turizm üzerine etkilerinin yerel halkın bakış açısıyla değerlendirilmesi: Sinop örneği. *Güncel Turizm Araştırmaları Dergisi*, 7(2), 672-694. <https://doi.org/10.32572/guntad.1325251>
- Kritidis, P., & Florou, H. (1990). Estimation of ¹³⁷Cs deposited in Aegean, Cretian Ionian Sea after the Chernobyl accident. *Rapp. Comm. Int. Mer. Medit.* 32(1), 318.
- Kurt, O. (1999). *Dikili körfezi (Ege denizi, Türkiye) kayalık sahillerinin başlıca bentik algleri* [Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Mihai, S. A., Hurtgen, C., & Georgescu, I. I. (1999). Radioactive accumulation in alga samples from Romanian Black Sea coast. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 242(2), 419-422. <https://doi.org/10.1007/BF02345572>
- Mwendwa, R., Wawire, M., & Kahenya, P. (2023). Potential for Use of Seaweed as a Fish Feed Ingredient: A Review. *Journal of Agricultural Science*, 15(2), 96-108. <https://doi.org/10.5539/jas.v15n2p96>
- Ribera, M. A., Garreta, A. G., Gallardo, T., Cormaci, M., Furnari, G., & Giaccone, G. (1992). Checklist of Mediterranean Seaweeds. I. Fucophyceae (Warming, 1884). *Botanica Marina*, 35, 109-130. <https://doi.org/10.1515/botm.1992.35.2.109>
- Sam, A. K., Ahamed, M. M. O., El Khangi, F. A., El Nigumi, Y. O., & Holm, E. (1998). Radioactivity levels in the Red Sea coastal environment of Sudan. *Marine Pollution Bulletin*, 36(1), 19-26. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)90025-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)90025-X)
- Sawidis, T., Heinrich, G., & Brown, M. T. (2003). Cesium-137 concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea (Greece). *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 54(3), 249-254. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00021-0](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00021-0)
- Strezov, A., & Nonova, T. (2005). Radionuclide accumulation in green and brown macroalgae at the Bulgarian Black Sea coast. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 265(1), 21-29. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0784-8>
- Sze, P. (1998). *A Biology of the Algae*. Third Edition, Georgetown University, 278.
- Taşkın, E. (1999). *İskenderun körfezi (Hatay sahili) makroalgleri* [Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Tejera, A., Sanchez, L. P., Guerra, G., Velasquez, A. C. A., Alonso, H., Arnedo, M. A., Rubiano, G., & Martel, P. (2019). Natural radioactivity in algae arrivals on the Canary coast and dosimetry assessment. *Science of the Total Environment*, 658, 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.140>

- Topcuoğlu, S., Kut, D., Esen, N., Güngör, N., Eğilli, E.Ö., & Kirbaşoğlu, Ç. (2001). ^{137}Cs in biota and sediments from Turkish coast of the Black Sea, 1997-1998. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 250(2), 381-384. <https://doi.org/10.1023/A:1017932604374>
- UNSCEAR. (2000). *Sources and effects of ionizing radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 2000 report to the general assembly, with scientific annexes (Volume I: Sources). https://www.unscear.org/docs/publications/2000/UNSCEAR_2000_Report_Vol.I.pdf
- Varinlioğlu, A., Küçükcezzar, R., & Köse, A. (1997). Radioecological measurements in the algae from İskenderun Bay. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 64(1-4), 75-79. <https://doi.org/10.1080/02772249709358541>
- Yeşilova, K. (2014). *Karadeniz'in batı kıyılarındaki baskın makroalglerde protein, karbonhidrat ve yağ içeriklerinin mevsimsel araştırılması* [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Yılmaz, A. (2002). Türkiye denizlerinin biyojeokimyası: Dağılımlar ve dönüşümler. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 26(2), 219 - 235.

Active contour-based tooth segmentation in radiographs using fuzzy logic and CNN

Bulanık mantık ve CNN kullanarak radyograflarda aktif kontur tabanlı diş bölütleme

Fatih DURMUS¹ , Ferdi OZBILGIN² , Serap KARAGOL*¹ 

¹Ondokuz Mayıs University, Engineering Faculty, Department of Electrical and Electronics Engineering, 55100, Samsun

²Giresun University, Engineering Faculty, Department of Electrical and Electronics Engineering, 28200, Giresun

• Received: 25.03.2024

• Accepted: 19.08.2024

Abstract

Radiographic imaging is a crucial tool frequently employed by dentists for initial diagnosis and treatment planning. However, these images often suffer from distortion or inaccuracies due to incorrect exposure settings, making it challenging to identify critical regions such as tooth roots and margins. This study addresses these issues by presenting two innovative methods for tooth segmentation from radiographs, aimed at isolating the tooth regions for better analysis. The first method utilizes fuzzy logic rules to detect edges within the radiographic images. These detected edges are then used as a mask for the Active Contour Method (ACM) to segment the teeth accurately. The second method involves the creation of a Convolutional Neural Network (CNN) for tooth segmentation. The segmentation performance of the CNN is further refined using the ACM, leveraging the initial segmentation as a mask. Both methods demonstrated notable results with varying performance metrics. Specifically, the Fuzzy-Based Active Contour Method achieved precision, recall, and F1 score values of 0.6246, 0.4169, and 0.50, respectively. In contrast, the CNN-Based Active Contour Method calculated accuracy and specificity values of 0.9706 and 0.9872, respectively. These findings indicate that both approaches have distinct strengths in different performance aspects. Our study suggests that these advanced segmentation techniques can significantly enhance the diagnostic capabilities of dental professionals by providing clearer images of tooth structures, aiding in the detection of issues such as root problems, fractures, and wear patterns. Implementing these methods either independently or in combination could lead to more accurate diagnoses and better patient outcomes. Future work could explore the integration of these techniques to leverage their complementary strengths, potentially leading to even greater segmentation accuracy and reliability.

Keywords: Active contour method, Convolutional neural network (CNN), Fuzzy logic rules, Teeth segmentation

Öz

Radyografik görüntüleme, diş hekimlerinin ilk teşhis ve tedavi planlamasında sıklıkla kullandığı önemli bir araçtır. Ancak, bu görüntüler bazen yanlış pozlama ayarlarından dolayı bozulabilir veya hatalı olabilir, bu da diş kökleri ve kenar bölgeleri gibi kritik bölgelerin tanımlanmasını zorlaştırır. Bu çalışma, radyografilerden diş segmentasyonu yaparak diş bölgelerinin izole edilmesini amaçlayan iki yenilikçi yöntem sunmaktadır. İlk yöntemde, radyografik görüntülerdeki kenarları tespit etmek için bulanık mantık kuralları uygulanmıştır. Tespit edilen bu kenarlar, Aktif Kontur Yöntemi (ACM) ile dişlerin doğru bir şekilde segmentasyonu için maske olarak kullanılmıştır. İkinci yöntemde ise, diş segmentasyonu için bir Konvolüsyonel Sinir Ağı (CNN) oluşturulmuştur. CNN'in segmentasyon performansı, başlangıçtaki segmentasyonun maske olarak kullanılmasıyla ACM ile daha da iyileştirilmiştir. Her iki yöntem de farklı performans metrikleri ile dikkate değer sonuçlar göstermiştir. Özellikle, Bulanık Tabanlı Aktif Kontur Yöntemi için doğruluk, geri çağırma ve F1 skoru değerleri sırasıyla 0.6246, 0.4169 ve 0.50 olarak elde edilmiştir. Buna karşılık, CNN Tabanlı Aktif Kontur Yöntemi için doğruluk ve özgüllük değerleri sırasıyla 0.9706 ve 0.9872 olarak rapor edilmiştir. Bu bulgular, her iki yaklaşımın da farklı performans kriterlerinde belirgin güçlü yönlere sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmamız, bu ileri düzey segmentasyon tekniklerinin, diş yapılarının daha net görüntülerini sağlayarak diş hekimlerinin teşhis yeteneklerini önemli ölçüde artırabileceğini önermektedir. Bu yöntemlerin bağımsız olarak veya birlikte uygulanması, daha doğru teşhislere ve daha iyi hasta sonuçlarına yol açabilir. Gelecekteki çalışmalar, bu tekniklerin entegrasyonunu araştırarak, tamamlayıcı güçlü yönlerini kullanarak daha yüksek segmentasyon doğruluğu ve güvenilirliğine ulaşmayı hedefleyebilir.

Anahtar kelimeler: Aktif kontur yöntemi, Evrişimli sinir ağı (CNN), Bulanık mantık kuralları, Diş segmentasyonu

*Serap KARAGOL; serap.karagol@omu.edu.tr

1. Introduction

Radiography is an imaging technique that uses X-rays, gamma rays, or ionizing and non-ionizing radiation to show the internal structure of objects (Adejoh et al., 2016). In dental practice, radiographs serve as diagnostic tools for assessing the oral cavity's health, encompassing the condition of teeth, gums, jaw, and bone structure (Kumar et al., 2021). This allows dentists to treat invisible problems such as early tooth decay, gum disease, and abscesses. Additionally, dental radiographs find utility in personal identification, where biometric systems play a crucial role (Mitra, 2021). Common biometric features include fingerprints, facial features, voice patterns, and iris scans. While these features can be effectively utilized, they are susceptible to errors and may fail under adverse conditions or significant incidents. Consequently, such biometric characteristics often prove inadequate in detecting remains afflicted by severe harm resulting from accidents like fires or earthquakes. Notably, dental images played a pivotal role in expeditiously identifying numerous individuals during the 2004 tsunami in Thailand (Bozkurt & Karagol, 2020). Information derived from dental features emerges as more reliable for identification purposes compared to other biometric properties due to their durability.

Image segmentation is the process of dividing a digital image into multiple segments. Segmentation of teeth involves separating the tooth region from other areas, but this process is complex due to changes in shape and density (Polizzi et al., 2023). Although image segmentation methods are generally used to locate objects and boundaries in images, they can be broadly divided into two categories: edge-based and pixel-based. In contrast with pixel-based segmentations, which classify pixels in a set of regions of an object, edge-based segmentations search for realistic contours of the object. The published literature contains numerous studies on the improvement of segmentation. Sezgin and Sankur categorized the segmentation methods according to characteristic features such as shape, histogram, threshold, and region-based (Sezgin et al., 2004). Gil Silva et al. also divided this classification into five groups: region-based, cluster-based, boundary-based, watershed-based and threshold-based (Silva et al., 2018). The classification of the groups is based on the methods listed in Table 1.

Table 1. Segmentation categories and segmentation methods

Category	Segmentation methods
Region based	Region growing, Region splitting and merging (Khalid, 2022)
Watershed	Marker-controlled watershed (Kaseva et al., 2022)
Boundary based	Sobel, Canny, Active Contour, Level-set (Hoang & Tran, 2021)
Thresholding based	Niblack, Basic global thresholding (Bruellmann et al., 2016)
Clustering based	Fuzzy C-means clustering (Hashemi et al., 2023)

The fuzzy logic theory has been successfully applied in many fields, such as threshold selection (Cheng et al., 2000), pattern recognition, computer vision (Thakkar et al., 2023), image enhancement (Cheng & Xu, 2002), image classification, image segmentation (Gomez et al., 2006). A wide variety of fields, including computer vision and image processing, rely on edge detection. There is a difference in gray color between edge pixels and adjacent pixels. However, the definition of "large" is quite fuzzy and depends on the particular applications. The edge of the image should be defined using fuzzy logic theory to remove this ambiguity and to minimize the blurring of the edge pixels of the image. For this purpose, a three-layer neural fuzzy network system is developed. It includes adaptive blur, edge detection and modified Hopfield neural network. Adaptive blur is a feedforward neural fuzzy network. It is used for blurring input models for edge detection and enhancement. A fuzzy If-Then inference rule approach that uses fuzzy templates (operators) to identify specific models of neighboring pixels is discussed in (Hu et al., 2007). Each pixel is defined as a variable, a bright or dark pixel, depending on its corresponding membership. Variables are then added using a fuzzy adder operator based on predefined templates. Finally, fuzziness is applied and all pixels of the image are classified as edge pixels or non-edge pixels. Different fuzzy templates for the detection operations can result in different fuzzy edge detectors suitable for different applications. Sixteen different sets of templates adapted from (Hu et al., 2007) were used in this study to detect white lines. In this paper, considering the continuity of edges, the fuzzy extraction rule If-Then is used, which can overcome the shortcomings of the above edge detection algorithms. This edge detection method was applied to the panoramic radiograph and an attempt was made to determine the edges of the teeth. CNN have been used for various applications, such as semantic segmentation (Long et al., 2015), image classification (Zhang et al., 2022), computer vision and in medical image segmentation and classification (Ramachandran et al., 2022). Active contours for image segmentation can be used both

boundary-based and region-based methods (Li et al., 2008). Some studies use only the active contour method (Jain & Chauhan, 2019), only fuzzy logic (Dhanachandra & Chanu, 2020), and only convolutional neural networks (Minnema et al., 2019).

In contrast to the existing literature, where hybrid methods combining different techniques are relatively scarce, this study explores the integration of fuzzy logic and convolutional neural networks (CNN) for active contour segmentation. The utilization of both fuzzy logic and CNN methods aims to enhance performance by leveraging the strengths of each approach. Specifically, fuzzy logic, with its capability to handle uncertainty and vagueness in image data, and CNNs, known for their powerful feature extraction and classification abilities, were combined to generate mask images for the active contour method. This hybrid approach is expected to offer improved accuracy and robustness in edge detection and image segmentation tasks, addressing the limitations observed in the use of singular methods. The combination of these techniques not only highlights the potential for performance enhancement but also paves the way for future research in hybrid methodologies within the field of image processing.

The rest of the paper is organized as follows. Section 2 presents the background information and the related algorithms on which this work is based. In Section 3, the performance of proposed method is evaluated and compared with a set of algorithms from the literature. Finally, Section 4 concludes this paper.

2. Material and method

Dental radiographs can be divided into panoramic, bitewing and periapical images, as shown in Figure 1 (Silva et al., 2018). Panoramic radiographs are used to view the entire mouth, which includes the mandible and maxilla. Periapical images provide information about the entire tooth area, including the tissue around the root apex, while bitewing images provide information about the roots. Many dental diseases can be detected with these images, including dental and bone abnormalities, tumors, cysts and infections.



Figure 1. Types of X-ray images: (a) panoramic X-ray, (b) bitewing X-ray, (c) periapical X-ray

2.1. Characteristics of the dataset

The dataset used in this study is obtained from Gil Silva et al. (Silva et al., 2018). This dataset contains 1,500 annotated panoramic X-ray images and represents the largest freely available resource for dental radiography research. Table 2 presents an overview of the dataset statistics, including image categories, treatment scenarios, the total number of images per category, and the average number of teeth per category. The image categories range in size from 45 to 457 images.

Table 2. Categorization of dataset images and average number of teeth per category

Number	Category	Treatment	Total number of images	Average teeth
1	All teeth	Restoration and dental appliance	73	32
2	All teeth	Only restoration	220	32
3	All teeth	Only dental appliance	45	32
4	All teeth	No restoration or dental appliance	140	32
5	Negligible	Dental implant	120	18
6	More than 32 teeth	Negligible	170	37
7	Missing teeth	Restoration and dental appliance	115	27
8	Missing teeth	Only restoration	457	29
9	Missing teeth	Only dental appliance	45	28
10	Missing teeth	No restoration or dental appliance	115	28

2.2. Determining ROI

In order to evaluate the segmentation methods, only regions of interest (ROIs) were considered. The image in Figure 2(b) is a segmented binary image of the oral region from the dataset. Manually created mask images are included in the dataset. The image in Figure 2(c) was obtained by multiplying the original image in Figure 2(a) by the image in Figure 2(b) pixel by pixel. These steps were performed for all images used in the study.

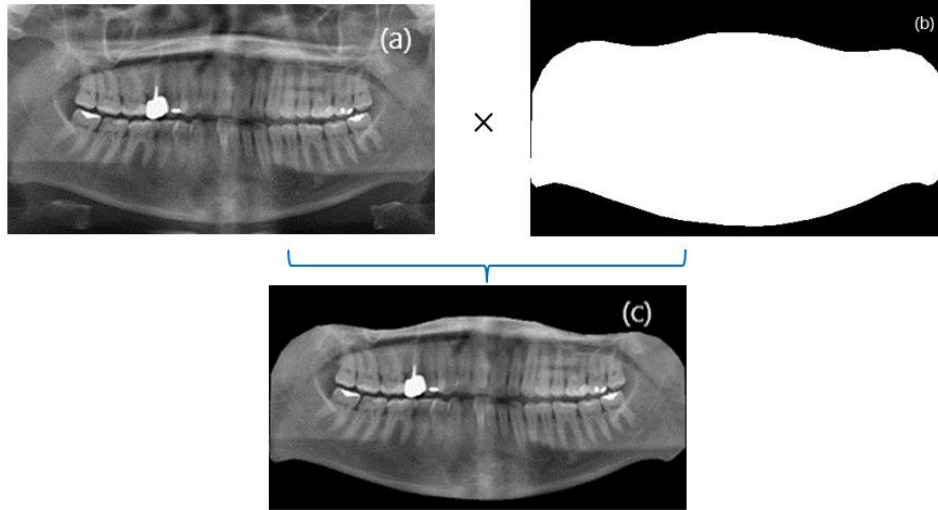


Figure 2. Images in dataset a) panoramic X-ray image b) binary image obtained by buccal annotation c) ROI image

2.3. Active contour model

An active contour model, commonly known as a 'snake,' is used for segmenting an object's boundaries from other regions within an image. Since its introduction by Kass, Witkin, and Terzopoulos in 1988, this model has seen extensive applications (Kass et al., 1988). It is a model-based method and a special case of the deformable models. In deformable models, segmentation is performed under the action of internal, external and image forces.

In the original active contour model algorithm, the snake is a parametric contour geometrically located in the image plane $(x,y) \in \mathbb{R}^2$ and represented by x and y coordinate values. The representation of a two-dimensional contour is formulated with a parametric domain element $s \in [0, 1]$ as expressed in (Thias et al., 2019):

$$v(s) = (x(s), y(s))^T \quad (1)$$

The energy of the contour is calculated as follow:

$$E(v) = S(v) + P(v) \quad (2)$$

The provided function consists of two terms: the first term corresponds to the internal deformation energy, while the second term is associated with the image properties. $S(v)$ is characterized by the tension and flexibility distortions of the contour and provided in Eq. (3). The terms $w_1(s)$ and $w_2(s)$ controls the contour tension and contour stiffness respectively (Thias et al., 2019).

$$S(v) = \int_0^1 w_1(s) \left| \frac{\partial v}{\partial s} \right|^2 + w_2 \left| \frac{\partial^2 v}{\partial s^2} \right|^2 ds \quad (3)$$

The term $P(v)$ in Eq. (4) refers to the image and is controlled by the image. This term guides the algorithm to focus on image details, such as lines and edges

$$P(v) = \int_0^1 P(v(s)) ds \quad (4)$$

2.4. Fuzzy logic rules

Machine vision, computer vision, and image processing are interdisciplinary fields using edge detection to segment images and extract data. In this study, an edge detection method based on fuzzy rules and edge continuity is employed. Additionally, the fuzzy logic-based edge detection method is compared with conventional edge detection methods such as Canny, Sobel, and Prewitt. In contrast to other edge detectors, the proposed edge detection method is very insensitive to noise and can provide good results even in severe edge noise environments. The rules outlined in (Hu et al., 2007) were applied in performing edge detection with fuzzy logic. The main principle followed here is edge continuity. The pixels are sampled in the form of 3×3 windows, as shown in Figure 3. According to the rule, an edge is defined as the difference in image values between sampled edge pixels and surrounding pixels. If there is a situation that deviates from the rule, it is interpreted that the marked pixel is not an edge pixel.

3	4	5
2	Q	6
1	8	7

Figure 3. 3x3 window

The gray level difference of a pixel with its neighbor pixel x_k is defined as:

$$x_k = Gray_{Diff}(Q,k) = Gray(k) - Gray(Q), \quad k = 1,2, \dots,8 \tag{5}$$

where $Gray(Q)$ is the grey level of the central pixel Q, and $Gray(k)$ is the grey level of the neighbor pixel k . The membership functions shown in Figure 4 associated with the gray level difference x are defined as Dark(x) ($D(x)$) and Bright(x) ($B(x)$) (Hu et al., 2007). Here, the c value is half of the standard deviation in the image. For any grey level difference x , the membership functions Bright and Dark are defined in Eq. (6) and Eq. (7).

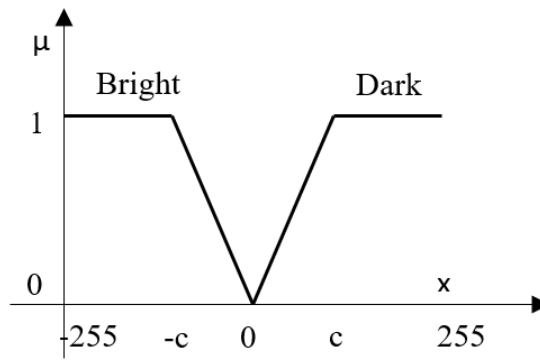


Figure 4. Graph of membership function

$$Bright(x) = \begin{cases} 0, & x \leq -c \\ \frac{x+c}{c}, & -c < x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases} \tag{6}$$

$$Dark(x) = \begin{cases} 0, & x \geq 0 \\ -\frac{x}{c}, & -c < x < 0 \\ 1, & x \leq -c \end{cases} \tag{7}$$

If the center (Q) pixel and the pixels marked with the "?" sign are accepted as edges. There are eight different directions of the edge. Fuzzy Rule templates generated by these edge states are shown in Figure 5.

R1	R2	R3	R4																																				
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"><tr><td>?</td><td>4</td><td>5</td></tr><tr><td>2</td><td>Q</td><td>6</td></tr><tr><td>1</td><td>8</td><td>?</td></tr></table>	?	4	5	2	Q	6	1	8	?	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"><tr><td>?</td><td>4</td><td>5</td></tr><tr><td>2</td><td>Q</td><td>6</td></tr><tr><td>1</td><td>8</td><td>?</td></tr></table>	?	4	5	2	Q	6	1	8	?	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"><tr><td>3</td><td>4</td><td>?</td></tr><tr><td>2</td><td>Q</td><td>6</td></tr><tr><td>?</td><td>8</td><td>7</td></tr></table>	3	4	?	2	Q	6	?	8	7	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"><tr><td>3</td><td>4</td><td>?</td></tr><tr><td>2</td><td>Q</td><td>6</td></tr><tr><td>?</td><td>8</td><td>7</td></tr></table>	3	4	?	2	Q	6	?	8	7
?	4	5																																					
2	Q	6																																					
1	8	?																																					
?	4	5																																					
2	Q	6																																					
1	8	?																																					
3	4	?																																					
2	Q	6																																					
?	8	7																																					
3	4	?																																					
2	Q	6																																					
?	8	7																																					
R5	R6	R7	R8																																				
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"><tr><td>3</td><td>4</td><td>5</td></tr><tr><td>?</td><td>Q</td><td>?</td></tr><tr><td>1</td><td>8</td><td>7</td></tr></table>	3	4	5	?	Q	?	1	8	7	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"><tr><td>3</td><td>4</td><td>5</td></tr><tr><td>?</td><td>Q</td><td>?</td></tr><tr><td>1</td><td>8</td><td>7</td></tr></table>	3	4	5	?	Q	?	1	8	7	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"><tr><td>3</td><td>?</td><td>5</td></tr><tr><td>2</td><td>Q</td><td>6</td></tr><tr><td>1</td><td>?</td><td>7</td></tr></table>	3	?	5	2	Q	6	1	?	7	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"><tr><td>3</td><td>?</td><td>5</td></tr><tr><td>2</td><td>Q</td><td>6</td></tr><tr><td>1</td><td>?</td><td>7</td></tr></table>	3	?	5	2	Q	6	1	?	7
3	4	5																																					
?	Q	?																																					
1	8	7																																					
3	4	5																																					
?	Q	?																																					
1	8	7																																					
3	?	5																																					
2	Q	6																																					
1	?	7																																					
3	?	5																																					
2	Q	6																																					
1	?	7																																					

Figure 5. Fuzzy If-Then inference rules R1-R8

As examples of If-Then rules in fuzzy logic R1 is written as in Eq. (8). The R2-R8 rules can be expressed similarly (Hu et al., 2007).

$$R_1(Q) = D(\text{Gray}_{\text{Dif}(Q,1)}) \cap D(\text{Gray}_{\text{Dif}(Q,2)}) \cap D(\text{Gray}_{\text{Dif}(Q,8)}) \cap B(\text{Gray}_{\text{Dif}(Q,4)}) \cap B(\text{Gray}_{\text{Dif}(Q,5)}) \cap B(\text{Gray}_{\text{Dif}(Q,6)}) \tag{8}$$

In Eq. (8), 'B' represents the membership function of 'Bright,' as defined in Eq. (6), and 'D' represents the membership function of 'Dark,' as defined in Eq. (7). According to Rule 1, if the neighboring pixels (4, 5, 6) are bright, and pixels (1, 2, 8) are dark, then the central pixel Q is designated as an edge pixel, as illustrated in Eq. (8). It is possible to discuss Rules 2–8 in a similar manner.

For edge detection, these eight rules were not sufficient for noisy images and gray scale images. Consequently, an additional set of eight rules was introduced based on the continuity principle to determine whether the pixels marked with "?" qualify as edge pixels. Figure 6 illustrates Rule 9 as an example of these rules, and this rule template was created to apply to pixel number 3 and pixel number 7 in Region 1. Similarly, Rules 10–16 can be derived.

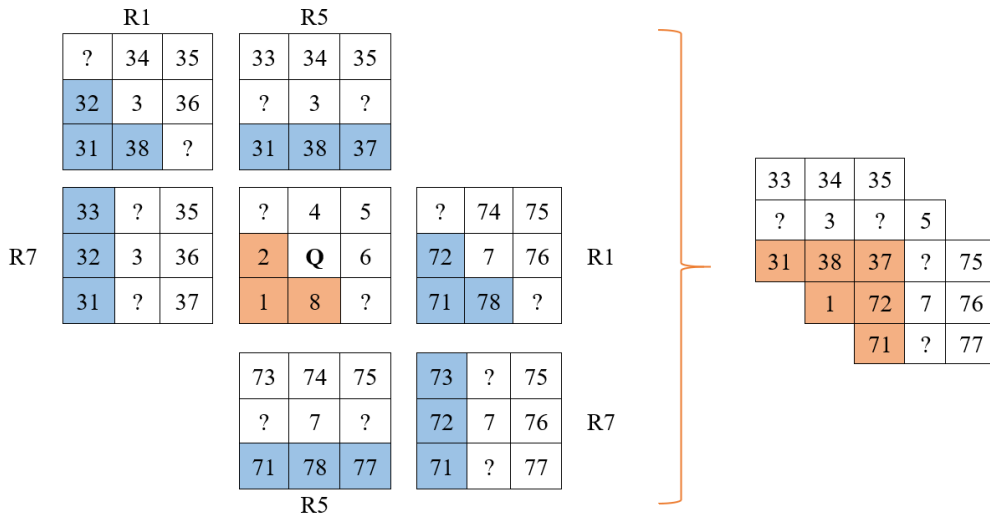


Figure 6. The template of Rule 9

As examples of If-Then rules in fuzzy logic R9 is written as follow (Hu et al., 2007):

$$R_9(Q) = R_1(Q) \cap \left((R_1(3) \cup R_5(3) \cup R_7(3)) \cap_1 \overline{(R_2(3) \cup R_3(3) \cup R_4(3) \cup R_6(3) \cup R_8(3))} \right) \cap \left((R_1(7) \cup R_5(7) \cup R_7(7)) \cap_1 \overline{(R_2(7) \cup R_3(7) \cup R_4(7) \cup R_6(7) \cup R_8(7))} \right) \tag{9}$$

Here "U" is the MAX operator and "∩" is a weighted arithmetic mean operator. The utilization of MIN as a collector operator is avoided in this context due to its robustness and sensitivity to noise. The weight assigned

to a pixel is determined as follows: if the pixel is in the vertical or horizontal direction, its weight is 2; if it's in the transverse direction, its weight is 1. Vertical and horizontal pixels have a greater impact on the central pixel than transversal neighbors. " \cap_1 " is the strongest MIN collector, i.e., only the minimum value is usually considered. It emphasizes a strong boundary continuity condition and can avoid noise. " $\bar{}$ " is an ordinary complement operator. After applying the fuzzy If-Then extraction rules, the fuzzy edge image should be defuzzified. A common method of defuzzification is centroid defuzzification :

$$Z = \frac{\int \mu(z)zdz}{\int \mu(z) dz} \tag{10}$$

where $\mu(z)$ is the membership function.

Figure 7 shows the defuzzification steps of Q pixel.

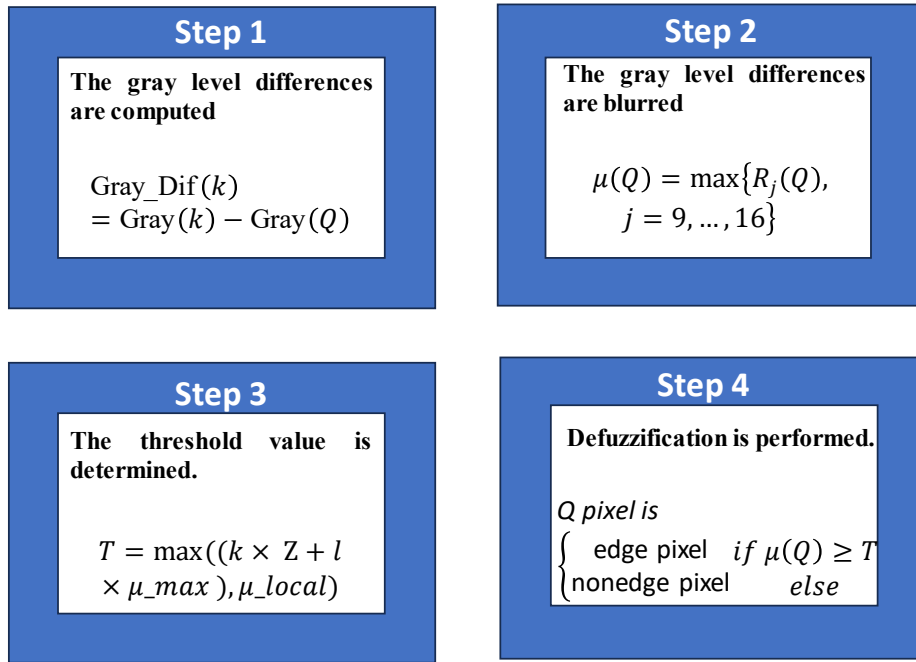


Figure 7. Illustration of defuzzification steps of Q pixel

For each Q pixel, the algorithm is summarized as follows:

1. The gray level differences from the neighboring pixels are computed as in Eq. (11)

$$\text{Gray_Dif}(k) = \text{Gray}(k) - \text{Gray}(Q), \quad k = 1, 2, \dots, 8 \tag{11}$$

2. In the second step, the gray level differences corresponding to the “Bright(x)” and “Dark(x)” membership functions are blurred. The membership values are then computed according to the If-Then interference rules $R_j(Q)$, $j = 9, \dots, 16$ and the largest $R_j(Q)$ the value that satisfies the rule is selected according to Eq. (12):

$$\mu(Q) = \max\{R_j(Q), \quad j = 9, \dots, 16\} \tag{12}$$

3. In this step, the threshold value that defuzzifies the rules and values is determined.

$$T = \max((k \times Z + l \times \mu_{max}), \mu_{local}) \tag{13}$$

where μ_{max} is the maximum total membership value, Z is given in Eq. (10), and μ_{local} is the average membership value in 3×3 windows. k and l values were determined by trial and error in this study. A coefficient is accepted as correct if it has the highest accuracy.

4. In the final stage, defuzzification is performed as

$$Q \text{ pixel is } \begin{cases} \text{edge pixel} & \text{if } \mu(Q) \geq T \\ \text{nonedge pixel} & \text{else} \end{cases} \quad (14)$$

2.4. Convolutional neural network

A Convolutional Neural Network (CNN) is a type of feedforward neural network that has been increasingly employed in recent years for classification, segmentation, and object detection in pattern recognition and computer vision (Cellegin et al., 2023). Operating on the principle of hierarchical learning, this method has demonstrated significant success. As the input data passes through multiple layers, there is a progressive decomposition of the desired information. The information is learned in finer detail as the network's layers deepen (Milletari et al., 2016). Figure 8 provides an illustration of a Convolutional Neural Network and its application in segmentation.

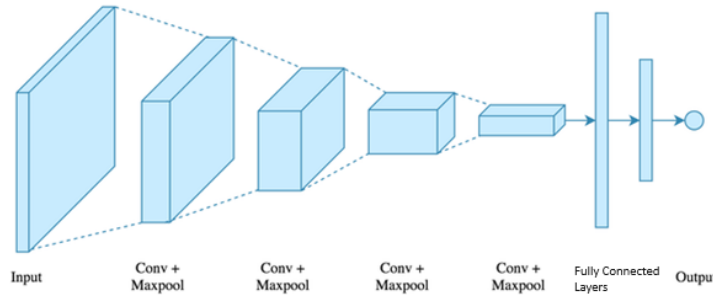


Figure 8. An example CNN architecture

CNNs typically contain a number of different components. These components are adapted according to the problem. The components are as follows;

Convolutional layer: In CNN, the convolutional layer is the main layer and contains a number of adaptive filters. These filters operate by conducting convolution operations instead of matrix multiplications in at least one layer.

Pooling: The pooling process involves the reduction of output size through functions such as averaging or selecting maximum values to combine the sub-ranges. Pooling involves subtracting a value by averaging or computing the maximum within a defined range. The application of pooling utilizes the sliding window method on the input, where the sliding window generates a value from the input field based on the specified pooling method, contributing to the output layer.

ReLU layer: Activation functions are an important factor for convolutional neural networks, and the rectified linear unit (ReLU) activation function is commonly utilized in deep neural network models. This layer possesses the significant property of setting negative input values to zero, as given in Eq. (15). This characteristic accelerates the learning process of the network when employing the ReLU function.

$$f(x) = \begin{cases} 0, & \text{if } x < 0 \\ x, & \text{if } x \geq 0 \end{cases} \quad (15)$$

Fully connected layer: The values generated by convolution and pooling are taken as input by this layer and processed as a number of classes in the output layer. Figure 9 shows the network architecture used in the study.

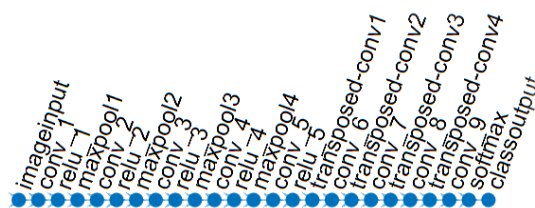


Figure 9. The CNN architecture used in the study

The proposed network architecture consists of 25 layers. A total of 154 data points, equivalent to 70% of the 220 data points in the dataset, were utilized as training data for the network. Performance analysis was performed by comparing the segmented image with the actual data. Additionally, an active contouring method based on the convolutional neural network was implemented, utilizing the active contouring results as a mask image. The segmentation performance was assessed through a comparative analysis between the images generated by this method and the actual data.

2.6. Performance evaluation

Metrics, such as accuracy (Eq. 16), specificity (Eq. 17), precision (Eq. 18), recall (Eq. 19) and F1 score (Eq. 20), were used to assess the performance of each segmentation method analyzed here:

$$\text{Accuracy} = \frac{\text{TP}+\text{TN}}{\text{TP}+\text{FN}+\text{FP}+\text{TN}} \quad (16)$$

$$\text{Specificity} = \frac{\text{TN}}{\text{FP}+\text{TN}} \quad (17)$$

$$\text{Precision} = \frac{\text{TP}}{\text{TP}+\text{FP}} \quad (18)$$

$$\text{Recall} = \frac{\text{TP}}{\text{TP}+\text{FN}} \quad (19)$$

$$\text{F1}_{\text{score}} = 2 \times \frac{\text{Precision} \times \text{Recall}}{\text{Precision} + \text{Recall}} \quad (20)$$

where TP refers to true positive results, FN refers to false negative results, FP refers to false positive results, and TN refers to true negative results. *Accuracy* is the ratio between correctly predicted observations and the total observation rate. A high value indicates high accuracy. *Specificity* is the ratio between the number of correctly predicted negative estimates and the total number of negatives. *Precision* is the ratio between the number of positive observations correctly predicted, and the total number of positive observations predicted. *Recall* is the ratio of predicted positive observations to all observations in the true class. The *F1 score* is an effective metric for evaluating segmentation, allowing us to interpret the balance between precision and recall of the overlapping pixels between the ground truth and the result of the method.

3. Results and discussion

In this study, two different segmentation methods, fuzzy logic based and CNN based active contour method, which are applied for the first time for tooth segmentation, are introduced and compared with existing methods in the literature. The experimental studies were conducted using the MATLAB programming language. The computational experiments were performed on a computer equipped with an i5 2.5 GHz processor, an Intel (R) HD Graphics 3000 2GB GPU card, and 4GB RAM.

3.1. Edge detection with fuzzy logic

The results obtained after applying the 16 fuzzy rules to X-ray 1 and X-ray 2 images are depicted in Figure 10. As detailed in Table 3, the performance of the coefficients utilized for determining the threshold value in edge detection varies due to the structural disparities of the jaw. The careful selection of the most appropriate coefficients for the active contour method significantly impacts the effectiveness of edge detection.

F1 score is known as a metric used to evaluate the performance of a classification or segmentation algorithm (Alfonso-Francia et al., 2022). The F1 score parameter was used as the primary metric for comparing the performance of coefficients, taking into account the density of the black areas and providing an indication of the accuracy of the white pixels. Among the parameters with the same F1 score value (1.151), the *k* and *l* parameters with the highest Recall value (0.242) were chosen.

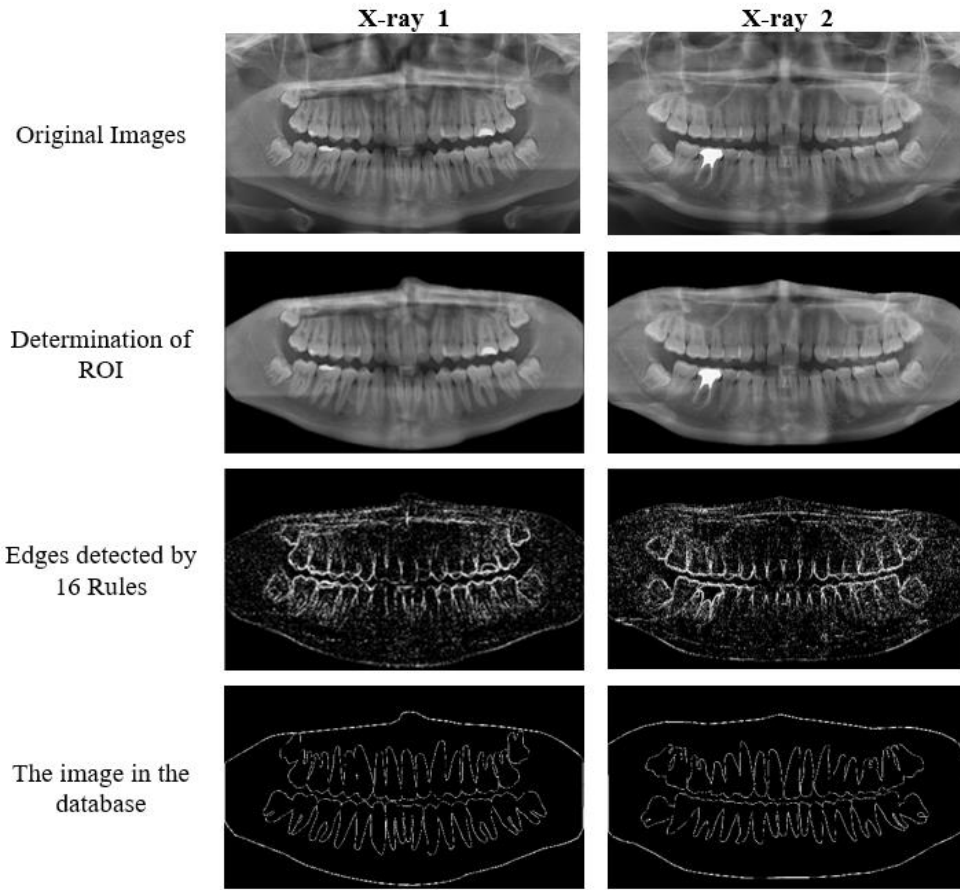


Figure 10. Results After 16 Fuzzy Rules on X-ray 1 & 2 and Database Comparison



The proposed fuzzy logic edge detection method is compared to three methods: Sobel, Prewitt, and Canny. Sobel and Prewitt methods rely on approximating the gradient magnitudes within images. The Sobel method concentrates on gradients around each pixel, determining the final gradient by computing gradients in both the x and y directions (Das, 2016).

Table 3. Performance evaluation according to change of coefficients

Image	k	l	Accuracy	Specificity	Precision	Recall	F1 score
X-ray 1	0.5	0.5	0.967	0.998	0.121	0.009	0.017
	0.6	0.4	0.938	0.963	0.133	0.177	0.151
	0.7	0.3	0.927	0.950	0.119	0.208	0.151
	0.8	0.2	0.915	0.937	0.110	0.242	0.151
	0.9	0.1	0.894	0.913	0.099	0.296	0.149
	1	0	0.882	0.900	0.094	0.319	0.145
	0.5	0	0.780	0.791	0.065	0.449	0.113
	0.6	0	0.814	0.827	0.071	0.412	0.122
	0.7	0	0.848	0.863	0.081	0.373	0.133
	0.8	0	0.882	0.900	0.094	0.319	0.145
X-ray 2	0.5	0.5	0.969	0.999	0.081	0.003	0.006
	0.6	0.4	0.969	0.999	0.084	0.005	0.009
	0.7	0.3	0.968	0.998	0.086	0.008	0.014
	0.8	0.2	0.948	0.972	0.148	0.161	0.154
	0.9	0.1	0.939	0.962	0.132	0.189	0.156
	1	0	0.928	0.950	0.119	0.221	0.154
	0.5	0	0.830	0.844	0.069	0.379	0.117
	0.6	0	0.871	0.888	0.083	0.330	0.133
	0.7	0	0.903	0.922	0.099	0.282	0.148
	0.8	0	0.928	0.950	0.119	0.221	0.154

Similarly, the Prewitt operator detects horizontal and vertical edges in images. In contrast to the Sobel, this operator does not emphasize pixels closer to the mask's center. By thresholding the gradient magnitude, they also generate a binary image of edge detections. On the other hand, the Canny method calculates the gradient of the input image using the derivative of the Gaussian filter. It identifies edges based on gradient maxima and utilizes two thresholds to distinguish strong and weak edges. Weak edges are considered in the output only if they are connected to strong edges. Experimental results, as presented in Table 4, demonstrate the superiority of the proposed method over existing ones.

Table 4. Comparison of methods

Image		Accuracy	Specificity	Precision	Recall	F1 score
	Sobel	0.964	0.993	0.229	0.057	0.092
	Canny	0.897	0.921	0.056	0.146	0.081
	Prewitt	0.964	0.993	0.231	0.058	0.092
	Proposed	0.915	0.936	0.110	0.241	0.151
	Sobel	0.967	0.995	0.274	0.059	0.097
	Canny	0.919	0.943	0.070	0.139	0.093
	Prewitt	0.967	0.995	0.274	0.059	0.097
	Proposed	0.938	0.961	0.132	0.189	0.156

3.2. Segmentation with CNN

Figure 11 shows the block diagram of the CNN method for segmentation of the tooth region. After determining the ROI region from the image, the mask image to be used in the active contour method is obtained with the proposed CNN architecture. Using the ROI image and the mask image, which is the CNN output, the segmented image, which is the active contour output, is obtained.

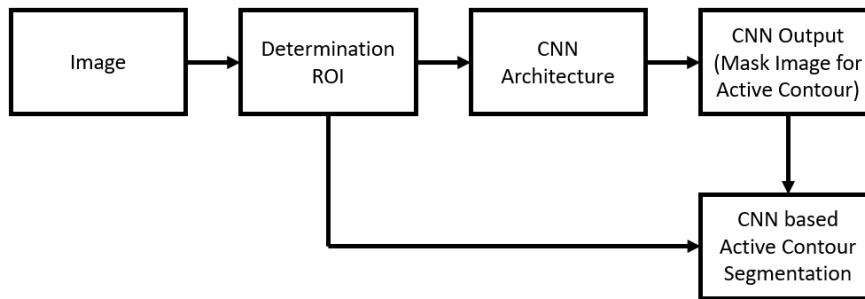


Figure 11. Block diagram of segmentation with CNN active contour method

In CNN, 70% of the dataset is devoted to training, while 30% is devoted to testing (Hakim et al., 2022). This model uses 2000 as the training step (epoch), 32 as the batch size, and 0.0001 as the learning coefficient (learning rate). Figure 12 shows some of the images tested as a result of the convolutional neural network.

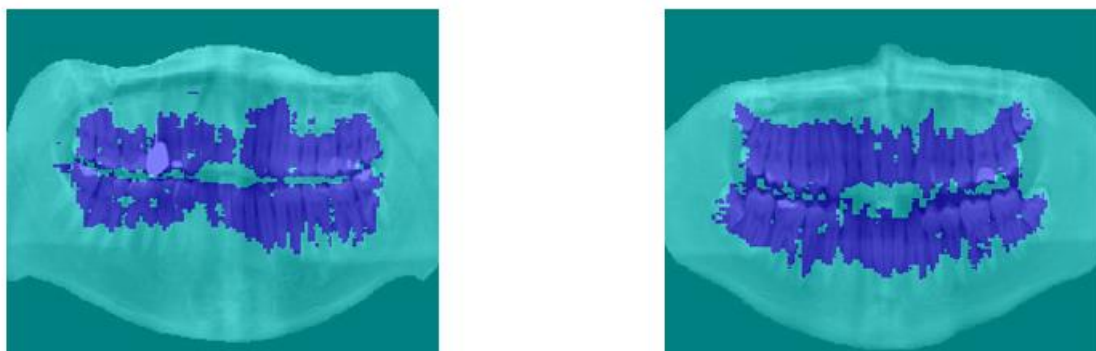


Figure 12. Output of CNN for X-ray 1 and X-ray 2

Convolutional neural network testing was conducted on a dataset consisting of 220 images. Performance evaluation results for each tested image are summarized in Table 5, presenting the average values derived from the comprehensive analysis.

Table 5. Performance evaluations of tested images

Method	Accuracy	Specificity	Precision	Recall	F1 score
CNN	0.9695±0.03	0.9852±0.02	0.1460±0.09	0.1322±0.08	0.1349±0.09

3.3 Image segmentation with fuzzy active contour model and CNN active contour model

When using the active contour method, it is usually necessary to use a mask image. This mask image, combined with the initial contour and an energy function, helps accurately find the boundaries of the object. So, in active contouring, picking and creating the right mask image are crucial steps. A well-designed mask image is important for getting precise and effective segmentation results. In this study, mask images are generated using both Convolutional Neural Network (CNN) and Fuzzy rules. Subsequently, these generated mask images are employed in the segmentation process through the active contour method. The obtained output result shown in Figure 13.

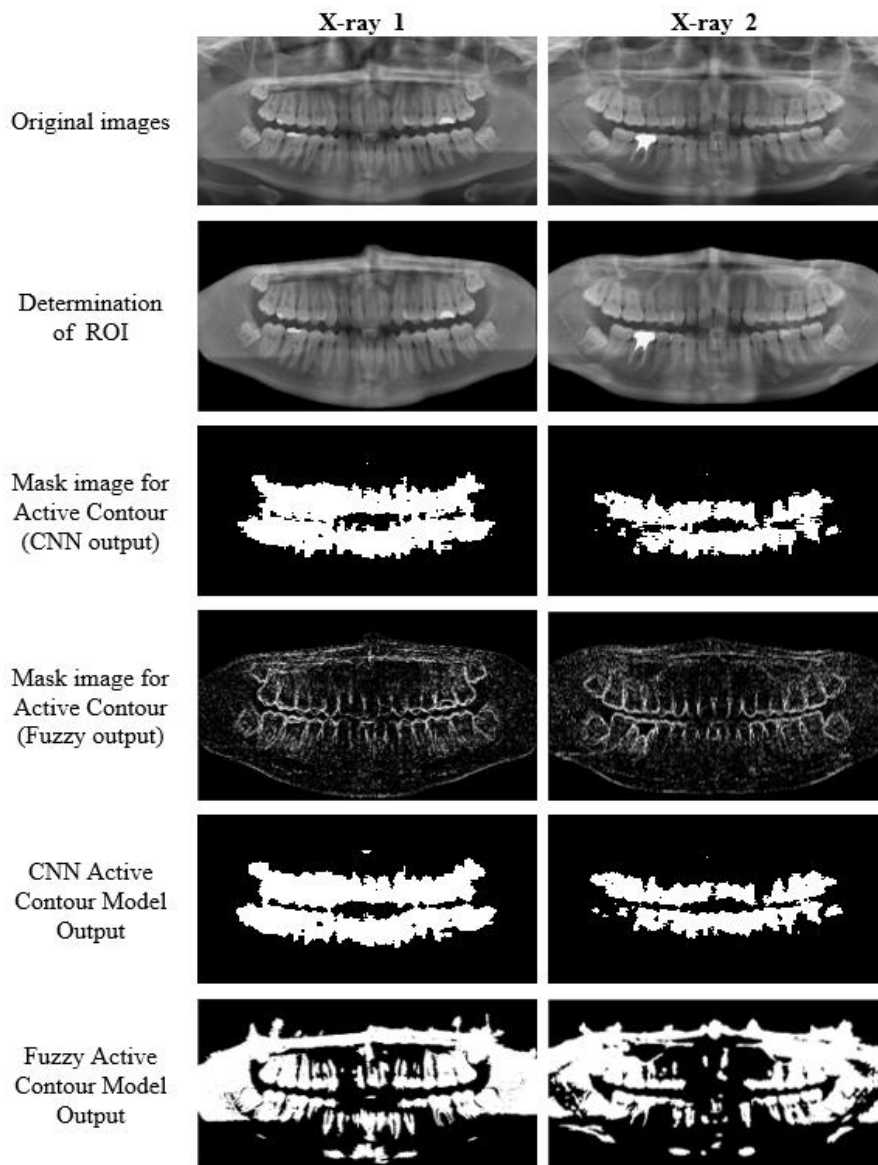


Figure 13. Image Segmentation with Fuzzy Active Contour Model and CNN Active Contour Model

Table 6 shows the performance values obtained by comparing the retrieved images with the reference images in the dataset. According to the Table 6, the CNN-Based Active Contour method emerges as the most precise. This conclusion is supported by the superior image accuracy achieved with this method. Furthermore, the CNN-Based Active Contour method demonstrates the highest level of specificity. The comparison images indicate that the method accurately identifies the black pixels. Analyzing the results for precision, recall, and F1 score, it becomes evident that segmentation using the Fuzzy-Based Active Contour stands out as the most effective approach. This success underscores the method's proficiency in identifying the white pixels, specifically the tooth region of the image.

Table 6. Performance evaluation

Method	Accuracy	Specificity	Precision	Recall	F1 score
Fuzzy based active Contour	0.7198	0.8731	0.6246	0.4169	0.5000
CNN based active Contour	0.9706	0.9872	0.1135	0.0870	0.0944

3.4 Discussion

The segmentation of the tooth region from dental X-ray images holds significant importance in various dental applications, as well as in bone age estimation and forensic dentistry (Bologna et al., 2023). In this study, a combination of fuzzy logic and a CNN-based active contour method is used to automatically segment the tooth region. Similar studies with the same objective can be found in the literature.

Kumar et al. (2019) conducted tooth region segmentation using a new semi-supervised model employing the Fuzzy C-Means algorithm. They emphasized that the proposed method improved performance by 3%-30% compared to traditional methods. Datta et al. (2023) reported achieving 93.2% accuracy in automatically segmenting tooth regions from dental X-ray images using Fuzzy C-Means. Silva et al. (2018) utilized the Mask RCNN method for segmentation and achieved an accuracy of 0.9208, specificity of 0.9612, precision of 0.8373, sensitivity of 0.7619, and F1 score of 0.7944, consistent with their findings. The FCN method applied by Koch et al. (2019) yielded an accuracy of 0.9521, specificity of 0.9614, precision of 0.9331, sensitivity of 0.9437, and F1 score of 0.9363. Zhao et al. (2020) obtained an accuracy of 0.9694, specificity of 0.9781, precision of 0.9497, sensitivity of 0.9377, and F1 score of 0.9272 using the CNN architecture named TSASNet. Lee et al. (2020) reported a sensitivity of 0.893, precision of 0.858, and F1 score of 0.875 with R-CNN, while Da Silva Rocha et al. (2022) achieved an accuracy of 0.9659, precision of 0.9301, sensitivity of 0.9270, and F1 score of 0.9287 with the DoubleU-NET method.

The Fuzzy-Based Active Contour method demonstrates moderate accuracy (0.7198), acceptable specificity (0.8731), and precision (0.6246), showing robust performance despite some areas for improvement. The CNN-Based Active Contour method stands out with very high accuracy (0.9706) and specificity (0.9872). These developed methods are generally competitive with existing approaches, and integrating the strengths of these methods in future studies could lead to more balanced and high-performance segmentation methods.

4. Conclusion

In this study, tooth segmentation from radiographs was conducted using two distinct methods: fuzzy rule-based edge detection followed by the active contour method, and a CNN-based active contour method. Both approaches demonstrated notable efficacy in segmenting tooth regions, albeit with different strengths. The fuzzy rule-based edge detection, coupled with the active contour method, accurately identified segmented tooth regions by utilizing edge pixels as a mask. The method achieved a precision value of 0.6246, a recall value of 0.4169, and an F1 score of 0.50. This approach effectively captured the tooth edges, contributing to precise segmentation. On the other hand, the CNN-based active contour method excelled in overall pixel accuracy and the detection of non-tooth pixels, achieving an accuracy value of 0.9706 and a specificity value of 0.9872. The deep learning capabilities of the CNN allowed for detailed and accurate segmentation, highlighting its potential for high-performance applications. Given the primary objective of providing insights for dentists regarding tooth roots, fractures, and wear patterns, neither method can be conclusively favored over the other. Each method presents unique advantages that can be leveraged for different aspects of dental analysis. The potential for enhanced performance exists if these methods are used in conjunction or as part of a comprehensive approach. Overall, this study demonstrates that both fuzzy rule-based and CNN-based active contour methods

are effective tools for tooth segmentation in radiographs. Future work could explore the integration of these methods to maximize their strengths, offering a more robust solution for dental imaging analysis.

Author contribution

SK: supervision, article administration, and resources. FD and FÖ; methodology and writing-original draft preparation. FD and FÖ; writing, reviewing, and editing.

Declaration of ethical code

The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee approval and/or legal-specific permission.

Conflicts of interest

The authors declare that there is no conflict of interest

References

- Adejoh, T., Ewuzie, O. C., Ogbonna, J. K., Nwefuru, S. O., & Onuegbu, N. C. (2016). A derived exposure chart for computed radiography in a negroid population. *Health*, 8(10), 953-958. <https://doi.org/10.4236/health.2016.810098>
- Alfonso-Francia, G., Pedraza-Ortega, J.C., Badillo-Fernández, M., Toledano-Ayala, M., Aceves-Fernandez, M.A., Rodriguez-Resendiz, J., Ko, S.-B., & Tovar-Arriaga, S. (2022). Performance Evaluation of Different Object Detection Models for the Segmentation of Optical Cups and Discs. *Diagnostics*, 12, 3031. <https://doi.org/10.3390/diagnostics12123031>
- Bologna M., Michaela, C., Maurizio, C., Deborah, F., Sergio, P., Marco, A. (2023). Teeth Segmentation in Panoramic Dental X-ray Using Mask Regional Convolutional Neural Network. *Applied Sciences*, 13(13):7947-7947. doi: 10.3390/app13137947
- Bozkurt, M. H., & Karagol, S. (2020). Jaw and Teeth Segmentation on the Panoramic X-Ray Images for Dental Human Identification. *Journal of digital imaging*, 33(6), 1410–1427. <https://doi.org/10.1007/s10278-020-00380-8>
- Bruellmann, D., Sander, S., & Schmidtman, I. (2016). The design of an fast Fourier filter for enhancing diagnostically relevant structures - endodontic files. *Computers in Biology and Medicine*, 72, 212–217. <https://doi.org/10.1016/j.compbiomed.2016.03.019>
- Cheng, C., Chen, Y. & Jiang, X. (2000). Thresholding using two-dimensional histogram and fuzzy entropy principle. *IEEE Transactions on Image Processing*, 9(4), 732-735, <https://doi.org/10.1109/83.841949>
- Cheng, H-D., & Xu, H. (2002). A novel fuzzy logic approach to mammogram contrast enhancement. *Information Sciences*, 148(1-4), 167-184. [https://doi.org/10.1016/S0020-0255\(02\)00293-1](https://doi.org/10.1016/S0020-0255(02)00293-1)
- Celeghin, A., Borriero, A., Orsenigo, D., Diano, M., Méndez Guerrero, C. A., Perotti, A., ... & Tamietto, M. (2023). Convolutional neural networks for vision neuroscience: Significance, developments, and outstanding issues. *Frontiers in Computational Neuroscience*, 17, 1153572. <https://doi.org/10.3389/fncom.2023.1153572>
- Da Silva Rocha, É., & Endo, P. T. (2022). A comparative study of deep learning models for dental segmentation in panoramic radiograph. *Applied Sciences*, 12(6), 3103. <https://doi.org/10.3390/app12063103>
- Das, S. (2016). Comparison of Various Edge Detection Technique. *International Journal of Signal Processing, Image Processing and Pattern Recognition*, 9(2), 143-158. <https://dx.doi.org/10.14257/ijsp.2016.2.13>
- Datta, S., Chaki, N., Modak B. (2023). A novel technique for dental radiographic image segmentation based on neutrosophic logic. *Decision Analytics Journal*, 7, 100223. <https://doi.org/10.1016/j.dajour.2023.100223>

- Dhanachandra, N. & Chanu, Y. J. (2020). An image segmentation approach based on fuzzy c-means and dynamic particle swarm optimization algorithm. *Multimedia Tools and Applications*, 79, 18839-18858, <https://doi.org/10.1007/s11042-020-08699-8>
- Gómez, D., Montero, J., & Yanez, J. (2006). A coloring fuzzy graph approach for image classification. *Information Sciences*, 176(24), 3645-3657, <https://doi.org/10.1016/j.ins.2006.01.006>
- Hakim, W. L., Rezaie, F., Nur, A. S., Panahi, M., Khosravi, K., Lee, C. W., & Lee, S. (2022). Convolutional neural network (CNN) with metaheuristic optimization algorithms for landslide susceptibility mapping in Icheon, South Korea. *Journal of environmental management*, 305, 114367. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114367>
- Hashemi, S. E., Jouybari, F. G., & Keshteli, M. H. (2023). A fuzzy C-means algorithm for optimizing data clustering. *Expert Systems With Applications*, 227, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2023.120377>
- Hoang, H. H., & Tran, B. L. (2021). Accurate instance-based segmentation for boundary detection in robot grasping application. *Applied Sciences*, 11(9), 1-15. <https://doi.org/10.3390/app11094248>
- Hu, L., Cheng, H-D., & Zhang, M. (2007). A high performance edge detector based on fuzzy inference rules. *Information sciences*. 177(21), 4768-4784, <https://doi.org/10.1016/j.ins.2007.04.001>
- Jain, K. R., & Chauhan, N. C. (2019). *Dental Image Analysis for Disease Diagnosis* (1st ed., pp. 59-83). Springer Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-14136-3>
- Kaseva, T., Omidali, B., Hippeläinen, E., Mäkelä, T., Wilppu, U., Sofiev, A., Merivaara, A., Yliperttula, M., Savolainen, S., & Salli, E. (2022). Marker-controlled watershed with deep edge emphasis and optimized H-minima transform for automatic segmentation of densely cultivated 3D cell nuclei. *BMC Bioinformatics*, 23(1), 289. <https://doi.org/10.1186/s12859-022-04827-3>
- Kass, M., Witkin, A., & Terzopoulos, D. (1988). Snakes: Active Contour Models. *International Journal of Computer Vision*, 1(4), 321-331. <https://doi.org/10.1007/BF00133570>
- Khalid, N. (2022). Review on region-based segmentation using watershed and region growing techniques and their applications in different fields. *Journal La Multiapp*, 3(5), 241-249. <https://doi.org/10.37899/journallamultiapp.v3i5.714>
- Koch, T. L., Perslev, M., Igel, C. & Brandt, S. S. (2019). Accurate Segmentation of Dental Panoramic Radiographs with U-NETS. 2019 IEEE 16th International Symposium on Biomedical Imaging (ISBI 2019), Venice, Italy, pp. 15-19, doi: 10.1109/ISBI.2019.8759563.
- Kumar, A., Bhadauria, H.S. & Singh, A. (2020). Semi-supervised OTSU based hyperbolic tangent Gaussian kernel fuzzy C-mean clustering for dental radiographs segmentation. *Multimed Tools Appl* 79, 2745–2768. <https://doi.org/10.1007/s11042-019-08268-8>
- Kumar, A., Bhadauria, H. S., & Singh, A. (2021). Descriptive analysis of dental X-ray images using various practical methods: A review. *PeerJ. Computer science*, 7, e620. <https://doi.org/10.7717/peerj-cs.620>
- Lee, J. H., Han, S. S., Kim, Y. H., Lee, C., & Kim, I. (2020). Application of a fully deep convolutional neural network to the automation of tooth segmentation on panoramic radiographs. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology and oral radiology*, 129(6), 635-642. <https://doi.org/10.1016/j.oooo.2019.11.007>
- Li, C., Kao, C. Y., Gore, J. C., & Ding, Z. (2008). Minimization of region-scalable fitting energy for image segmentation. *IEEE transactions on image processing: a publication of the IEEE Signal Processing Society*, 17(10), 1940–1949. <https://doi.org/10.1109/TIP.2008.2002304>
- Long, J., Shelhamer, E., & Darrell, T. (2015). Fully convolutional networks for semantic segmentation. *2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, (pp. 3431-3440), Boston, MA, USA. <https://doi.org/10.1109/CVPR.2015.7298965>
- Milletari, F., Navab, N. & Ahmadi, S-A. (2016). V-net: Fully convolutional neural networks for volumetric medical image segmentation. *In: 2016 fourth international conference on 3D vision (3DV)*, (pp. 565-571), Stanford, CA, USA, <https://doi.org/10.1109/3DV.2016.79>

- Minnema, J., van Eijnatten, M., Hendriksen, A. A., Liberton, N., Pelt, D. M., Batenburg, K. J., Forouzanfar, T., & Wolff, J. (2019). Segmentation of dental cone-beam CT scans affected by metal artifacts using a mixed-scale dense convolutional neural network. *Medical physics*, *46*(11), 5027–5035. <https://doi.org/10.1002/mp.13793>
- Mitra, S. (2021). A scanner smartly. *Significance*, *18*(3), 12–17, <https://doi.org/10.1111/1740-9713.01526>
- Polizzi, A., Quinzi, V., Ronsivalle, V., Venezia, P., Santonocito, S., Lo Giudice, A., Leonardi, R., & Isola, G. (2023). Tooth automatic segmentation from CBCT images: a systematic review. *Clinical oral investigations*, *27*(7), 3363–3378. <https://doi.org/10.1007/s00784-023-05048-5>
- Ramachandran, R., Gobalakrishnan, N. & Chokkalingam, A. (2022). A Survey on Various Medical Image Classification and Feature Recognition Techniques. *2022 6th International Conference on Trends in Electronics and Informatics (ICOEI)*, (pp. 1518-1526), Tirunelveli, India, <https://doi.org/10.1109/ICOEI53556.2022.9777207>
- Sezgin, M., & Sankur, B. (2004). Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation. *Journal of Electronic Imaging*, *13*(1), 146-166. <https://doi.org/10.1117/1.1631315>
- Silva, S., Oliveira, L., & Pithon, M. (2018). Automatic segmenting teeth in X-ray images: Trends, a novel data set, benchmarking and future perspectives. *Expert Systems With Applications*, *107*, 15-31. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2018.04.001>
- Thakkar, P., Patel, D., Hirpara, I., Jagani, J., Patel, S., Shah, M., & Kshirsagar, A. (2023). A Comprehensive Review on Computer Vision and Fuzzy Logic in Forensic Science Application. *Annals of Data Science*, *10*, 761-785. <https://doi.org/10.1007/s40745-022-00408-6>
- Thias, A.H., Al Mubarak, A.F., Handayani, A., Danudirdjo, D. & Rajab, T.E. (2019). Brain tumor semi-automatic segmentation on mri t1-weighted images using active contour models. *In: 2019 International Conference on Mechatronics, Robotics and Systems Engineering (MoRSE)*. (pp. 217-221), Bali, Indonesia, <https://doi.org/10.1109/MoRSE48060.2019.8998651>
- Zhang, Y., Zhang, J., & Zhou, W. (2022). Research on Image Classification Improvement Based on Convolutional Neural Networks with Mixed Training. *2022 IEEE 4th International Conference on Civil Aviation Safety and Information Technology (ICCASIT)*, (pp. 7-10), Dali, China. <https://doi.org/10.1109/ICCASIT55263.2022.9986643>
- Zhao, Y., Li, P., Gao, C., Liu, Y., Chen, Q., Yang, F., & Meng, D. (2020). TSASNet: Tooth segmentation on dental panoramic X-ray images by Two-Stage Attention Segmentation Network. *Knowledge-Based Systems*, *206*, 106338.

Atık biyokütle yakıtlarının aşağı akışlı reaktörde sentez gazı üretiminde kullanımının hesaplamalı akışkanlar dinamiğiyle incelenmesi

A computational fluid dynamics investigation of the utilization of waste biomass fuels for syngas production in a downdraft reactor

Merdin DANIŞMAZ* 

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 40100, Kırşehir

• Geliş tarihi / Received: 28.11.2023

• Kabul tarihi / Accepted: 19.08.2024

Öz

Gazlaştırma teknolojilerinden biri olan biyokütle gazlaştırması, atık orman dışı odun ürünlerinin çevreci ve temiz enerji üretiminde kullanımı amacıyla geliştirilmekte olan teknolojilerden biridir ve bu alanda yaygın çalışma konuları arasındadır. Bu çalışmada, üç farklı biyokütlenin (Çam odunu, çam kozalağı, fındık kabuğu) aşağı akışlı bir reaktördeki gazlaştırma analiz ve simülasyonu yapıldı. Analiz ve hesaplamalarda Ansys-Fluent ticari yazılımının 2020 versiyonu kullanıldı. Küçük ölçekli bir gazlaştırma reaktörü modellenerek yakıt ve hava besleme koşulları belirlendi. Gazlaştırma için gerekli hava-yakıt oranının, stokiyometrik yanmadan farklılığını ortaya koymak için farklı eşdeğerlik oranlarıyla (0,15-0,35) analizler yapıldı. Reaktördeki gazın sıcaklık dağılımı ve üretilen sentez gazının içeriğine göre 0,20 eşdeğerlik oranı değerinin bu ölçekte bir gazlaştırıcı için uygun olduğu belirlendi. Reaktör içerisinde 900 °C'nin üzerinde sıcaklık değerlerine ulaşılarak sentez gazı içeriğindeki CO, H₂O ve CH₄ yanıcılarının reaktör içerisindeki kontürleri gösterildi ve karışımdaki oranları belirlendi. Bulguların bilimsel literatürdeki değerlerle uyumlu sonuçlar içerdiği görüldü. Atık biyokütlerin temiz enerji üretiminde kullanılabileceği ve ayrıca, HAD analiziyle yakıt ve kapasite özelinde gazlaştırma reaktörlerinin geliştirilmesinin mümkün olduğu ortaya kondu.

Anahtar kelimeler: Aşağı akışlı, Biyokütle, Gazifikasyon, HAD, Sentez gazı

Abstract

Biomass gasification, one of the gasification technologies, is among the technologies being developed for environmentally friendly and clean energy production of waste non-forest wood products and is a common subject of study in this field. In this study, gasification of three different biomasses (pine wood, pinecone, and hazelnut shell) in a downdraft reactor was analyzed and simulated. Ansys-Fluent commercial software (version 2020) was used for the analysis and calculations. A small-scale gasification reactor was modeled, and fuel and air feed conditions were determined. The air-fuel ratio required for gasification was analyzed with different equivalence ratios (0,15-0,35) to demonstrate the difference from stoichiometric combustion. According to the reactor gas temperature distribution and the content of the synthesis gas produced, it was determined that the equivalence ratio of 0,20 is suitable for a gasifier of this scale. By reaching temperatures above 900 °C in the reactor, the contours of CO, H₂O and CH₄ combustibles in the synthesis gas content in the reactor were shown and its proportions in the mixture were determined. The results were found to be consistent with the values in scientific literature. It was revealed that waste biomass can be used in clean energy production, and it is possible to develop fuel and capacity specific gasification reactors with CFD analysis.

Keywords: Downdraft, Biomass, Gasification, CFD, Syngas

*Merdin DANIŞMAZ; m.danisman@ahievran.edu.tr

1. Giriş

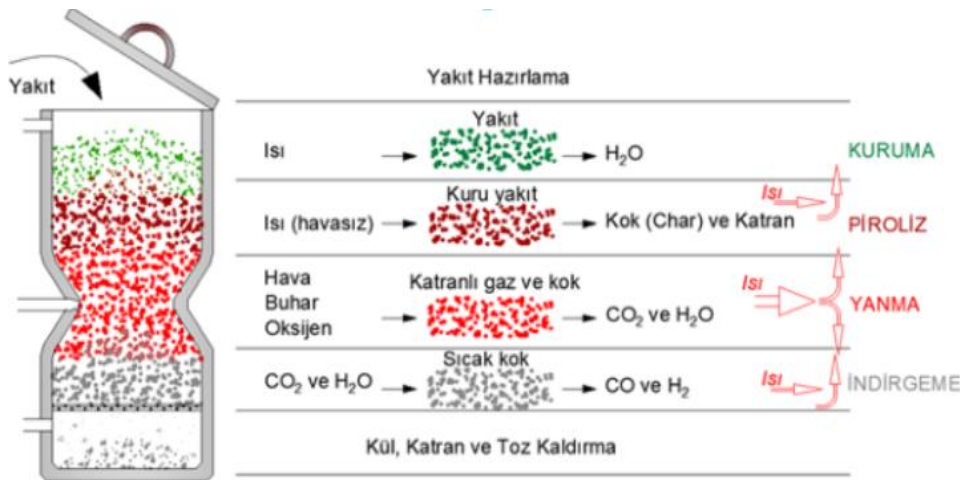
1. Introduction

Küresel ısınma ve iklim değişikliği kaygılarının bir sonucu olarak geleneksel fosil yakıtların kullanımı kısıtlanmakta veya alternatif enerji kaynaklarına yönelmeye teşvik edilmektedir. Biyokütlenin enerji üretiminde tercih edilmesi bu arayışların bir sonucu olarak cazip hale gelmiştir (Bridgwater vd., 2002; Ahrenfeldt vd., 2013). Ancak bu yönelimin çevreci ve kolay uygulanabilir olması karbon ayak izinin kontrolü bakımından önemlidir. Düşük ısıl değerindeki kömür ve atık biyokütlenin gazlaştırma (gazifikasyon) tekniğiyle yanıcı gaza dönüştürülmesi, yaygın ve kabul görmüş bir enerji dönüşüm prosesidir. Özellikle, biyokütle atıklarının enerji kaynağı olarak kullanımı, geri dönüştürülebilir malzemelerin kaynağında ayrıştırılmasını gerektirir. Proses, farklı enerji formlarına dönüşüm veya organik içeriğinin belirlenmesini içeren gelecek vaat eden uygulamalardan biridir. Odun dışı orman veya tarla ürünleri çoğunlukla atık olarak kalmakta veya doğrudan yakılarak ortadan kaldırılmaktadır. Çok az biyokütle geleneksel ısıtma ve pişirme uygulamalarında kullanılmaktadır (Ma vd., 2012).

Gazlaştırma yoluyla biyokütlenin sentez gazına, termal enerjiye veya dolaylı olarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi mümkündür. Gazlaştırma, doğrudan yakmaya tercih edilir. Bunun nedeni, bu işlemin yanıcı gaz üretimine ve daha düşük kirletici salınımlarına neden olmasıdır. Gazlaştırma sonucunda elde edilen yanıcı gaz karışımları genellikle uygulama sıcaklığına bağlı olarak ürün gazı veya sentez gazı olarak adlandırılır. Sentez gazının içeriğinde, temel yanıcılar olarak metan (CH_4), karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H_2) bulunur. Üretilen gazın içeriği, gazın ısıl değerini ve dolayısıyla yakıt olarak kalitesini belirler (Demirbas, 2000). Sentez gazı üretiminde testere tozu (ince talaş) (Stancin vd., 2021), zirai mahsul atıkları (Zheng & Oiu, 2020), kurumuş çimen (Sibiya vd., 2021) ve ağaç yaprakları (de Vries vd., 2021) gibi pek çok biyokütle besleme yakıtı olarak kullanılır ve yanma değerleri sunulur. Üretilen gazın içeriğinin enerji üretiminde kullanılmak üzere yanma için yeterli ısıl değerinde olduğu ortaya konursa pek çok uygulama için önerilir.

Yakıcı olarak hava kullanıldığında, gazlaştırma işlemi sonucunda elde edilen sentez gazının alt ısıl değeri doğalgazdan (yaygın kullanılan gaz yakıt olarak) daha düşük olur. Bu değer genellikle $4\text{-}6 \text{ MJ/N-m}^3$ arasında olmaktadır. Hava yerine doğrudan Oksijen kullanımıyla bu değeri artırmak mümkündür. Sentez gazının içten yanmalı motorlarda doğrudan yakıt olarak kullanımı veya güç üretim sistemlerinde değerlendirilmesi de mümkündür (Zhang, 2010). Yakıt yükleme ve proses akışına göre çeşitli türde reaktörler olmasına rağmen biyokütle gazlaştırması için çoğunlukla aşağı akışlı (Downdraft) gazlaştırıcılar tercih edilir. Bu doğrudan yakmaya benzeyen en kolay ve temel uygulamalardan biridir (Basu P., 2018).

Gazlaştırma uygulaması, yakıtın tamamen yanması için gerekli olandan daha az oksijen sağlanarak biyokütle gibi organik yakıtların gaz bileşiklerine dönüştürülmesi aşamalarını içerir. Bu gaz üretim prosesindeki termokimyasal dönüşüm aşamaları, gaz akışı boyunca sırasıyla kurutma, piroliz ve oksidasyon ve indirgeme aşamalarını içerir (Şekil 1). Gaz reaktörünün ilk reaksiyon bölgesi olan kurutma (drying) bölgesinde reaktöre yüklenen hammadde alt bölgelerden gelen ısı ile ısınır ve kuruyarak nemden kurtulur.



Şekil 1. Downdraft gazlaştırma süreci (Danışmaz, 2017)

Figure 1. Downdraft gasification process (Danışmaz, 2017)

Piroliz bölgesi; mangal kömürü, kül ve uçucuların oluştuğu kısımdır. Yalnızca piroliz içeren uygulamalarda bu kısımda oluşan gaz nadiren kullanılır. Kok ve katranın da oksijenle reaksiyona girmesiyle, katı kütleden yavaş yavaş kurtulunan bölge oksidasyon (oxidation) bölgesidir. Reaktörün en son kısmı ise, yanıcı gazların ve az miktarda külün reaktörden alındığı indirgeme (reduction) bölgesidir (Danışmaz, 2017; Demirtaş & Danışmaz, 2016). Bu kısımdan sonra, elde edilen gaz karışımının, siklon temizleyicilerde ilave işlemlere tabi tutulması başka bir uygulama olarak değerlendirilir. Oluşan katran ve kül için de farklı kimyasal değerlendirme süreçlerinin olduğu bilinmelidir.

Deneysel proseslerin yüksek maliyetli olması ve biyokütle çeşitliliğine göre standart gazlaştırma reaktörünün geliştirilmesinin zor ve uzun süre alması nedenleriyle, biyokütle gazlaştırma prosesleri için başlıca araştırma yöntemi olarak sayısal simülasyonlar ve hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) kullanılmaktadır. Bu sayede, uygun reaktör geliştirmek ve farklı biyoküteller için hızlı çözümlene sağlanması mümkün olmaktadır. Deneysel verilerle desteklenen bu modeller, optimum çalışma koşulları altındaki çeşitli parametrelerin bir gazlaştırıcının çalışması üzerindeki etkileri hakkında niteliksel bilgiler sağlayabilir. Bu nedenle daha fazla çalışmalarla zenginleştirilmesi gerekir. Gazlaştırıcıda yakıt olarak kömür kullanılması yaygındır. Örneğin, Patel ve arkadaşları, aşağı akışlı bir gazlaştırıcı kullanarak gazlaştırma etkilerini HAD analizi ile çalıştılar (Patel vd., 2013) ve üretilen sentez gazının içeriğini verdiler. Odun ve odun talaşlarının gazlaştırma performansı, farklı besleme havası koşullarında değerlendirilir (Simone vd., 2013; Sheth & Babu, 2009). Bu, talaşın değerlendirilmesinde alternatif çözümler sunar. Bir çalışmada (Cai vd., 2017), odun briketlerinin yakıt olarak kullanılmasının gazlaştırıcı performansını artırdığını belirten sayısal sonuçlara ulaşılmıştır. Ayrıca, Gao ve arkadaşları (Gao vd., 2019), atık olarak düşündükleri pirinç kabuğunun simülasyon ve optimizasyonunu çalıştılar. Değişken Eşdeğerlik Oranlarında (ER) parametrik sonuçları verdiler. Optimal sonuç olarak %25,15 CO konsantrasyonu, 1.96 Nm³/kg gaz üretimi ve %65,34 gaz verimliliği gibi sayısal değerlere ulaşılar. Benzer bir çözüm yöntemiyle, Kumar ve Paul tarafından (Kumar & Paul, 2019) 20 kW kapasiteli bir gazlaştırıcıda farklı türdeki biyokütle atıklarının gazlaştırıcı sıcaklıklarına etkisi verildi. Pampas (miskantus) gibi tarla atığı sayılan biyokütlenin gazlaştırma değerlendirilmesi de deneysel ve nümerik olarak çalışıldı (Asadullah, 2014; Monteiro vd., 2017; Maya vd., 2021). Elde edilen sonuçlar, yakma sistemlerinde kullanıma uygun içerikte ve ısı değerinde sentez gazı üretilebileceğini ortaya koydu. Bu çalışmalarda kullanılan çözümlene yaklaşımı kullanılarak gazlaştırma sürecinin modellenmesi; katı ve gaz fazları arasındaki farklı reaksiyonları tanımlayan kütle, momentum ve enerji denklemlerinin iteratif sayısal çözümünü ortaya koymaktadır. Türbülanslı akış oluşturan karışımlar, doğrudan sayısal simülasyon (Direct Numerical Solution-DNS), geniş girdaplı simülasyon (Large Eddy Simulation-LES) ve Reynolds ortalama Navier-Stokes (Reynolds Average Navier-Stokes-RANS) denklemleri gibi yöntemlerle modellenenmekte ve çözümlenmektedir (Ruiz vd., 2013; Maya vd., 2021). HAD modelleri, uygulanmak istenen proje özelliklerine bağlı olarak en uygun konfigürasyonu belirlemek amacıyla herhangi bir ölçekte çeşitli konfigürasyonları ve çalışma koşullarını araştırmak için uygun maliyetli seçenekler olarak görünmektedir. Ayrıca, HAD'ın hem gazlaştırıcı hem de biyokütle modellenmesinde önemi büyüktür (Nimlos & Crowley, 2010). Aşağı akışlı gazlaştırıcıların modelleme çalışmalarının çoğu, gazlaştırma akışkanı olarak hava kullanan tek aşamalı beslemeli reaktörlere dayanmaktadır. Buhar, oksijen ve bunların ikisinin birlikte kullanımı da gazlaştırmada önemli iyileştirmelere yol açabilmektedir (Hosseini vd., 2012; Shayan vd., 2018). Farklı özelliklerde gazlaştırma ürünlerinin karşılaştırılması ve diğer parametrik koşullar üzerindeki etkilerine ilişkin çalışmalar literatürde oldukça azdır. Atıkların değerlendirilmesi, çevrenin temiz tutulması ve alternatif enerji teknolojilerinin gelişimi için daha fazla çalışmanın yapılması oldukça doğaldır.

Bu çalışmanın amacı, küçük ölçekli standart bir aşağı akışlı gazlaştırıcı için HAD modeli kullanarak çam odunu, çam kozalağı ve fındikkabuğunun gazlaştırmasıyla sentez gazı üretimini değerlendirmektir. Bu üç biyokütle; enerji için yüksek verimli alternatif biyokütellerin kullanılmasına yönelik artan ilgi nedeniyle seçilmiştir. Atık sayılmayan çam odunu, bir karşılaştırma yakıtı olarak ayrıca hesaba katılmıştır. Sonuçlar, farklı biyoküteller kullanılarak test edilen küçük ölçekli bir gazlaştırma reaktöründen elde edilen deneysel veya sayısal değerlerle karşılaştırılmış ve anlamlı bir değerlendirmenin yapıldığı görülmüştür. Sentez gazı içeriğindeki CO, CH₄ ve H₂ konsantrasyonlarını, düşük hesaplama maliyetiyle ve karmaşık kimyasal reaksiyon modellerine çok benzer sonuçlarla tahmin etmek için "Olası Yoğunluk Fonksiyonu" (Probability Density Function-PDF) olan üç boyutlu, kimyasal dengeli, ön karışimsız (Non-promixed) bir yanma modeli kullanılmaktadır. Yakıtın, elementel ve nihai analiz değerleri bu modele tanımlanabilmekte ve içeriğe uygun kimyasal reaksiyonlar, analize tanımlanabilmektedir. Model ayrıca, element bileşime, nem ve ısıtma değerine bağlı olarak farklı biyokütellerle ilgili olarak çok yönlülük sunmaktadır. Bu çalışma sözü edilen bu uyarlamaları içinde barındırmaktadır ve farklı pratikler için geliştirilmeye açıktır.

2. Materyal ve metot

2. Material and method

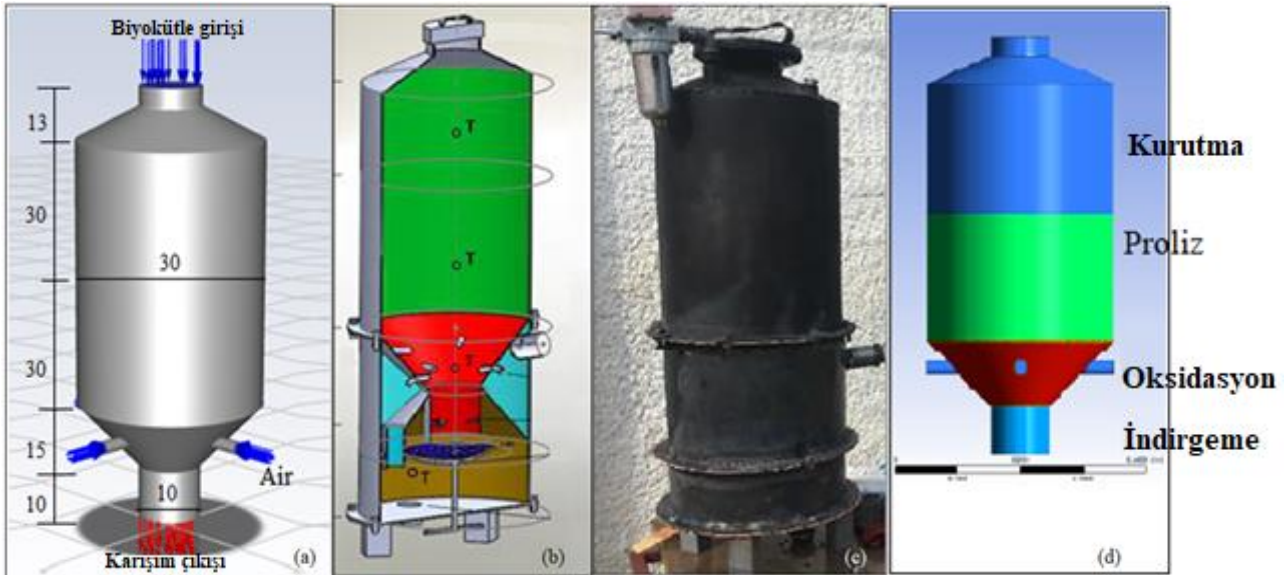
2.1. Materyal ve geometri

2.1. Material and geometry

Modellemeler için belirlenen ve uygulanan tasarımlar, pratikte uygulanabilir geometrik ölçülendirmelerden oluşmalıdır. Ancak karmaşık katı ve gaz akışı içeren analizler için temel kabullerin yapılması önemlidir. Sonlu elemanlar yöntemiyle çözümleme modellerinde, gazlaştırmanın karmaşık kimyasına kimyasal dengedeymiş gibi ve sabit difüzyon alev modeline kimyasal dengeye yakınmış gibi yaklaşılabilir (Inc, 2013).

Bu çalışmada, standart aşağı akışlı reaktörde gerçekleştirilen biyokütle gazlaştırma işlemi, farklı biyokütle türlerinin reaksiyon bölgesine girerek oksidasyon bölgesinden gelen havayla yakılması prensibini konu alır. Bu amaçla akış ve yanma işlemlerinin birlikte değerlendirilmesi yapıldı. Prosesin tamamı, karışimsız yanma yaklaşımına sahip bir denge modeli kullanılarak analiz edildi. Bu yaklaşım, kimyasal reaksiyonlarda atomik elementlerin korunduğu anlamına gelir. Buna karşılık karışım, içeriği korunmuş bir skaler değerlerdedir. Yanma, bir karıştırma problemi göz önünde bulundurularak basitleştirilir. Böylece, doğrusal olmayan ortalama reaksiyon hızlarının kaldırılmasıyla ilgili zorluklardan kaçınılmış olur. Ön karışimsız modelleme yaklaşımı, bir veya iki korunmuş skaler için taşıma denklemlerinin çözümünü içerir. Biyokütle konsantrasyonları, bir yaklaşım olarak tahmin edilen karışım fraksiyonu alanlarından türetilir. Kömür ve biyokütle içeriği temel olarak bu alanda tanımlanmıştır. Ancak analiz sonuçlarına göre yeniden düzenlenebilir. Termo-kimyasal hesaplamalar, bir olası yoğunluğa bağlı fonksiyon olan PDF ile hesaba katılan türbülans ve kimyasal etkileşimle eş zamanlı olarak önceden işlenir. Bu yöntem, çok sayıda ardışık denklemlerin çözümünü gerektirmediği için hesaplamalarda tercih edilir (Shen vd., 2019).

Şekil 2'de, modellenen gazlaştırıcıya ait temel yapısal özellikler görülmektedir. Reaktör, 30 cm çapında 105 cm yüksekliğindeki temel ölçülerdedir. Yükleme ve oksidasyon bölgeleri, akış yönüne göre gövdenin üçte biri çapına sırasıyla genişlemekte ve daralmaktadır (Şekil 2a). Şekil 2b, modelin kesit görünüşü ve Şekil 2c, düzeneğin önceden çalışılan (Danışmaz, 2017) deneysel görselidir. Modelleme ve analizler, bu deneysel uygulamaya bağlı kalınarak yapılmıştır. Giriş kısmında ayrıntılı olarak açıklanan gazlaştırma bölgeleri Şekil 2d'de verilmiştir.



Şekil 2. Gazlaştırıcı (reaktör) a) Geometri (ölçüler cm'dir) b) Kesit görünüş c) Deneysel düzenek d) Şematik
Figure 2. Gasifier (reactor) a) Geometry (as cm) b) Sectional view c) Experimental setup d) Schematic

Yakıt reaktöre üst kısımdan belli bir kütleli akış oranında yüklenir. Yükleme hızı, sabit ve sürekli yükleme şeklinde sürdürülebilir. Besleme havası, oksidasyon bölgesine çevresel eşit dağılımlı 4 farklı merkezi konumdan girmektedir. Analizde, bu akışkan standart atmosfer havası olarak belirlendi. Besleme kanallarının geometrik özellikleri aynı olmakla birlikte tanımlanan besleme akış hızlarının da denktir. Bu kısımlarda da

koşullandırma yapılabilir. Gazlaştırma sonu üretilen tüm ürünler, indirgeme bölgesinde karışım basınç çıkışı olarak belirlenen çıkış kısmından tahliye edilir. Reaktör duvarları, kaymama sınır koşulunda ve dıştan yalıtımlı duvar olarak sisteme tanıtıldı. Çevre ortam ile olması muhtemel ısıl etkileşimler ihmal edildi.

Bu çalışmada kullanılan çam odunu, çam kozalağı ve findikkabuğu olmak üzere 3 farklı biyokütle için yakıt içeriğini veren elementel analiz sonuçları Tablo 1’de verildi. Biyokütle gazlaştırmalarında Sülfür Oksit oluşumlarına genellikle rastlanmaz (Basu, 2010). Bu nedenle hesaplamalarda dikkate alınmamıştır. Gazlaştırma akışkanının içeriğinin üretilen sentez gazı oluşumuna önemli etkisi vardır. Analizde kullanılan besleme akışkanı 25 °C sıcaklık koşullarındaki atmosfer havasıdır. Pratik uygulamalarda genellikle iyi montajlanan reaktör için analiz ve hesaplamalarda da sızıntının olmadığı varsayıldı. Bir başka kabul ise hem besleme akışkanının hem de reaktör içindeki diğer akışların daimî ve sürekli akış koşullarında olmasıdır. Gazlaştırma testleri, başlangıçta bir tutuşturma işlemi ve kararlı bir gazlaştırma prosesinin başlangıcını içerir. Tam gazifikasyon ise bu işlemler tamamlandıktan sonra başlar. Analizlerde bu durum dikkate alınmıştır.

Tablo 1. Biyokütle yakıtların analiz değerleri

Table 1. Analysis values of biomass fuels

Yakıt tipi	% Ağırlık					Toplam	Ref.
	Karbon (C)	Hidrojen (H)	Oksijen (O)	Azot (N)	Sülfür (S)		
Çam odunu	47.18	5.27	43.12	0.37	<0.1	100	Türkoğlu & Gökoğlu, 2017
Çam kozalağı	42.62	5.56	51.01	0.76	0.05	100	Brebua vd., 2010
Fındık kabuğu	51.25	4.99	43.22	0.54	<0.1	100	Onay & Koçkar, 1998

2.2. Modelleme ve veri girişi

2.2. Modeling and data reduction

Bu çalışma için çözüm metodolojisi olarak karışimsız (non-premixed) yanma modeli seçildi. Bunun nedeni, besleme yakıtı ve yakıcı akışkanın farklı giriş koşullarına sahip olmasıdır. Kütle ve momentum korunumu denklemleri, sırasıyla Denklem (1) ve (2)’ye göre her akış için Ansys-Workbench yazılımının Fluent modülüyle çözdürüldü. Burada, ρ akışkanın yoğunluğunu ve \vec{v} vektörel hızı ifade eder. S_m gaz fazına nüfuz eden reaksiyon parçacıklarının kütesidir. Denklem (3)’te verilen enerjinin korunumu, adyabatik olmayan ve ön karışimsız yanma modellerinde uygulanır. Genellikle, sonlu türde üretim oranları olduğunda eklenen viskoz yayılım (dissipasyon) (S_h) ifadesi de bu denkleme dahil edilmiştir (Ahrenfeldt vd., 2013; Basu P., 2018).

Süreklilik;

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (1)$$

Momentumun korunumu;

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\hat{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (2)$$

Enerjinin korunumu;

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho H) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} H) = \nabla \cdot \left(\frac{k}{c_p} \nabla H \right) + S_h \quad (3)$$

Burada, p basınç, k ısı iletkenlik, $\hat{\tau}$ değişken kayma gerilimi ve \vec{F} vektörel formda ortaya çıkan diğer kuvvetleri temsil etmektedir. Işınm kaynağı terimleri ve transport denklemi Denklem (3)’e dahil edilmiştir. Ayrıntılı değerlendirmeye literatürden ulaşılabilir (Maya vd., 2021).

Türbülanslı kimyasal etkileşim çözümü yapmak için PDF metodundaki reaksiyon kimyası, karışım fraksiyonu modeli kullanılarak belirlenir. Burada, denge model kullanılır ve kimyasal işlemlerin yeterince hızlı olduğu

kabul edilir. Bu durumda, akışkanın termo-kimyasal sürekliliği, karışım fraksiyonuyla (f) ilişkili olur. Gibbs serbest enerj kavramından belirlenen karışım fonksiyonu Denklem (4)'ten hesaplanır (Patel vd., 2013).

$$f = \frac{Z_i - Z_{i,oks.}}{Z_{i,yakıt} - Z_{i,oks}} \quad (4)$$

Burada, Z_i ifadesi, i bileşenin kütleli fraksiyonu temsil eder. Yakıt ve oks alt indisleri ise sırasıyla biyokütle ve oksitleyici girişini ifade eder.

Tablo 2'de çözümlene ayarlarına tanımlanan kimyasal reaksiyon bilgileri verilmiştir (Basu, 2010). Hava-katı karışımındaki başlangıç koşullarının nihai gaz ürünlerine dönüşüm aşamaları burada açıkça gösterilir. Analiz, bu oluşumları sırasıyla tamamlar ve düzenler. Bu reaksiyonlar, hesaplama ayarlarında tanımlanan akışkan ve katı içeriklere göre sisteme eklendi. Reaksiyon ısıları, gazlaştırma bölgelerindeki sıcaklıkların oluşumundan sorumludur. Bu yüzden, çözümlene türetilen çıktılar doğrudan etkiler.

Tablo 2. Gazlaştırma reaksiyonları

Table 2. Gasification reactions

Reaksiyon No	Kimyasal reaksiyon	Reaksiyon prosesi	Reaksiyon ısısı (kJ/kmol)
Reaksiyon 1	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	Kısmi yanma	-111
Reaksiyon 2	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Tam yanma	-394
Reaksiyon 3	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Boudouard gazlaştırması	+173
Reaksiyon 4	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	Hidro gazlaştırma	+131
Reaksiyon 5	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Su buharı gazlaştırması	-75
Reaksiyon 6	$CO + 1/2 O \rightarrow CO_2$	Karbonmonoksit yanması	-283
Reaksiyon 7	$H_2 + 1/2 O \rightarrow H_2O$	Hidrojen yanması	-242
Reaksiyon 8	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	Metan-su buharı reaksiyonu	+206
Reaksiyon 9	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Su-gaz değişim reaksiyonu	-41

2.3. Simülasyon ayarları

2.3. Simulation setup

Belirlenen geometrik ölçülerde 3 boyutlu olarak çizilen ve sonlu elemanlara ayrılan gazlaştırıcı modeli için basınç temelli çift (duble) hassasiyette çözümlene ayarı yapıldı. Modelleme ve çözüm işlemi, Ansys Workbench 2020 R2 programı kullanılarak yapıldı. Viskoz model çözümlene ayarları, k-ε-Realizable türbülans modelindeki standart duvar fonksiyonları çözümlenesini içerecek şekilde belirlendi. Bu yaklaşım, akış rejiminin tam olarak kestirilemediği uygulamalar için çoklukla tercih nedenidir. Reaktör içindeki gaz türleri CO, H₂, N₂, H₂O, CO₂ ve C_xH_y karışımı olarak modellenirken, sürekli faz kimyasal denge modellemesi için en uygun olan Euler-Euler yaklaşım yöntemi seçildi (Ansys, 2013; Blasi & Branca, 2013). Katı partiküller silindirik şekilde modellendi ve reaktör yatağında kademeli olarak ayrılan gözenekli bir ortam oluşturdu. Katı ve gaz fazlar için yönetim denklemleri (Tablo 2), bir dizi sonlu reaksiyon kinetiği ile kararlı durum ve türbülanslı akış koşulu altında sayısal olarak çözdürüldü. Böylece hareketli bir katı madde yatağı içindeki katı partiküller ve gazlar arasındaki etkileşim hesaba katılmış oldu. Radyasyon modeli, ayrık ordinarlar (DO) olarak ayarlandı. Yakıt türlerine göre oluşturulan PDF'ler ve yanma öncesi/sonrası ürünler sistemde ayrıca

tanımlandı. Karışimsız akıştaki hacimsel reaksiyonlar için olması gereken modeller, türlerin (Species) modellenmesi şeklindeki uyarlamayla kullanıldı. Karışım türlerinin belirlenmesi amacıyla, sonlu oranda Eddy dissipasyonlarına sahip yakıt/yanma düzenlemeleri kullanan yakıt türlerinin elementel ve nihai analiz sonuçları sisteme tanıtılarak hesaplatıldı (Coal calculator). Tüm bu uyarlamalar, alttan akışlı biyoküyle gazlaştırması için faydalı olduğu düşünülen genel ayarları oluşturur (Maya vd., 2021). Sınır koşulları olarak, yakıt ve ortam havası için giren kütleli debi koşulu ve karışım için çıkış basınç koşulu olarak belirlendi. Her iki giriş için de 25°C sabit sıcaklık koşulu vardır. 3 kg/h yakıt yüklemeye uygun olan toplamda 5 kg/h hava besleme akış oranı belirlendi. Duvar koşullarına, kaymasız koşul ve gazlaştırma bölgeleri için ayrı ayrı tanımlanan standart koşul verildi. Çözüm metodu SIMPLE ve tüm uzamsal ayrıklamalar ikinci dereceden seçilmiştir. Süreklilik koşulu için 10^{-2} yakınsama koşulu girildi. Bu koşulun sağlanması sonucunda çözümlenme otomatik olarak sonlandırıldı. Analiz sonucunda, bu süreklilik koşulu için 10^{-7} hassasiyetinde doğruluk sağlandığı görüldü. Diğer tüm yakınsamalar, koşturma sayısına bakılmaksızın 10^{-3} den daha düşük değerlerde tanımlanarak çözümlenmeler tamamlandı.

3. Bulgular ve tartışma

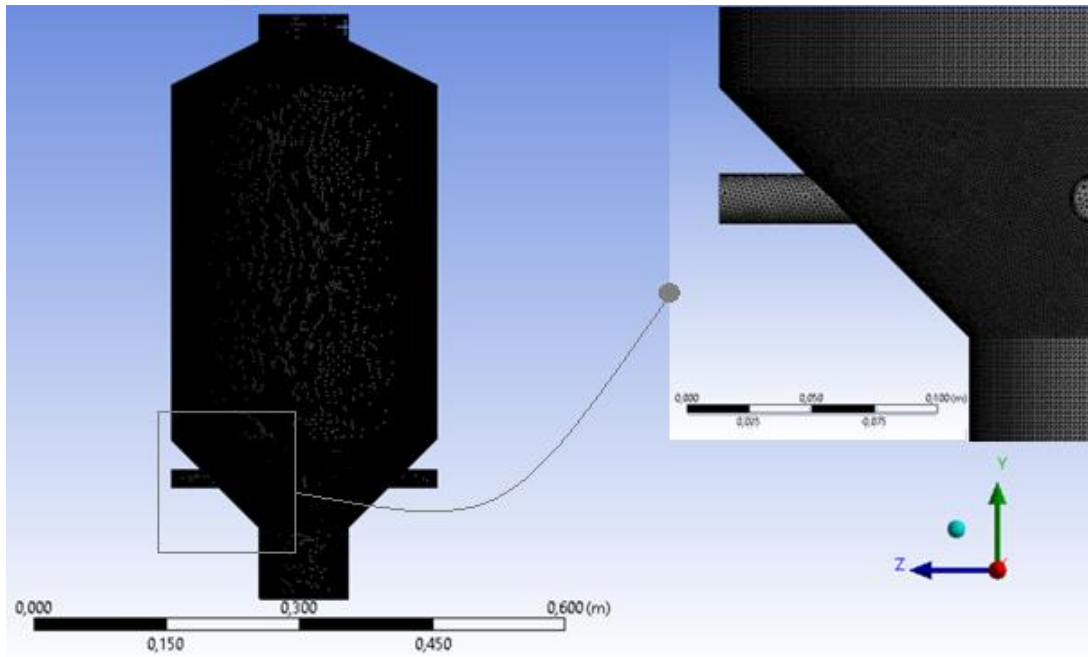
3. Results and discussion

3.1. Ağ yapısından bağımsızlık testi

3.1. Mesh independence test

Gazlaştırıcı modeli, katı, gaz ve karışımların birlikte bulunduğu 3 boyutlu bir domain üzerinde sonlu elemanlara ayrıldı (çözümüğü-mesh). Üretilen çözümüğü modeli Şekil 3'te verildi. Silindirik gövdelerdeki akış boyunca gerçekleşen duvar etkisini hassas olarak hesaba katmak için inflasyonlar eklendi. Oksidasyon bölgesine, geometri ve reaksiyon özellikleri dikkate alınarak daha yoğun tetrahedral yapıda çözümüğü uygulandı. Besleme kanalları için de aynı sonlu hacimler hassasiyeti uygulandı.

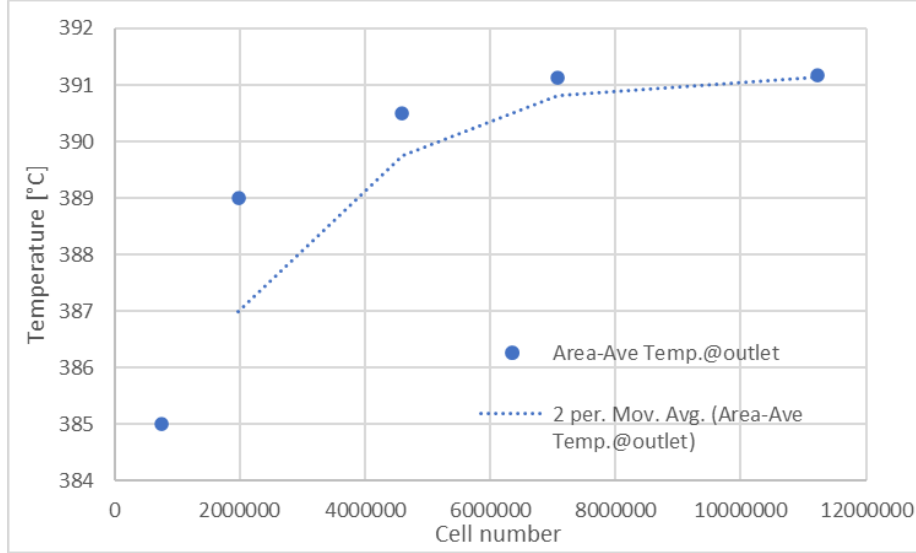
Uygulanan sonlu hacimler modeli sonrasında elde edilen sonuçların hücre sayısından önemli oranda etkilenmemesi gerekir. Bu nedenle ağ yapısından bağımsızlık testi uygulandı. Bu ağ bağımsızlık testi, reaktörün farklı düzlemlerindeki hız, basınç ve sıcaklık ölçümlerine dayanmaktadır. Bu çalışma için, nispeten az sayıda çözümüğünden en fazla çözümüğüne doğru 5 farklı hücre sayısında testler yapıldı. Değerlendirme kriteri olarak reaktör çıkışındaki ortalama sıcaklık (Yazılım kodlamasında Area-Ave Temp olarak belirtilmektedir) değeri dikkate alındı.



Şekil 3. Çözümüğü modeli

Figure 3. Mesh model

Maksimum hücre boyutuna göre ayarlanan bu 5 farklı hücre sayısındaki (751588, 1985652, 4596456, 7160804 ve 11235014) çözümleri için elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verildi. İlk üç sonlu hacimler yapısından sonra sonuçlarda önemli bir değişiklik olmadığı görüldü. Yani, hücre sayısındaki (cell number) artışın sonuç sıcaklığına (Temperature) etkisi ihmal edilebilir düzeydedir (fark $< \%0.5$). Ayrıca, fındikkabuğu için bulunan bu sonuçlar deneysel ölçümlerle de uyumludur (Danışmaz, 2017). Çözümleme için i7 işlemcili 10. Nesil 32 GB RAM özellikli bilgisayar kullanıldı. Son analiz 22 saatten fazla sürdüğü dikkate alındığında, zamandan ve bilgisayar hafızasından kazanmak için sonraki tüm çözümleme sonuçları 7160804 hücre sayısındaki model için üretildi.

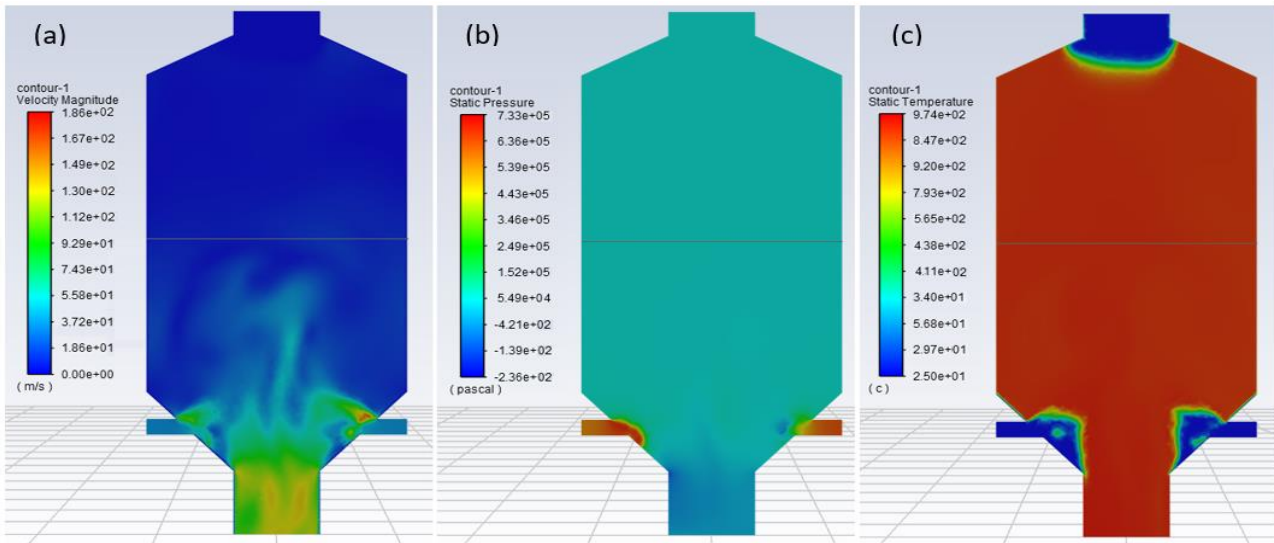


Şekil 4. Ağ yapısı etkisinin değerlendirilmesi
Figure 4. Mesh independence test

3.2. Parametrik kontürler

3.2. Parametric contours

Reaktör içerisindeki hız, basınç ve sıcaklık değişimleri, gazlaştırıcının amaca uygun olarak gaz üretmesinde en önemli operasyonel değişimleri belirtir. Özellikle sıcaklık değişimleri, gazlaştırıcının ana bölümlerini belirginleştirir ve işlemin uygun gazlaştırma koşullarında olduğunu gösterir. Temel gazlaştırma reaksiyonlarının endotermik olduğu unutulmamalıdır. Şekil 5'te, düşey orta düzlemde hız (a), basınç (b) ve sıcaklık (c) kontürleri verilmiştir.



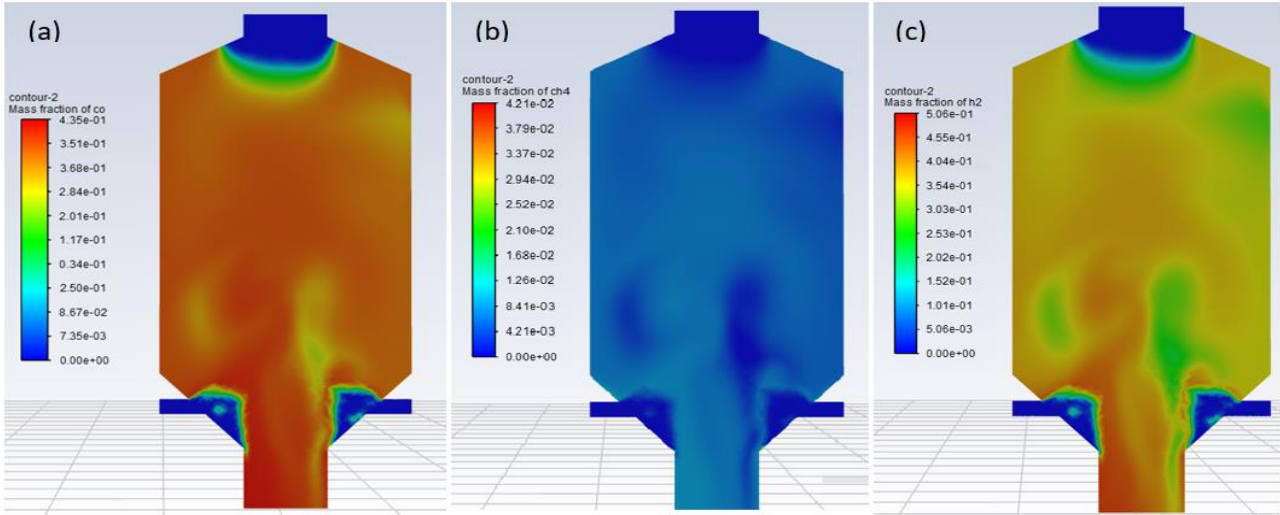
Şekil 5. Akış bölgesi kontürleri a) Hız b) Basınç c) Sıcaklık
Figure 5. Flow region contours a) Velocity b) Pressure c) Temperature

Hesaplamalar, hız-basınç ilişkisine bağlı yapıldığından oluşan kontürler birbiriyle ilişkili olmak durumundadır. Hava besleme kanallarında ve gazlaşmanın olduğu indirgeme bölgelerinde yüksek akış hızlarına rastlanır. Bu beklenen bir durumdur. Gazlaştırma sonucu oluşan gaz karışımı veya sentez gazı, indirgeme bölgesinden reaktörü terk etmektedir. Basınç ise bu akış hızı ile ters orantılı olarak gelişir. Bu durum kontürlerden görülmektedir. Ayrıca, sıcaklık kontürlerinden görüldüğü gibi parametrik değişimler, oksidasyon bölgesinden üretilmeye başlar ve reaktörün her yerine yayılır. Bu dağılım, gaz oluşumunda doğrudan etkilidir ve pratik olarak denk sayılabilecek uygulamalar için bile kısmen farklılık gösterebilir.

3.3. Hacimsel oranlar

3.3. Volumetric fractions

Şekil 6a'dan görüldüğü gibi CO konsantrasyonları, ilk kurutma bölgesinde pratik olarak ihmal edilebilir düzeydedir. Bu bölgedeki düşük sıcaklıklar nedeniyle önemli ölçüde CO oluşumu beklenmez. Çoğunlukla piroliz bölgesinde oluşan bu gaz, toplam uçucu miktarının önemli bir kısmını oluşturur. Bu nedenle, indirgeme bölgesinde de yoğun olarak bulunur. Pratik uygulamalarda olduğu gibi, yeterli oksijen olmaması nedeniyle bu yanıcı gaz, oksidasyon bölgesinden geçerken yanmaz ve sentez gazının bir içeriği olarak üretilir. Simülasyon analizinde bu durum, böyle bir reaksiyon tanımlanmamak suretiyle geliştirilir. Yapılan deneysel ve simülasyon verileri bu olguyu doğrular (Cai vd., 2017; Maya vd., 2021).

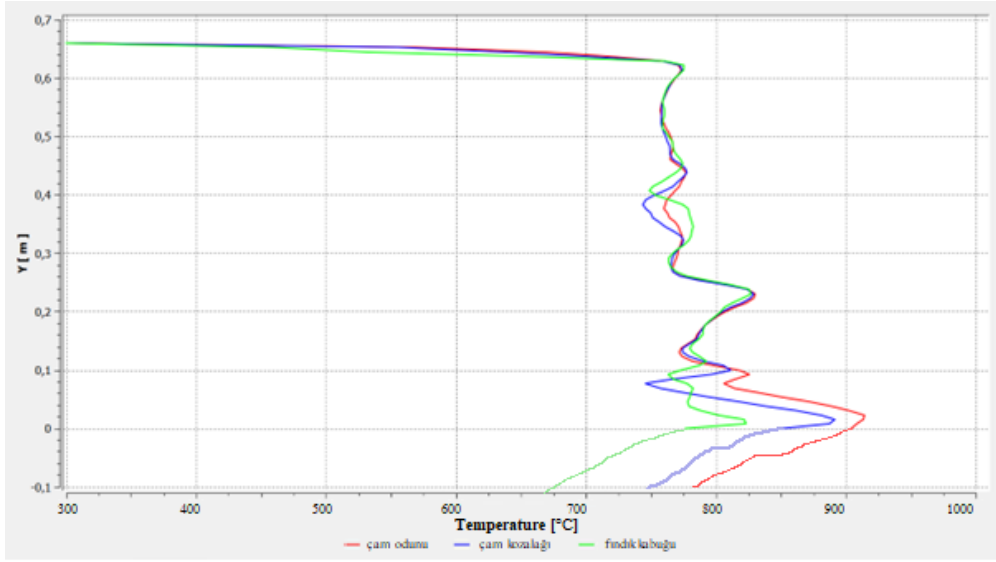


Şekil 6. Hacimsel fraksiyonlar a) H₂ b) CH₄ c) CO
Figure 6. Volumetric fractions a) H₂ b) CH₄ c) CO

3.4. Biyokütle etkisi

3.4. Biomass effect

Kullanılan yakıtın reaktör hacminde ortaya çıkardığı sıcaklık bölgelerinin bilinmesi nihai oluşumların değerlendirilmesi bakımından önemlidir. Çünkü bu oluşum, başka bütün koşullar aynı kalsa bile yakıt türüne ve yakıt besleme anındaki koşullandırılmasına göre değişebilir. Analizde bu durum, merkezi bir bölgede sıcaklık değişimini takip ederek incelendi. Reaktör merkezine yerleştirilmiş aksenal bir çizgi boyunca hesaplanan sıcaklık değerleri Şekil 7'de verildi. Oksidasyon bölgesinin alt kısmı merkez olmak üzere tüm gazlaştırma bölgesi sıcaklıkları, bölgesel akış yoğunluklu maksimum sıcaklık değeri olarak hesaplandı. Buradan, tüm biyokütle türlerinin, gazlaştırma prosesi boyunca reaktörün her noktasında gazlaştırılabileceği anlaşılmaktadır. Bu değerlendirme, literatürde çalışılan benzer akış ve yakıt koşulları için benzer eğilimler gösterir (Maya vd., 2021; Ruiz vd., 2013; Pandey vd., 2021). Ancak üretilen gazın türü hakkında kesin bir kanaat oluşturmak pratikte pek mümkün değildir. Bununla birlikte, özellikle piroliz bölgesinde yüksek sıcaklıklara ulaşılması (<550 °C), işlemin kurutma çalışması (Demirtaş & Danışmaz, 2021) ve mangal kömürü oluşumundan ayrılacağı anlamına gelir. Test edilen üç farklı biyokütle için de bu koşulların yerine getirildiği ve sentez gazı üretimi için sıcaklık koşullarının birbirlerine yakın olacağı anlamı çıkarılabilir. Çam odununun oksidasyon bölgesinde nispeten daha yüksek sıcaklıkta olması, oksijenli yanmadaki tercih edilebilirliğiyle de izah edilebilir. Bu durum için reçine gibi ilave içerikler analizin konusu değildir ve çalışılmaya değer bir konudur.

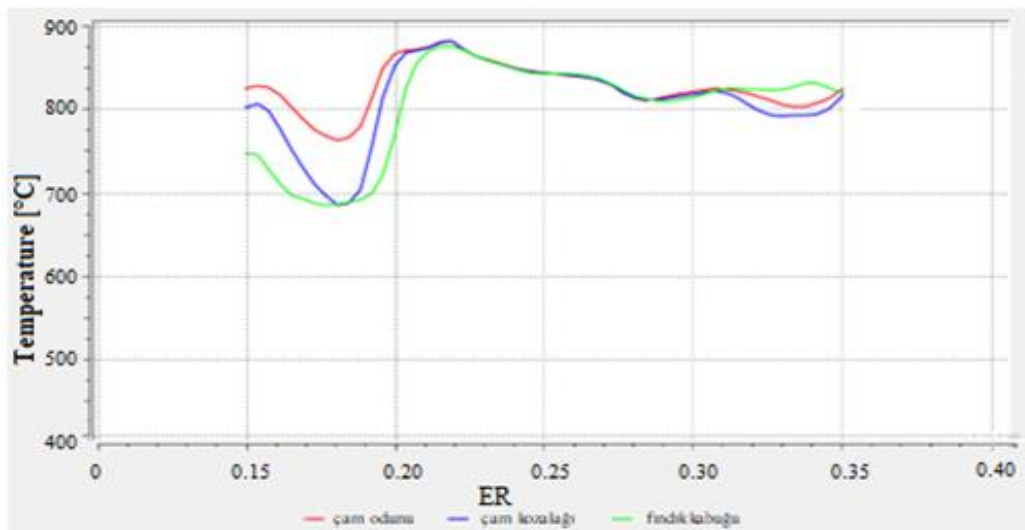


Şekil 7. Reaktör merkezindeki sıcaklık değişimi
Figure 7. Temperature change at the reactor center

Reaktör içindeki sıcaklık dağılımı ve gaz oluşum bölgelerinin belirlenmesi, üretilen sentez gazın kalitesi hakkında önemli oranda bilgi verir. Bu genellikle yakıt-hava besleme koşullarına bağlıdır ve eşdeğerlik oranıyla (ER) ifade edilir. Eşdeğerlik oranı, gerçek yakıt-hava karışımının stokiyometrik yakıt-hava karışımına oranıdır ve Denklem (5)'de verilmiştir.

$$ER = \frac{(hava/yakıt)_{gerçek}}{(hava/yakıt)_{stokiyometrik}} \quad (5)$$

Çalışılan bu üç farklı biyokütle yakıtının değişen eşdeğerlik oranlarındaki oksidasyon bölgesi sıcaklıkları Şekil 8'de verildi. Eşdeğerlik oranının artırılmasıyla belli bir eşik değerden sonra bu bölgedeki sıcaklık önce düşüş eğilimi gösterir ve sonrasında ise önemli bir değişiklik olmaz. Bu eşik değeri, analizdeki yakıt türlerine göre çok fazla değişiklik göstermedi. Hepsisi için yaklaşık 0,18 değerindedir. Analizde elde edilen bu eğilim Sheth ve Babu tarafından yapılan deneysel çalışma (Sheth & Babu, 2009) sonuçlarıyla uyumludur (İlgili çalışmada Şekil 4). Burada dikkat edilmesi gereken husus, gaz üretiminde sürekliliği sağlayacak ER değerinin doğru olarak belirlenmesidir. Bu değerin belirlenmesinde, uygulamadaki her parametrenin etkili olacağı bilinmelidir.



Şekil 8. Biyokütle türünün oksidasyon bölgesi sıcaklığına etkisi
Figure 8. Effect of biomass type on oxidation zone temperature

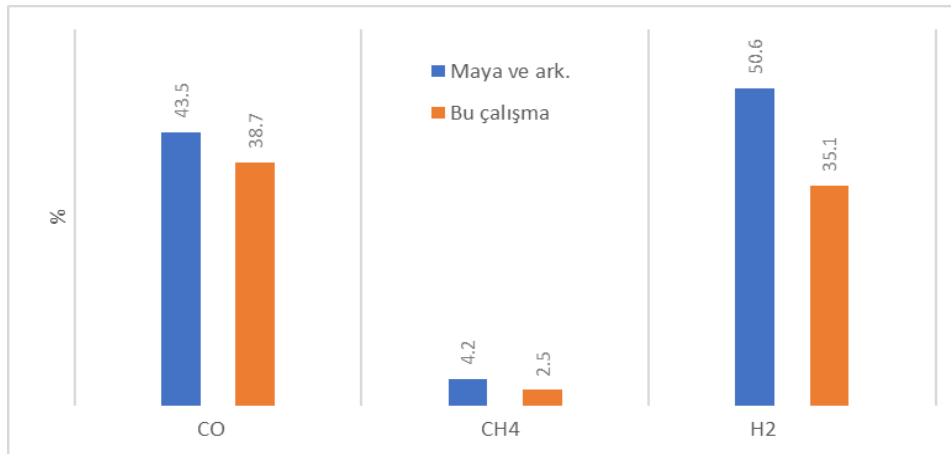
Birbirine yakın elementel ve nihai analiz sonuçlarına sahip olan çam odunu, çam kozalağı ve fındık kabuğuna ait oksidasyon bölgesi sıcaklıklarından uygun ER 'nin bu çalışma için 0.20 olduğu sonucu çıkarılabilir. Ve çam kozalağı ve fındık kabuğu gibi atık biyokütleler benzer gazlaştırma performansları gösterir. Her üç besleme yakıtı için sentez gazı içeriği ve yakıtta göre reaktör sıcaklıklı ortamlar elde edilir. Bu, odun dışı orman ürünlerinin atık olarak bırakılması gerektiğini açıklar. Veya çevresel dezavantajlı doğrudan yakma yerine gazlaştırma proseslerinde uygun yakıt olarak kullanılabilceği anlamına gelir. Yakıt içeriği veya boyutsal değişim söz konusu olduğunda aynı sonuca ulaşıp ulaşılamayacağı ayrı bir çalışma konusudur. Ancak ısı değeri farklı olsa bile yakılabilir sentez gazı üretilebileceği açıktır.

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Gazlaştırma prosesi; girdi, çıktı ve sistemsel tasarımlar yönüyle oldukça kapsamlı bir çalışma alanıdır. Yakıt olarak atık biyokütle kullanımı bu alanı kısmen daraltmaktadır. Biyokütle gazlaştırması, içerik ve uygulama açısından kömür gazlaştırmasından ayrılır. Ancak bu, biyokütle için sabit bir proses ve uygulamanın varlığını göstermez. Biyokütle türü, besleme havası koşullandırması, gazlaştırıcının tür ve boyutları gibi pek çok etken uygulama sonuçlarını etkiler. Alttan akışlı ve küçük boyutlarda (10 kg/h'den az tüketim) gazlaştırıcılar için literatürde farklı nümerik modelleme ve çözüm metotları sunulmuştur. Yapılan çoğu karşılaştırma üretilen gazın kütsel veya hacimsel oranının verilmesi şeklindedir. Bu çalışmada elde edilen gaz içeriğinin, gazlaştırma prosesine uygun çıktılar verdiği önceki bölümde tartışıldı. Bu bölümde; üretilen başlıca yanıcı gazlar olan CO , H_2 ve CH_4 için sentez gazı hacimsel içerik oranı, Maya ve arkadaşları (Maya vd., 2021) tarafından yapılan koşuturma sonuçlarıyla karşılaştırılır (Şekil 9). Maksimum hacimsel oran kriterinin hesaba katıldığı bu değerlendirmeye göre, üretilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görüldü. Uygulama koşullarına göre farklılık göstereceği açık olan bu sonuçların aynı düzenek için yapılan başka koşuturma ve testler için bile değişebileceği not edilmelidir. Ancak, sentez gazının temel içeriği ve hacimsel oran eğilimi aynı olması beklenir. Bu durum tüm koşuturmalar için sağlanmıştır. Biyokütle nem içeriği, besleme havası koşullandırması (doğrudan oksijenle besleme) ve gaz filtreleme işlemleri ayrıca çalışılmaya ihtiyaç duyan konular arasındadır. Bununla birlikte, sentez gazı üretimi için belirlenen biyokütlenin teknik, ekonomik ve çevresel değerlendirilmesinin AlNouss'un çalışmasında (AlNouss vd., 2020) tartışıldığı gibi her biyokütle ürünü için yapılması önerilir.

Orman dışı odun ürünlerinin termo-kimyasal özelliklerinin çoğunlukla birbirine yakın olduğu söylenebilir. Ancak karşılaştırma yapılan çalışmadaki biyokütlenin ne olduğu açıkça belirtilmemiştir. Bu durumda, içerik tanımları bir miktar farklılık gösterir. Elde edilen sonuçların tam bir doğrulukla elde edilmesi beklenmez. Örneğin, bu çalışma için elde edilen %35 oranındaki H_2 oluşumu, verilen çalışmada gaz karışımının yaklaşık yarısını oluşturmaktadır. Çünkü, tüm değişkenlerin ve geometrinin birebir aynı olması ve sisteme tanımlanması mümkün ve anlamlı değildir. CO oluşumundaki yakın değerlerin çoğu biyokütle için benzer koşullarda sağlanabileceği düşünülür. Burada, içeriğin ve oransal dağılımın birbiri içinde tutarlı olması beklenir. Buradan, biyokütle türleri özelinde daha fazla deneysel ve nümerik çalışma yapılması gerektiği sonucuna varılabilir. Bu çalışmanın literatürdeki bu eksiklikleri karşılamaya yönelik olması bakımından da değerli olduğu söylenebilir.



Şekil 9. Uçucu gaz validasyonu
Figure 9. Volatile gas validation

Gazlaştırma uygulamalarında üretilen gaz karışımı genellikle doğrudan yakma sistemlerine gönderilir. Gazlaştırma sisteminde, gaz karışımının içeriğini belirleyen ölçüm ve test düzeneklerinin bulunması beklenmez. Bu nedenle, karışım içerisindeki yanıcı gazların belirlenmesi için sistemden çekilen gazın analizörlere taşınması gerekir. Bu durum, karışım gazının içerik ölçümlerini (gazların moleküler yapısı gereği) önemli ölçüde etkileyebilir. Örneğin, hidrojen gazının moleküler ağırlığının çok küçük olması numune torbalarıyla yapılan ölçümlerdeki oranını tartışmalı hale getirir. Bu yanılmaların üstesinden gelebilmek için karışım gazının doğrudan yanma performansının değerlendirilmesi başka bir yöntem olarak kullanılabilir.

Alternatif enerji üretimi yöntemlerinin geliştirilmesine önemli bir katkı da aşağı akışlı gazlaştırıcıda biyokütle gazlaştırılmasıyla sağlanmaktadır. Gazlaştırma yöntemi, eski bir metot olmasına rağmen belirli uygulamalarda kullanılmak üzere kontrollü sentez gazı üretimini kapsayan çalışmalar güncelliğini korumaktadır. Özellikle odun dışı orman ürünlerinin alternatif kullanımına hizmet eden ve elektrik üretimini de kapsayan içten yanmalı motorlar için ekonomik ve alternatif gaz üretimi popüler çalışma konuları arasındadır. Bu çalışmada, doğada çoğunlukla âtil halde bulunan veya çevreci olmayan yöntemlerle değerlendirilen çam kozalağı ve fındık kabuğu gibi iki biyokütle gazlaştırma performansı incelendi. Analiz ve hesaplamalarda karşılaştırma yakıtı olarak ayrıca çam odunu analize dahil edildi. Elde edilen sonuçlar, yakıtların kendi aralarında ve literatürde çalışılan başka biyokütle türleri için uyumlu çıktılar ürettiğini gösterdi. 900 °C'nin üzerinde reaktör sıcaklıklarına ulaşılarak yanma için uygun nitelikte sentez gazı üretimi simüle edildi. Yanıcı gazın içeriğindeki CO, CH₄ ve H₂ yanıcılarının reaktör içerisindeki oluşma dağılımı ve hacimsel içeriğe etkisi gösterildi. Gazlaştırma sürecinde etkili koşullandırma parametresi olan ER için bu çalışma özelinde en uygun değerin 0.20 olduğu bulundu. Bu çalışma ayrıca, âtil pek çok başka biyokütle belli gazlaştırma yöntemleriyle deneysel proseslere başlanmadan önce nümerik olarak analiz edilebileceğini gösterir. Çalışılan yakıtlar ve geometri açısından özgünlük içerir. Hava beslemesinin tek yerine 4 farklı kanaldan yapılması rol model olması açısından dikkate değerdir. Bireysel üretim ve kullanım için standart gazlaştırıcılar geliştirmek üzere farklı biyo atıkların gazlaştırma çalışmaları yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir. Düşük kalorili kömürlerin de bu yöntemle değerlendirilmesi anlamlıdır. Çalışma, tüm bu geliştirme süreçlerine katkı sunmaktadır.

Yazar katkısı

Author contribution

Çalışmanın, araştırma, metodoloji, analiz ve hesaplamaları gibi işlemlerin tamamı tek yazar tarafından yapılmıştır.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu çalışmada, “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederim.

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

Ahrenfeldt, J., Thomsen, T. P., Henriksen, U., & Clausen, L. R. (2013). Biomass gasification cogeneration – a review of state of the art technology and near future perspectives. *Applied Thermal Engineering*, 50, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.12.040>, 1407-1417.

AlNouss, A., McKay, G., & Al-Ansari, T. (2020). A comparison of steam and oxygen fed biomass gasification through a techno-economic-environmental study. *Energy Conversion and Management*, 208, 112612.

- Asadullah, M. (2014). Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: a comparative critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.132>, 118-132.
- Basu, P. (2010). Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. USA: Elsevier, Academic press.
- Basu, P. (2018). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory. Canada: Elsevier, Academic Press.
- Blasi, C. D., & Branca, C. (2013). Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry. *Fuel*, 104, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.014>, 847-860.
- Brebua, M., Ucar, S., Vasile, C., & Yanik, J. (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel*, 89(8), 1911-1918.
- Bridgwater, A., Toft, A., & Brammer, J. (2002). A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(01\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(01)00010-7), 181-246.
- Cai, J., Wang, S., & Cao Kuang. (2017). Experimental and numerical investigations on gasification of biomass briquette in a sectional heating gasifier. *Energy Procedia*, 105, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.428>, 1234-1241.
- Danışmaz, M. (2017). *Synthesis gas production with gasification technique and use in gas burning systems*. [Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Demirbas, A. (2000). Biomass resources for energy and chemical industry. *Energy Edu Sci Technology*, 5, 21-45.
- Demirtaş, C., & Danışmaz, M. (2016). Gazifikasyon yöntemiyle sentez gazı üretimi ve gaz yakma sistemlerinde kullanımı. *International Journal of Nuclear and Radiation Science and Technology*, 1(2), 14-19.
- Demirtaş, C., & Danışmaz, M. (2021). Experimental investigation of the relationship between the core temperature of hazelnuts and ambient conditions in the drying process. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering*, 7-1, <https://doi.org/10.22399/ijcesen.905196>, 29-34.
- de Vries, W., de Jong, A., Kros, J., & Spijker, J. (2021). The use of soil nutrient balances in deriving forest biomass harvesting guidelines specific to region, tree species and soil type in the Netherlands. *Forest Ecology and Management*, 479, 118591.
- Gao, X., Xu, F., Bao, F., Tu, C., Zhang, Y., Wang, Y., & Li, B. (2019). Simulation and optimization of rice husk gasification using intrinsic reaction rate based CFD model. *Renewable Energy*, 139, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.108>, 611-620.
- Inc, A. (2013). *ANSYS Fluent Theory Guide*. ANSYS inc. (US).
- Hosseini M., Dincer I., & Rosen M. A. (2012), Steam and air fed biomass gasification: Comparisons based on energy and exergy, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, Issue 21, pp. 16446-16452, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.115>.
- Kumar, U., & Paul, M. C. (2019). CFD modelling of biomass gasification with a volatile break-up approach. *Chemical Engineering Science*, 195, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.038>, 413-422.
- Ma, Z., Zhang, Y., Zhang, Q., Qu, Y., Zhou, J., & Qin, H. (2012). Design and experimental investigation of a 190 kWe biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach. *Energy*, 46, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.008>, 140-147.
- Maya, D. M., Lora, E. E., Andrade, R. V., Ratner, A., & Angel, J. D. (2021). Biomass gasification using mixtures of air, saturated steam, and oxygen in a two-stage downdraft gasifier. Assessment using a CFD modeling approach. *Renewable Energy*, 177, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.051>, 1014-1030.
- Monteiro, E., Ismail, T. M., Ramos, A., M. Abd El-Salam, Brito, P., & Rouboa, A. (2017). Assessment of the miscanthus gasification in a semi-industrial gasifier using a CFD model. *Applied Thermal Engineering*, 123, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.05.128>, 448-457.

- Nimlos, M. R., & Crowley, M. F. (2010). *Computational Modeling in Lignocellulosic Biofuel Production*. USA: American Chemical Society, ISBN13: 9780841225718.
- Onay, Ö., & Koçkar, Ö. M. (1998). Fındık kabuklarından hızlı proliz yöntemiyle sentetik sıvı eldesi. *Osmangazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 11(1), 72-81.
- Pandey, B., Prajapati, Y. K., & Sheth, P. N. (2021). CFD Analysis of biomass gasification using downdraft gasifier. *Materials Proceedings*, 44(6), 4107-4111.
- Patel, K. D., Shah, N. K., & Patel, R. N. (2013). CFD Analysis of spatial distribution of various parameters in downdraft gasifier. *Procedia Engineering*, 51, 764-769, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.109>.
- Ruiz, J., Juárez, M., M.P. Morales, Muñoz, P., & Mendivil, M. (2013). Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.021>, 174-183.
- Shayan E., Zare V., & Mirzaee I., Hydrogen production from biomass gasification; a theoretical comparison of using different gasification agents, *Energy Conversion and Management*, vol. 159, 30-41, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.096>.
- Shen, Y., Li, X., Yao, Z., Cui, X., & Wang, C.-H. (2019). CO₂ gasification of woody biomass: Experimental study from a lab-scale reactor to a small-scale autothermal gasifier. *Energy*, 170, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.176>, 497-506.
- Sheth, P. N., & Babu, B. (2009). Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier. *Bioresource Technology*, 100, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.024>, 3127-3133.
- Sibiya N.T., Oboirien B., Lanzini A., Gandiglio M., Ferrero D., Papurello D. & Bada S.O. (2021), Effect of different pre-treatment methods on gasification properties of grass biomass, *Renewable Energy*, vol. 170, pp. 875-883, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.147>.
- Simone, M., Nicoletta, C., & Tognotti, L. (2013). Numerical and experimental investigation of downdraft gasification of woody residues. *Bioresource Technology*, 133, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.056>, 92-101.
- Stančín H., Šafář M., Růžičková J., Mikulčić H., Raclavská H., Wang X., & Duić, N. (2021), Co-pyrolysis and synergistic effect analysis of biomass sawdust and polystyrene mixtures for production of high-quality bio-oils, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 145, pp 1-11, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.023>.
- Türkoğlu, T. T., & Gököğlu, C. (2017). Kızılçam Ormanları Hasat Artıklarından Yapılan Odun Peletinin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(1), 58-63.
- Zhang, W. (2010), Automotive fuels from biomass via gasification, *Fuel Processing Technology*, vol. 91, Issue 8, 866-876, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.010>.
- Zheng Y. & Qiu F. (2020), Bioenergy in the Canadian Prairies: Assessment of accessible biomass from agricultural crop residues and identification of potential biorefinery sites, *Biomass and Bioenergy*, vol. 140, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105669>.

Metakarpal eklem içi baş kırıklarında kilitli plak, iki çapraz K-teli ve iki yöntemin kombine şeklinde uygulanmasının sonlu elemanlar yöntemi ile incelenmesi

Finite element analysis of locked plate, two crossed K-wires, and combined application of both methods in intra-articular metacarpal head fractures

Fatih ALİBEYOĞLU*^{1,2} , Hüseyin MEBDİ³ , Ertuğrul ALLAHVERDİ⁴ 

¹Aalborg University, Department of Materials and Production, 9220, Aalborg, Denmark

²Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 36000, Kars

³Çankırı İl Sağlık Müdürlüğü, 18200, Çankırı Merkez/Çankırı

⁴Kafkas Üniversitesi, Tıp Fakültesi Ortopedi ve Travmatoloji A.B.D. 36000, Kars

• Geliş tarihi / Received: 27.02.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 20.08.2024

Öz

Kırıklar, özellikle elde meydana geldiğinde, günlük yaşamın kalitesini önemli ölçüde etkileyen travmalardan biridir. Metakarpal kırıklar, en yaygın el kırıkları arasında yer alır ve bunların etkin bir şekilde tedavi edilmesiyle elin normal işlevinin geri kazanılması açısından kritik öneme sahiptir. Bu çalışma, metakarpal eklem içi baş kırıklarının tedavisinde kullanılan kilitli plak, Kirschner teli ve bu iki yöntemin kombinasyonunun sonlu elemanlar yöntemi ile analiz edilmesini hedeflemektedir. Bu çalışmada el travması geçiren bir bireyin bilgisayarlı tomografi verileri kullanılarak üç boyutlu bir metakarpal kemik modeli ve kırık hattı oluşturulmuştur. Üç farklı tedavi için oluşturulmuş modellerin sonlu elemanlar esaslı analizi yapılmıştır ve analizlerinden elde edilen eşdeğer gerilme sonuçları değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular kilitli plak ve iki çapraz Kirschner teli kombinasyonunun diğer iki metoda kıyasla daha düşük gerilme değeri verdiğini göstermektedir. Bu sonuç, kombinasyon yönteminin kilitli plakaya göre nispeten daha stabil bir yapı sağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, yalnızca Kirschner teli kullanılan yöntemin ise incelenen üç metod içinde en yüksek gerilme değerine sahip olduğu tespit edilmiş, bu da onun en az stabil yöntem olduğunu göstermektedir. Bu bulgular neticesinde, metakarpal eklem içi baş kırıklarının tedavisinde kilitli plak ve iki çapraz Kirschner teli kombinasyonunun kullanılmasının daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kirschner teli, Kilitli plak, Metakarpal kırıkları, Sonlu elemanlar analizi

Abstract

Fractures, especially when they occur in hand, are one of the traumas that significantly affect the quality of daily life. Metacarpal fractures are among the most common types of hand fractures, and it is essential to treat them effectively to restore normal hand function. This study uses the finite element method to analyze the effectiveness of locked plates, Kirschner wires, and a combination of both in treating intra-articular metacarpal head fractures. Using computed tomography data from an individual who suffered hand trauma, a three-dimensional metacarpal bone model and fracture line were created. Finite element-based analyses were conducted for models created for three different treatments, and the equivalent stress results obtained from the analyses were evaluated. The findings indicate that combining a locking plate and two crossed Kirschner wires produces lower stress values than the other two methods. This result demonstrates that the combined method provides relatively greater stability than the locking plate alone. Additionally, the method using only the Kirschner wire was found to have the highest stress values among the three methods examined, indicating it is the least stable method. Consequently, it has been concluded that the combination of a locking plate and two crossed Kirschner wires is more effective for the treatment of intra-articular metacarpal head fractures.

Keywords: Kirschner wire, Locked plate, Metacarpal fracture, Finite element analysis

*Fatih Alibeyoğlu; fatiha@mp.aau.dk

1. Giriş

1. Introduction

İnsanoğlu, günlük yaşam aktivitelerini sürdürebilmek için ellerini aktif olarak kullanmaya ihtiyaç duymaktadır (Kat, 2018). El kırıkları, ellerin fiziksel ortam ile sürekli teması nedeniyle, özellikle 10 ile 29 yaş arası aktif çalışan bireylerde sıkça görülmektedir (Özcan, 2019). El kırıkları tüm vücut kırıklarının %10'unu, metakarpal kırıklar ise bu kırıkların %36-42'sini oluşturmaktadır (Zhang vd., 2022).

Metakarpal kırıklarının tedavisindeki temel amaç el fonksiyonunun ideale yakın bir seviyeye getirilmesidir (Giddins, 2015). Çoğu metakarpal kırık konservatif yöntemlerle tedavi edilebilirken, parçalı ve stabil olmayan kırıklar cerrahi müdahale gerektirebilir (van Busse et al., 2019; Chiu et al., 2022). Metakarpal kırıklar, kırık hattının morfolojisine bağlı olarak Kischner teli (K-teli), kemik içi teller, lag vidaları veya kilitli plaklar (KP) ile cerrahi olarak tedavi edilebilir (Kollitz vd., 2014). Metakarpal kırık tedavisinin temel amacı, erken hareketi mümkün kılacak şekilde bir stabilite sağlamaktır (Lambi vd., 2023). Stabilite, metakarpal kırık tedavisinde kritik öneme sahiptir. Özellikle eklem içi kırıkların tedavisi zor olup, stabilite sağlanamadığı uzun vadeli işlev kaybı ve geç artrit gibi komplikasyonlar ortaya çıkabilir (Diaz-Garcia & Waljee, 2013). Kırıkların stabil bir şekilde sabitlenmesi, komplikasyon riskini önemli ölçüde azaltır ve iyileşme sürecini hızlandırır. Yetersiz stabilite, kemik yenilenmesi için gerekli biyolojik süreçleri engelleyerek iyileşmenin sağlanmamasına veya kaynamama durumuna neden olabilir (Hu vd., 2023). Literatürde kemik kaynaması ile ilgili sorunların %30 ile %40 arasında olduğu belirtilmiştir (Lee vd., 2017). Bu nedenle cerrahi tekniklerin ve sabitleme yöntemlerinin dikkatli seçilmesi ve uygulanması, tedavi başarısının anahtarıdır (Lambi vd., 2023). Metakarpal kırıklarının farklı tedavi yöntemlerini kıyaslayarak biyomekaniklerinin anlaşılması, hastanın sonuçlarını optimize etmek için oldukça önemlidir (Wang et al., 2019).

Sonlu elemanlar analizi (SEA), çeşitli tedavi yöntemlerinin kemik-implant yapılarında oluşturduğu mekanik etkiler ve iyileşme sürecine olan etkileri incelemekte kullanılır (Asl vd., 2015). Detaylı analiz imkânı sunan SEA, tekrarlanabilirlik, maliyet etkinliği ve etik avantajlar sayesinde deneysel yöntemlere üstünlük sağlamaktadır (Schileo vd., 2007). Gerçek hayattaki kuvvetleri simüle ederek ve kemiklerin ve implantın mekanik davranışını değerlendirerek, kırık stabilitesi, tedavi sonuçları ve implant performansı hakkında bilgi sağlar. Bu bilgiler, klinisyenlere tedavi metodunu optimize etme konusunda rehberlik edebilir.

Metakarpal kırıkları sıklıkla karşılaşılan kırık tipi olmasına rağmen, literatürde metakarpal kırıklar üzerine yapılan sonlu elemanlar çalışmaları oldukça kısıtlıdır. Hayashi ve arkadaşları K-telinin farklı açılarda ve kalınlıklarda falanks kırık stabilitesi üzerine etkisini incelemiştir (Hayashi vd., 2023). Zhang ve arkadaşları metakarpal şaft kırıklarının sabitlenmesi için optimal vida sayısını araştırmışlardır (Zhang vd., 2022). Hutchison ve arkadaşları 3 farklı intramedüller K-tel fiksasyonu metodunun şaft kırıklarının stabilizasyonuna olan etkisini incelemiştir (Hutchison vd., 2022). Meng ve arkadaşları Bennett kırığının tedavisi için mini eksternal fiksasyonu ve perkütan K-tel fiksasyonunu karşılaştırmıştır (Meng vd., 2013).

Bu çalışmada, metakarpal kırıklarında sıklıkla kullanılan KP ve K-teli yöntemlerinin ve bu iki yöntemin kombinasyonunun, 2. metakarpal eklem içi baş kırıkları üzerindeki etkilerinin sonlu elemanlar esaslı analizi yapılmıştır. Eklem içi baş kırıkları, karmaşık yapıları ve tedavi zorlukları nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Literatürde metakarpal kırıkların sonlu elemanlar analizi ile incelenmesi konusunda sınırlı çalışma bulunmakta olup, bu çalışmanın amacı, farklı tespit yöntemlerinin karşılaştırmalı analizini yaparak en uygun tedavi stratejilerini belirlemektir. Bu analizler, klinisyenlere kırık stabilitesi, tedavi sonuçları ve implant performansı hakkında değerli bilgiler sağlayarak tedavi yöntemlerinin optimize edilmesine rehberlik edebilir.

2. Materyal ve yöntem

2. Material and method

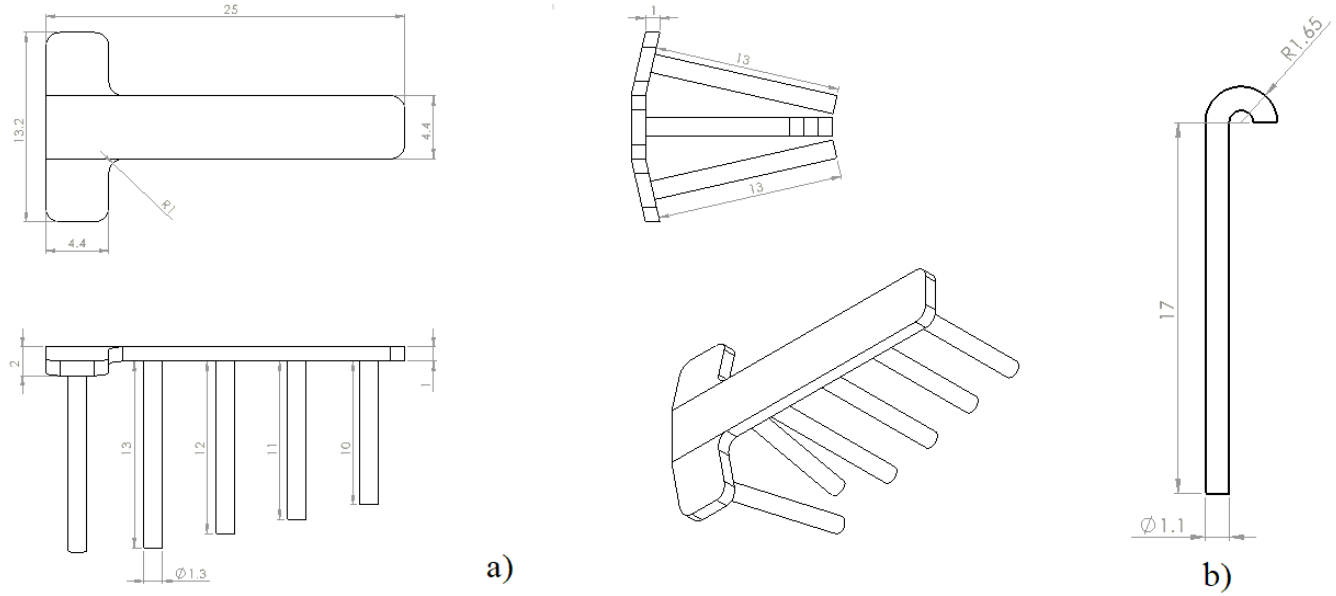
2.1. Hastaya ait görüntülerin elde edilmesi, kemiğin ve implantların 3B modellenmesi:

2.1. Acquiring images of the patient, 3D modelling of bone and implants

Bu çalışmada kullanılan bilgisayarlı tomografi (BT) verisi, Kafkas Üniversitesi Sağlık Araştırma ve Uygulama Merkezi Ortopedi ve Travmatoloji Anabilim Dalı kliniğine düşme şikâyeti ile başvuran 35 yaşındaki bir erkek hastadan alınmıştır. Kafkas Üniversitesi Tıp Fakültesi'nin, 24.02.2023 tarihli, 80576354-050-99/255 sayılı ve 209 kayıt numaralı etik kurulunun onayı alınarak, hastaya ait görüntüler kullanılmıştır. Metakarpal kemik 0.5

mm'lik kesit aralıklarında çekilmiş DICOM (Digital Imaging and Communications in Medicine) formatındaki BT verilerinden, MIMICS (Materialise's Interactive Medical Image Control System) yazılımı aracılığıyla tek katman şeklinde 3B olarak modellenmiştir (Meng vd., 2013). SEA aşamasında istenmeyen gerilmelerin ortaya çıkmasını engellemek için yüzey kalitesi iyileştirilmiştir.

Metakarpal kırık tedavisinde kullanılan K-telleri ile KP ve vidaları (17124034/8H/0009/1.7) United Grup tarafından temin edilmiştir. K-telleri %100 çelikten, plak ve vidalar ise %100 titanyumdan üretilmiştir. Malzeme özellikleri, firma tarafından sağlanan verilere dayanmaktadır. K-teli, plak ve vidaların tasarımı SolidWorks yazılımı (v2019) ile 3B olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Vida yüzeylerindeki girintiler, noktasal gerilmelerden kaçınmak amacıyla düz silindirik yüzey şeklinde modellendi (Inzana vd., 2016).



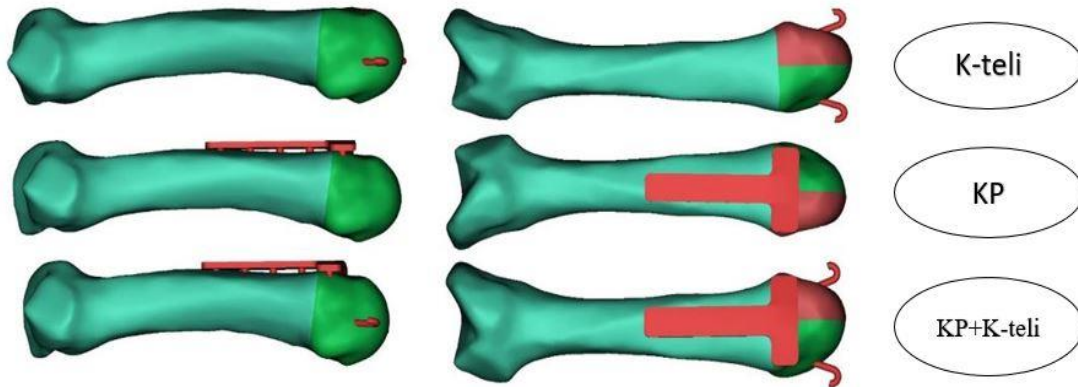
Şekil 1. Teknik resimler. (a) KP'nin ve (b) K-teli'nin teknik resmi.

Figure 1. Technical drawings. (a) Technical drawing of LP and (b) K-wire.

2.2. Sonlu elemanlar modelinin oluşturulması

2.2. Finite element modelling

Bu çalışmada kullanılan metakarpal kemiğin distal ucunda, eklem içine denk gelecek şekilde 0.1 mm'lik ara açıklığı olan iki parçalı bir kırık hattı oluşturulmuştur. Her üç tedavi yöntemini (KP, K-teli ve bu ikisinin kombinasyonu) temsil edecek şekilde, kemiğe montaj yapıldı. Montaj yerlerine gelen kemik dokusu çıkarılarak, kemikte vida ve K-teli için boşluklar oluşturuldu. Vida ve K-telleri, bikortial olacak şekilde monte edildi.



Şekil 2. Üç farklı tedavi yönteminin gösterimi

Figure 2. Representation of three different treatment methods

İmplant yerleştirilmiş elemanların analizini yapabilmek için gerekli olan meshleme işlemi 3-MATIC yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Mesh tipi tetrahedron eleman seçilmiştir ve tüm analizlerde mesh kalitesi birimi olan skewness değeri 0.25'in altındadır. SEA'ya başlamadan önce aşağıda belirtilen bazı varsayımlar (Zhang vd., 2022) yapılmıştır:

1. İkinci metakarpalda olası bir eklem içi baş kırığı olduğu kabul edilmiş ve kırık parçaları, anatomik yapıya uygun olarak sürtünmesiz redükte edilmiştir.
2. KP bir bütün olarak tasarlanmış ve K-teli sıkı (*bonded*) bir şekilde monte edilmiştir. Kemik yüzeyleri arasındaki kontakt durumu yüzeyleri ayrılmaz temas (*no separation*) edecek şekilde ayarlanmıştır (Zhang vd., 2022).
3. Sabitleme yöntemlerinde kullanılan malzemelerin herhangi bir kırılma veya gevşeme yaşamayacağı varsayılmıştır.
4. Kuvvet uygulanan yüzey, kemiğin uç noktası olarak seçilmiş ve sabitleme noktası, kemiğin taban kısmı olarak belirlenmiştir.
5. KP, K-teli ve kemik dokusu, elastik ve izotropik malzemeler olarak kabul edilmiştir (Lewis vd., 2021).

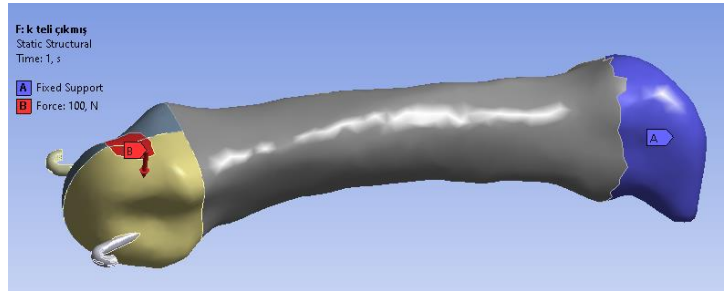
Zhang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada metakarpal kemiklerden her birinin taşıyabileceği doğrusal yüklemenin en fazla 100 N olduğunu belirtmişlerdir (Zhang vd., 2022). K-telinin çapı 1.1 mm bir değer olarak belirlenmiştir (Hutchison vd., 2022) ve malzeme özellikleri de Tablo 1'de belirtilmiştir.

Tablo 1. Kemik, K-teli ve KP için malzeme özellikleri

Table 1. Material properties for bone, K-wire and LP

Malzeme adı	Young modülü (GPa)	Poisson oranı
Kemik	10	0.3
K-teli	110	0.33
Plak & vidalar	100	0.32

ANSYS/Workbench (v18.2) analiz sayfasında her üç tedavi yöntemi için de aynı sınır şartları uygulanmıştır. Kemik proksimal ucundan Şekil 3'te gösterildiği gibi sabitlenmiş ve baş kısmına '-y' yönünde 100N uygulanmıştır. Böylece her tedavi metodu için analiz yapılarak gerilme değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3. Sınır şartları

Figure 3. Boundary conditions

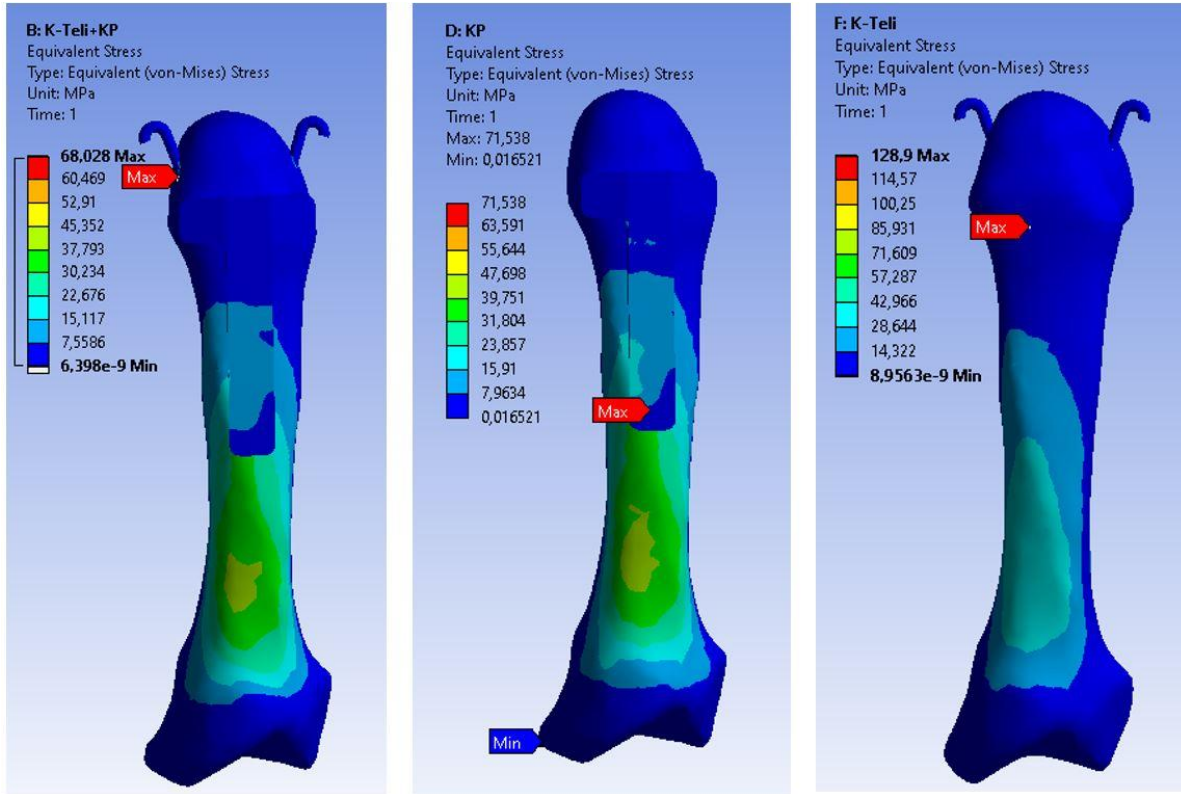
3. Bulgular ve tartışma

3. Results and discussions

Bu bölümde, metakarpal eklem içi baş kırıklarının cerrahi tedavi yöntemlerinden KP, K-teli ve KP ve K-telinin birlikte kullanılmasının SEA yöntemiyle karşılaştırılmalı analizi yapılmış ve sonuçlara yer verilmiştir.

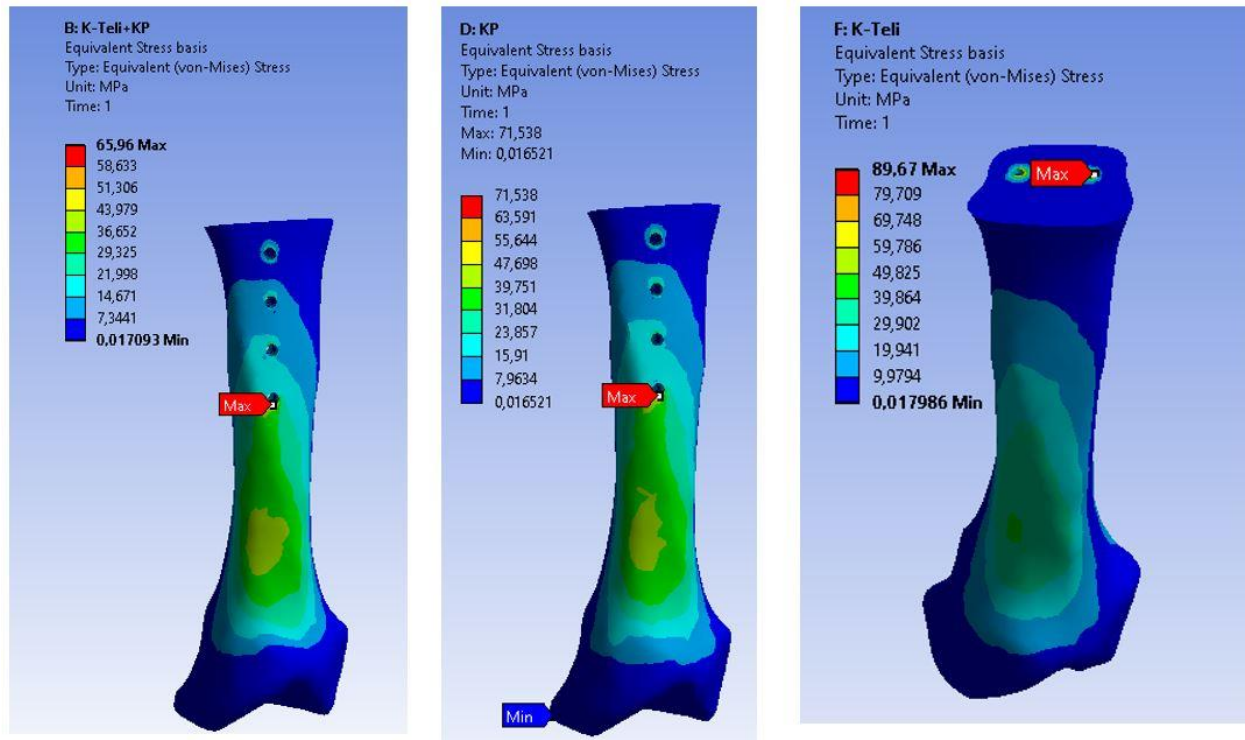
Maksimum eşdeğer gerilme sonuçları Şekil 4'te gösterilmiştir. En yüksek maksimum gerilme değeri, iki çapraz K-telinin kullanıldığı metotta (128.9 MPa) ortaya çıkmıştır. Plak ve K-telinin birlikte kullanıldığı tedavi yöntemi, diğer metotlara kıyasla en düşük gerilme değerine (68.028 MPa) sahiptir. Sadece kilitli plak kullanılan tedavi yönteminde ise gerilme değeri 71.538 MPa olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5'te metakarpal kemiğin gövde kısımlarında meydana gelen gerilme değerleri gösterilmiştir. KP kullanılan her iki modelde de maksimum gerilme değerleri, kemiğin proksimal kısmındaki vida deliğinde ortaya çıkmıştır.



Şekil 4. Eşdeğer gerilme değerleri

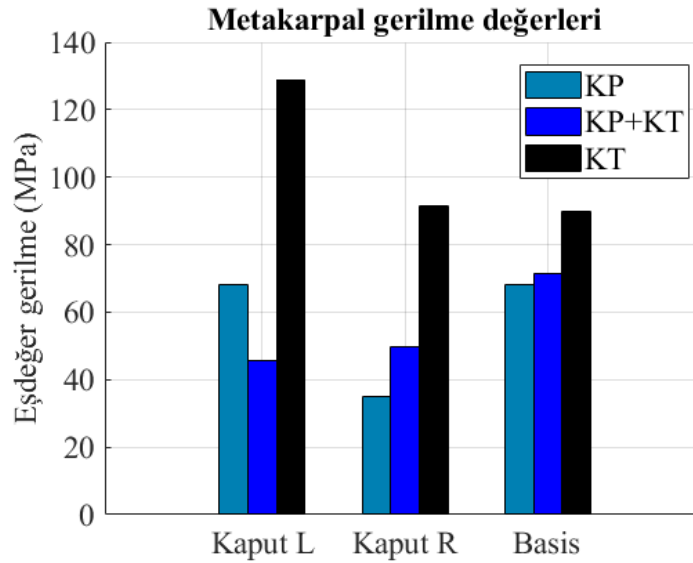
Figure 4. von Mises equivalent stress values



Şekil 5. Kemik basis eşdeğer gerilme değerleri

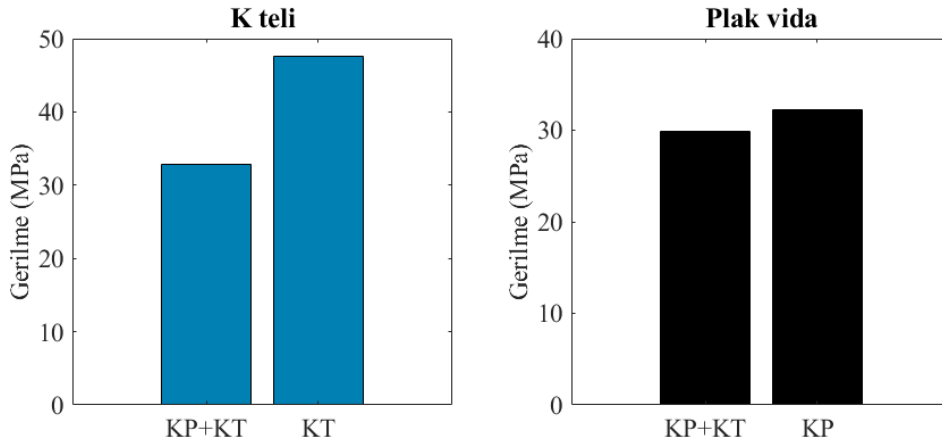
Figure 5. von Mises equivalent stress values of bone basis

Kemiğin sağ ve sol baş (kaput) kısımlarında ve gövdesinde meydana gelen gerilme değerlerinin dağılımı **Şekil 6**'da grafiksel olarak sunulmuştur. Tüm kemiklerde en yüksek gerilme değerleri K-telinin kullanıldığı metotta ortaya çıkmıştır.



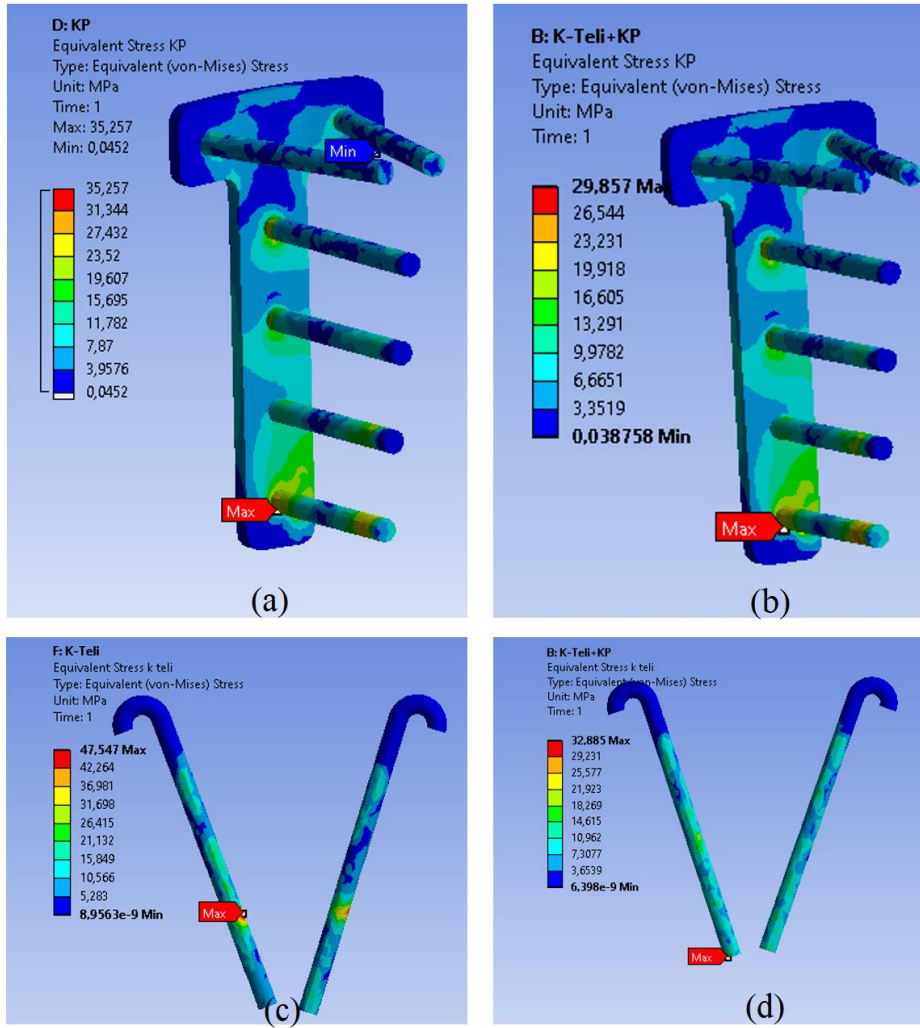
Şekil 6. Tüm kemiklerde oluşan eşdeğer gerilme değerleri
Figure 6. Equivalent stress values in all bones

Üç tedavi yönteminde de implantlarda ortaya çıkan gerilmeler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İmplantlardaki gerilme değerleri KP+KT'nin birlikte kullanıldığı uygulamada nispeten bu implantların tek kullanıldığı metotlardan düşük çıkmıştır.



Şekil 7. İmplantlarda oluşan eş değer gerilme değerleri
Figure 7. Equivalent stress values in implants

Her iki plak vida modelinde maksimum gerilme değerlerinin proksimal taraftaki vidanın kemiğe girdiği kısımda oluştuğu görülmektedir. Kaputlara geçen kısımlardaki gerilme nispeten gövdede kalan bölgelerdekine göre düşük çıkmıştır. K-tellerine bakıldığında iki modelde de düzgün bir dağılım söz konusudur. K-teli ve kilitli plağın birlikte kullanıldığı modelde maksimum gerilme K-telinin ucunda çıkmışken, sadece K-telinin olduğu tedavide ise K-telinin metakarpal kaputtan çıkıp baş kısmına girdiği noktada oluştuğu görülmüştür.



Şekil 8. İmplantlarda oluşan gerilme değerleri. (a) Plak (KP) (b) Plak (KP-KT). (c) K-Teli (KT) (d) Plak (KP-KT).

Figure 8. Stress values of implants. (a) Plate (LP) b) Plate (LP-KW). (c) K Wire (KW) (d) Plate (LP-KW).

4. Sonuçlar

4. Conclusions

El kırıkları, günlük yaşamda sıklıkla karşılaşılan travmatik durumlardan biridir ve genellikle çeşitli cerrahi müdahaleler gerektirir. Metakarpal kırıkları, elin hareket kabiliyeti açısından büyük öneme sahiptir ancak bu tür kırıklar için henüz evrensel olarak kabul görmüş bir tedavi yöntemi bulunmamaktadır (Gocke, 2023). Mevcut tedavi yöntemlerinden KP ve K-teli, çeşitli cerrahi tedavi seçenekleri arasında önemli bir yere sahiptir (Chung & Spilson, 2001). Bu iki yöntemin kombine kullanımının, kırığın stabilitesini artırabileceği ve sekonder yer değişimini önleyerek klinik sonuçları iyileştirebileceği öne sürülmüştür (Zhu vd., 2017). Özellikle eklem içi kırıklar gibi zorlu kırıkların tedavisinde, stabilite ve optimal sonuçlar elde etmek için doğru tedavi yönteminin belirlenmesi oldukça önemlidir aksi takdirde ciddi komplikasyonlar ortaya çıkabilir (Seaton, 2023) Ancak tedavi yöntemlerin etkinliği ve uygulanabilirliği üzerine yapılan araştırmalar, çoğunlukla deneysel ve sübjektif değerlendirmelere dayanmaktadır. Bu durum, bu tekniklerin somut ve objektif değerlendirmesini zorlaştırabilir. Kemik kırıklarının biyomekanik analizi, deneysel denemelerden elde edilen verilerle karşılaştırıldığında, SEA ile daha doğru ve detaylı bilgilere ulaşılabilmektedir (Kalayarsan vd., 2013). Bu amaçla SEA, metakarpal kemiklerin gerilme dağılımını ve kırılma davranışını doğru bir şekilde tahmin edebilir ve metakarpal kırıklar için en uygun tedavi stratejileri ve fiksasyon yöntemleri hakkında değerli bilgiler sağlayabilir. Bu çalışmada, metakarpal kırıklarının cerrahi tedavisinde yaygın olarak kullanılan K-teli KP ve bu iki yöntemin birlikte kullanıldığı yöntem SEA ile biyomekanik açıdan karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir.

Literatürde metakarpal kırıkları üzerine yapılan sonlu elemanlar çalışmaları oldukça sınırlıdır. Hutchison ve arkadaşları, K-tellerinin 100N'luk bir kuvvet altında sonlu elemanlar analizini yapmışlardır. Bu çalışmada, tek bir K-teli yerine iki K-telinin bitişik olarak kullanılmasının iki kat daha fazla rijitlik sağladığını belirtmişlerdir (Hutchison vd., 2022). Bu bulgu ışığında, bu çalışmada da K-telinin ikili kombinasyonunun kullanımına karar verilmiştir.

Wang ve arkadaşları, plak fiksasyonunun K-teli fiksasyonuna kıyasla daha yüksek genel başarı oranına ve daha düşük komplikasyon oranına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, plakların sağladığı daha iyi stabilite sayesinde, elin erken mobilizasyonuna izin vererek fonksiyonel sonuçların iyileşmesine katkıda bulduklarını vurgulamışlardır (Wang vd., 2020). Bu çalışmanın sonuçları da KP'nin K-teline göre daha stabil olduğunu göstermektedir. Özellikle gerilme değerleri açısından KP'de ölçülen değer, K-telinin değerine kıyasla yaklaşık %44 daha düşüktür. Bu fark, KP'nin yüksek stres durumlarında daha az deformasyona uğrayarak daha yüksek stabilite sunduğunu ve dolayısıyla iyileşme sürecinde daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Wang ve arkadaşlarının bulguları, KP'nin K-teline göre daha etkin bir tedavi yöntemi olduğunu güçlü bir şekilde desteklemektedir.

Zhu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, beşinci metakarpal boyun kırıklarının tedavisinde KP ve çapraz K-telleri kombinasyonunun, sadece kilitli plaka kullanımına kıyasla daha iyi klinik sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Zhu vd., 2017). Bu kombinasyonun Michigan El Sonuçları Anketi (MHQ) puanlarını, nihai açma değerlerini ve hareket aralığını önemli ölçüde iyileştirdiği bulunmuştur. Ayrıca, kombine yöntemin stabiliteyi iyileştirdiği ve böylece fonksiyonel sonuçları iyileştirdiği belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca sonlu elemanlar analizinden elde edilen gerilme sonuçları incelenmiş ve kombine yöntemin yalnız kilitli plakaya göre üstünlüğü açıkça görülmüştür. Kombine yöntem daha yüksek stabilite sağladığı görülmüştür. SEA sonuçları, klinik bulguları pekiştirir niteliktedir ve optimal iyileşme ve fonksiyonel iyileşme elde etmek için kilitli plaka ve K-teli kombinasyonunun kullanılmasını desteklemektedir. Bununla birlikte, sadece iki çapraz K-teli kullanımının, sadece KP kullanımına göre daha az stabil olduğu görülmüş ve tedavi açısından bu yöntemin en az stabil olduğu yorumu yapılmıştır.

Üç yöntem kıyaslandığında en düşük gerilme değerleri kombine yöntemde görülmüştür. Bu değerler, sadece plak kullanımıyla yakınlık gösterirken, yalnızca iki çapraz K-teli kullanımına göre belirgin bir şekilde düşüktür. Bu bulgular, yalnızca K-teli kullanımının daha az stabilite sağladığını göstermektedir. Klinik çalışmalar, stabilite açısından kilitli plak ile K-teli arasındaki farkları da doğrulamıştır (Adams vd., 2013). Çalışmamızdan elde edilen sonuçlar ışığında, K-teli yerine plak kullanımının tercih edilmesi önerilmektedir.

Bu çalışmada bazı sınırlamalar bulunmaktadır. İlk olarak SEA yöntemi ile yapılan analizler sadece ikinci metakarpal kemik için yapılmıştır. Ayrıca, kemik dokusu izotropik bir malzeme olarak kabul edilmiştir. Uygulanan kuvvetin yalnızca -y doğrultusunda olduğu varsayılmıştır.

Bu sınırlamalar ışığında, gelecekte yapılacak çalışmalar için bazı önerilerde bulunulabilir. Farklı kalınlıklarda K-teli ve KP örnekleri üzerinde çalışmalar yaparak, çeşitli kırık tipleri ve tedavi yöntemleri arasındaki etkileşimler daha detaylı incelenebilir. Ayrıca sonlu elemanlar yöntemi ile canlı vücutta oluşan burulma ve yorulma karakteristiklerini, metakarpale monte edilmiş plaklar ve teller üzerinde test etmek, gerçekçi koşullar altında bu tedavi yöntemlerinin etkinliğini ölçmek için kullanılabilir. Bu tür çalışmalar, kırık tedavisi konusunda daha etkili ve güvenilir sonuçlar elde edilmesine yardımcı olabilir.

Teşekkür / Katkı belirtme

Acknowledgement

Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında göstermiş oldukları çalışma ve değerli katkılarından dolayı editör olmak üzere tüm hakemlere içten teşekkürlerimi sunarız.

Yazar katkısı

Author contribution

Fatih Alibeyoğlu: Makale yazımı, kavramsallaştırma, araştırma
Hüseyin Mebdi: Modelleme, sonlu elemanlar analizi
Ertuğrul Allahverdi: Veri temini, etik kurul izni

Etik beyanı*Declaration of ethical code*

Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için Kafkas Üniversitesi Tıp Fakültesi Dekanlığınca 24/02/2023 tarih ve 80576354-050-99/255 sayılı etik kurul kararı alınmıştır.

Çıkar çatışması beyanı*Conflicts of interest*

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar*References*

- Adams, J. E., Miller, T., & Rizzo, M. (2013). The Biomechanics of Fixation Techniques for Hand Fractures. *Hand Clinics*, 29(4), 493-500. <https://doi.org/10.1016/j.hcl.2013.08.004>
- Asl, H., Kovacı, H., Aksaran, A., Kaymaz, İ., Çelik, A., & Yildirim, Ö. (2015). Tibia Kırıklarında Kullanılan Kilitli ve Kilitli Plak Fiksasyon Sistemlerinin Sonlu Elemanlar Yöntemiyle İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 18(3), 167-174.
- Chen, K.-J., Wang, J.-P., Yin, C.-Y., Huang, H.-K., Chang, M.-C., & Huang, Y.-C. (2020). Fixation of fifth metacarpal neck fractures: A comparison of medial locking plates with intramedullary K-wires. *Journal of Hand Surgery (European Volume)*, 45(6), 567-573. <https://doi.org/10.1177/1753193419896518>
- Chiu, Y.-C., Hsu, C.-E., Ho, T.-Y., Ting, Y.-N., Tsai, M.-T., & Hsu, J.-T. (2022). Biomechanical study on fixation methods for horizontal oblique metacarpal shaft fractures. *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 17(1), 374. <https://doi.org/10.1186/s13018-022-03267-2>
- Chung, K. C., & Spilson, S. V. (2001). The frequency and epidemiology of hand and forearm fractures in the United States. *The Journal of Hand Surgery*, 26(5), 908-915. <https://doi.org/10.1053/jhsu.2001.26322>
- Diaz-Garcia, R., & Waljee, J. F. (2013). Current Management of Metacarpal Fractures. *Hand Clinics*, 29(4), 507-518. <https://doi.org/10.1016/j.hcl.2013.09.004>
- Giddins, G. E. B. (2015). The non-operative management of hand fractures. *Journal of Hand Surgery (European Volume)*, 40(1), 33-41. <https://doi.org/10.1177/1753193414548170>
- Gocke, T. (2023). Metacarpal Fractures: A Review of Fracture Characteristics and Treatment Options. *JBJS Journal of Orthopaedics for Physician Assistants*, 11(1), e22. <https://doi.org/10.2106/JBJS.JOPA.22.00018>
- Hayashi, Y., Ajiki, T., Takahashi, T., Endo, T., & Takeshita, K. (2023). Finite Element Analysis of the Mechanical Strength of Phalangeal Osteosynthesis Using Kirschner Wires. *The Journal of Hand Surgery (Asian-Pacific Volume)*, 28(02), 163-171. <https://doi.org/10.1142/S2424835523500169>
- Hutchison, R. L., Boles, J., & Duan, Y. (2022). Biomechanical Modeling of Connecting Intermetacarpal K-Wires in the Treatment of Metacarpal Shaft Fractures. *HAND*, 17(3), 412-415. <https://doi.org/10.1177/1558944720946485>
- Hu, M., Zeng, W., Zhang, J., Feng, Y., Ma, L., Huang, F., & Cai, Q. (2023). Fixators dynamization for delayed union and non-union of femur and tibial fractures: A review of techniques, timing and influence factors. *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 18(1), 577. <https://doi.org/10.1186/s13018-023-04054-3>
- Inzana, J. A., Varga, P., & Windolf, M. (2016). Implicit modeling of screw threads for efficient finite element analysis of complex bone-implant systems. *Journal of Biomechanics*, 49(9), 1836-1844. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2016.04.021>

- Kalayarasan, M., Prakash, L., & Shankar, S. (2013). Material selection of acetabular component in human hip prosthesis using finite element concepts. *International Journal of Experimental and Computational Biomechanics*, 2(2), 118-135. <https://doi.org/10.1504/IJECB.2013.056519>
- Kat, G. (2018). *Falanks ve metakarpal kemik kırıklarında eksternal fiksator uygulamaları sonuçlarının retrospektif olarak değerlendirilmesi* [Uzmanlık Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi]
- Kollitz, K. M., Hammert, W. C., Vedder, N. B., & Huang, J. I. (2014). Metacarpal Fractures: Treatment and Complications. *HAND*, 9(1), 16-23. <https://doi.org/10.1007/s11552-013-9562-1>
- Lambi, A. G., Rowland, R. J., Brady, N. W., Rodriguez, D. E., & Mercer, D. M. (2023). Metacarpal fractures. *Journal of Hand Surgery (European Volume)*, 48(2_suppl), 42S-50S. <https://doi.org/10.1177/17531934231184119>
- Lee, J.-K., Jo, Y.-G., Kim, J.-W., Choi, Y. S., & Han, S.-H. (2017). Open reduction and internal fixation for intraarticular fracture of metacarpal head. *Der Orthopäde*, 46(7), 617-624. <https://doi.org/10.1007/s00132-017-3392-8>
- Lewis, G. S., Mischler, D., Wee, H., Reid, J. S., & Varga, P. (2021). Finite Element Analysis of Fracture Fixation. *Current Osteoporosis Reports*, 19(4), 403-416. <https://doi.org/10.1007/s11914-021-00690-y>
- Meng, L., Zhang, Y., & Lu, Y. (2013). Three-dimensional finite element analysis of mini-external fixation and Kirschner wire internal fixation in Bennett fracture treatment. *Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research*, 99(1), 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.otsr.2012.07.015>
- Okazaki, A., Sakano, H., & Inaba, Y. (2019). Retrograde Intramedullary Absorbable Pin Fixation for Intraarticular Fracture of the Metacarpal Head. *Journal of Hand Surgery Global Online*, 1(4), 208-213. <https://doi.org/10.1016/j.jhsg.2019.06.001>
- Özcan, Ç. (2019). El falanks kırıklarında açık redüksiyon ve plak ile fiksasyonun sonuçları. *Cukurova Medical Journal*, 44, 427-433. <https://doi.org/10.17826/cumj.560382>
- Seaton, D., Sidhu, G., Kitsis, C., & Ashwood, N. (2023). Open Reduction and External Fixation of a Comminuted Intra-articular Fifth Metacarpal Head Fracture: A Case Report. *Cureus*, 15(5). <https://doi.org/10.7759/cureus.38845>
- van Bussel, E. M., Houwert, R. M., Kootstra, T. J. M., van Heijl, M., Van der Velde, D., Wittich, Ph., & Keizer, J. (2019). Antegrade intramedullary Kirschner-wire fixation of displaced metacarpal shaft fractures. *European Journal of Trauma and Emergency Surgery*, 45(1), 65-71. <https://doi.org/10.1007/s00068-017-0836-0>
- Wang, D., Sun, K., & Jiang, W. (2020). Mini-plate versus Kirschner wire internal fixation for treatment of metacarpal and phalangeal fractures. *Journal of International Medical Research*, 48(3), 0300060519887264. <https://doi.org/10.1177/0300060519887264>
- Zhang, J.-F., Li, Y., Huo, Y.-X., Yan, M., Liang, S.-L., Wang, L., & Wang, B.-C. (2022). Biomechanical analysis of locking plates for fixation of metacarpal shaft fractures: A finite element analysis. *Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research*, 103340. <https://doi.org/10.1016/j.otsr.2022.103340>
- Zhu, H., Xu, Z., Wei, H., & Zheng, X. (2017). Locking Plate Alone versus in Combination with Two Crossed Kirschner Wires for Fifth Metacarpal Neck Fracture. *Scientific Reports*, 7, 46109. <https://doi.org/10.1038/srep46109>

Sentez gazı-metan karışımlarının ön karışimsız türbülanslı yanmasının azot oksit emisyonlarına etkisi üzerine sayısal bir çalışma

A numerical study on the effect of non-premixed turbulent combustion of synthesis gas-methane mixtures to nitrogen oxide emissions

Suat ÖZTÜRK* 

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, 67100, Zonguldak

• Geliş tarihi / Received: 08.03.2023

• Kabul tarihi / Accepted: 20.08.2024

Öz

Sunulan çalışmada, biyokütlenin gazlaştırılması ile üretilen sentez gaza farklı oranlarda metan eklenmesi ile elde edilen karışımların türbülanslı yanması sonunda azot oksitlerin emisyonlarındaki değişimler farklı şartlar altında sayısal olarak incelenmiştir. Simülasyonlar, ön karışimsız yakıt/hava karışımı jet alevleri için gerçekleştirilmiştir. Adyabatik olmayan alev sıcaklıkları ve emisyonlar ANSYS programı kullanılarak hesaplanmıştır. Alev sıcaklıkları ve yakıcı çıkışında azot oksitlerin salımlarının, hidrojen/karbon monoksit-metan karışımı içindeki metan miktarının artması ile azaldığı saptanmıştır. %50 metan eki, azot oksitlerin salımını %58.9 düşürmektedir. Artan basıncın azot oksitlerin emisyonlarını artırdığı ve bu artışın metan oranının yükselmesi ile azaldığı belirlenmiştir. Azot oksitler, 7 bar basınçta %202.8 yükselmektedir. Tüm yakıt karışımları için, hem giriş havası hem de yakıcı duvar sıcaklıklarındaki artış alev sıcaklığını ve azot oksitlerin üretimini artırdığı tespit edilmiştir. Giriş sıcaklığının 100 K yükseltilmesi azot oksitlerin salımını %14.4 artırmaktadır. Yakma havası içindeki nem oranının artmasının azot oksitlerin oluşumunu düşürdüğü ve yakma havası içinde karbon dioksit seyreltmesinin azot oksitlerin salımlarını azalttığı belirlenmiştir. Karbon dioksit seyreltmesinde %5 artış, azot oksitlerin salımını %63 düşürmektedir.

Anahtar kelimeler: Azot oksitler, Ön karışimsız, Sentez gazı, Türbülans, Yanma

Abstract

In the presented study, changes in nitrogen oxides emissions at the end of turbulent combustion of mixtures obtained by methane addition at several ratios to synthesis gas produced by gasification of biomass are numerically investigated under different conditions. Simulations are performed for non-premixed fuel/air mixture jet flames. Temperatures and emissions of non-adiabatic flames are calculated using ANSYS program. It is determined that flame temperatures and nitrogen oxides emissions at the outlet of the combustor decrease with increase of methane amount in hydrogen/carbon dioxide-methane mixture. 50% addition of methane reduces nitrogen oxides emissions 58.9%. It is specified that raising pressure increases nitrogen oxides emissions and this increment is reduced by ascending of methane ratio. Nitrogen oxides rises 202.8% at 7 bar pressure. It is detected that increment at temperatures of both inlet air and the wall of the combustor enhances flame temperature and nitrogen oxides production for all the fuel mixtures. Increase of 100 K at inlet temperature raises nitrogen oxides emission 14.4%. It is designated that increase of humidity ratio in burning air reduces nitrogen oxides formation and carbon dioxide dilution in the burning air decreases nitrogen oxides emissions. 5% increase at carbon dioxide dilution decreases nitrogen oxides emission 63%.

Keywords: Combustion, Nitrogen oxides, Non-premixed, Synthesis gas, Turbulence

*Suat ÖZTÜRK; suatozturk@beun.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Taşıma, ısınma ve enerji üretimi için fosil kökenli yakıtların artan nüfus ile birlikte aşırı tüketimi sonucunda oluşan zararlı emisyonlar önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Yıllar içinde azalan fosil yakıt kaynakları ve mevcut kaynaklardan yakıtın çıkarılma zorlukları ile artan maliyetler ülke ekonomilerine ciddi yükler getirmektedir. Daha az zararlı emisyon yayan verimli yakıcıların geliştirilmesi de mevcut sorunu bir noktaya kadar iyileştirebilmektedir. Bu nedenlerden dolayı, üretimi ve yanma sonu ürünleri dikkate alındığında, sentez gazı gibi çevre dostu, temiz ve yenilebilir enerji kaynaklarının kullanımı öne çıkmaktadır.

Kömür, atık lastik, odun, küspe vb. biyokütlelerin gazlaştırılması ile üretilen sentez gazı H₂ (hidrojen), CO (karbon monoksit), CH₄ (metan), CO₂ (karbon dioksit), N₂ (azot) ve H₂O (su) bileşenlerinden meydana gelebilmektedir. Basınç salımlı absorpsiyon, amin yıkama ve membran reaktörler kullanılarak yapılan pürifikasyon sonucu farklı oranlarda H₂/CO veya H₂/CO/CH₄ bileşenli olarak elde edilebilmektedir (Cheng vd., 2011). Sentez gazı, tek başına veya yüksek CH₄ içerikli doğal gaz ile belli oranlarda karıştırılarak kurulu mevcut sistemler içerisinde yakılıp enerji üretiminde kullanılabilir. Ayrıca, diğer gaz yakıtlarda olduğu gibi hava ile ön karışimsız, ön karışimli veya kısmi ön karışimli olarak yakılabilir.

Gelecek vaat eden yakıtlardan biri olarak görülen sentez gazın ve diğer gazlar ile karışımlarının hava ile yakılması işlemi, yanma karakteristikleri ve yanma sonu ürünlerinin belirlenmesi açısından çalışılması gereken önemli bir konu olarak durmaktadır. Yanma sonu ürünleri bakımından incelendiğinde, sentez gazın asıl kirleticisinin diğer gazlarda olduğu gibi NO_x (azot oksitler) ve CO olduğu gözükmektedir (Othman vd., 2016). Sentez gaza metan ikamesinin tam yanma elde etmek için yararlı olduğu ve maksimum yanma sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür (Barbato vd., 2013). Ancak, H₂/CO karışımına CH₄ ilavesi yanma hızını düşürmektedir (Morovatiyan vd., 2019). Diğer taraftan, H₂/CO/CH₄ gaz karışımının yanması sonucunda NO oluşumu, NNH (amin amonyak) ve N₂O (azot protoksit) ara NO (azot monoksit) oluşum yollarına ait reaksiyonları arttırdığından dolayı, karışımdaki artan hidrojen yüzdesi ile arttığı belirtilmiştir (Park vd., 2017; Guo vd., 2005). Ancak, artan CH₄ oranının, H₂/CO/CH₄ karışımlarının reaktivitesini azalttığı, ateşleme gecikme süresini arttırdığı bildirilmiştir (Murokami vd., 2021). Diğer taraftan, CH₄/H₂ karışımında H₂ oranındaki artış, hem yanma sıcaklığını hem de NO kütle oranını artırmakta; CO, CO₂ oranlarını ve is oluşumunu ise azalttığı ifade edilmiştir (Tabet vd., 2009; Ziani vd., 2013; Chouaieb vd., 2016; Wu vd., 2008). Öte yandan, artan giriş havası sıcaklığı ve basıncın NO üretimini artırdığı; CO₂ seyreltmesinin artması ise NO_x emisyonlarını düşürdüğü bildirilmiştir (Williams vd., 2007; Chun vd., 2011; Samiran vd., 2016). Ayrıca, sentez gazı yanmasında artan CO₂ seyreltmesi artan momentumdan dolayı alevin uzunluğunu, sıcaklığını ve reaksiyon hızlarını azaltmaktadır (Liu vd., 2021; Tran vd., 2019). H₂/CO/CH₄ karışımında yükselen CH₄ içeriğinin, ateşleme gecikme süresini arttırdığı, alev ve yanma hızını azalttığı ve düşük basınçta CH₄ daha hızlı tüketildiği tespit edilmiştir (Stylianidis vd., 2019; Hwang vd., 2013).

Bu çalışmada, ön karışimsız adyabatik olmayan türbülanslı yanma şartlarında, değişen basınç, giriş sıcaklığı, duvar sıcaklığı, hava nem oranı ve CO₂ seyreltme oranları için, H₂/CO ve CH₄ gaz karışımlarının hava ile ön karışimsız yakılması sonucu oluşan NO_x emisyonlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

2. Matematiksel formüller

2. Mathematical formulas

Bu çalışmada kullanılan ANSYS Fluent programı, akış, enerji ve kütle denklemlerini kullanarak, program içinde seçilmiş türbülans, radyasyon, NO_x vb. farklı modeller ile iki veya üç boyutlu bir geometri üzerinden yanma olayının sayısal olarak çözümünü gerçekleştirebilmektedir.

2.1. Kütle korunumu

2.1. Mass conservation

Silindirik koordinatlar için süreklilik denklemi;

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho v) + \frac{\rho v}{r} = 0 \quad (1)$$

Süreklilik denkleminde; karışımın özgül kütlesi ρ , zaman ortalama hızları u , v ve eksenel ve radyal koordinatları x , r sembolleri ile verilmiştir (Mohammadi, 2018).

2.2. Momentumun korunumu

2.2. Conservation of momentum

Eksenel ve radyal akış denklemleri;

$$u \frac{\partial}{\partial x} (\rho u) + v \frac{\partial}{\partial r} (\rho u) = -\frac{\partial p^*}{\partial x} + \nabla \cdot ((\mu + \mu_t) \nabla u) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_t \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_t \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (2)$$

$$u \frac{\partial}{\partial x} (\rho v) + v \frac{\partial}{\partial r} (\rho v) = -\frac{\partial p^*}{\partial r} + \nabla \cdot ((\mu + \mu_t) \nabla v) + \frac{\partial}{\partial x} \left(r \mu_t \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_t \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{(\mu + \mu_t)v}{r^2} + \frac{\rho \omega^2}{r} \quad (3)$$

$$\mu_t = c_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (4)$$

$$p^* = p - \left(\frac{2}{3} \right) k \quad (5)$$

Korunum denklemlerinde; karışımın dinamik ve türbülanslı viskozitesi μ ve μ_t , zaman ortalamalı ve modifiye edilmiş basınçlar p ve p^* , türbülans model için deneysel sabit, kinetik enerji ve yitimi c_μ , k ve ε sembolleri ile verilmiştir (Canlı vd., 2020).

2.3. k- ω türbülanslı model

2.3. k- ω turbulence model

k- ω türbülans denklemleri;

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k - Y_k + S_k \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + S_\omega \quad (7)$$

Türbülanslı model denklemlerinde; türbülanslı kinetik enerji k , özgül yitim oranı ω , kinetik enerji ve yitim oranının üretimi G_k ve G_ω , efektif yayılımları Γ_k ve Γ_ω , yitimleri Y_k ve Y_ω ve kullanıcı tanımlı kaynak terimleri S_k ve S_ω sembolleri ile tanımlanmıştır (Peng vd., 1996).

2.4. Enerjinin korunumu

2.4. Energy conservation

Enerjinin korunumu denklemi;

$$u \frac{\partial}{\partial x} (\rho h) + v \frac{\partial}{\partial r} (\rho h) = \nabla \cdot \left(\left(\frac{K}{c_p} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \right) \nabla h \right) + S_{rad} + S_{rea} \quad (8)$$

$$c_p = \sum_x f_x c_{p,x} \quad (9)$$

$$S_{rea} = \sum_x \left(\frac{h_x^o}{MM_x} + \int_{T_{ref,x}}^T c_{p,x} dT \right) R_x \quad (10)$$

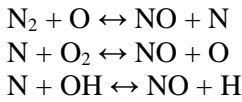
$$S_{rad} = \frac{1}{A_k} \left(\sum_{\gamma=1}^{\Gamma} g_{\gamma} s_k \sigma T_{\gamma}^4 + \sum_{j=1}^j s_j s_k q_{o,j} \right) - q_{o,k} \quad (11)$$

Enerji denklemlerinde; ortalama entalpi h , özgül ısı $c_{p,x}$, kimyasal elemanın özgül kütlesi ve ortalama kütle kesiti $c_{p,x}$ ve f_x , türbülanslı Prandtl sayısı Pr_t , karışımın ısı iletimi K , kimyasal reaksiyonlar ve radyatif transfer kaynaklı ısı enerjinin kaynakları S_{rea} ve S_{rad} , yüzey alanı A_k , Stefan-Boltzman sabiti σ , ve ısı akı alanları g_{γ} , s_j ve s_k sembolleri ile verilmiştir (Effiong vd., 2015).

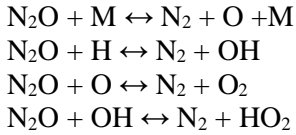
3. NO_x oluşum mekanizmaları

3. NO_x formation mechanisms

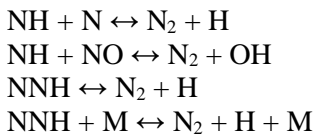
Azot monoksit (NO) ve nispeten daha düşük miktarda azot dioksitten (NO₂) meydana geldiğinden dolayı, azot oksitler (NO_x) çoğunlukla NO için kullanılmaktadır. NO ozona verdiği zararlarla birlikte asit yağmurlarına; canlılarda toksik etkilere neden olan NO₂ ise atmosferde zararlı sislere yol açmaktadır. Yanma süresince NO oluşumu ısı, anlık ve yakıt kaynaklı olabilmektedir. Isıl NO, Zeldovich (1946) tarafından tanımlanmış,



reaksiyonlarını içeren, 1300 santigrat üzerinde ortaya çıkan ve daha çok yakma havası içindeki azot kaynaklı NO oluşum mekanizmasıdır. Anlık NO, yakıtça zengin şartlarda CH radikalleri ve N₂ bileşenlerinin reaksiyonları ile oluşmaktadır. Yakıt NO ise yakıttaki azot ve azot bileşenlerinin oksidasyonu olarak tanımlanmaktadır (Asgari & Padak, 2018). Ayrıca NO, N₂O ve NNH ara yolları ile de oluşabilir. N₂O ara yolu,



vb. reaksiyonlar ile oluşan N₂O'nun NO'ya dönüşmesidir. NNH ara yolu ise; N₂ ile H, OH, H₂ gibi hidrokarbonsuz radikallerin,



vb. reaksiyonlarından oluşmaktadır (Guo vd., 2005).

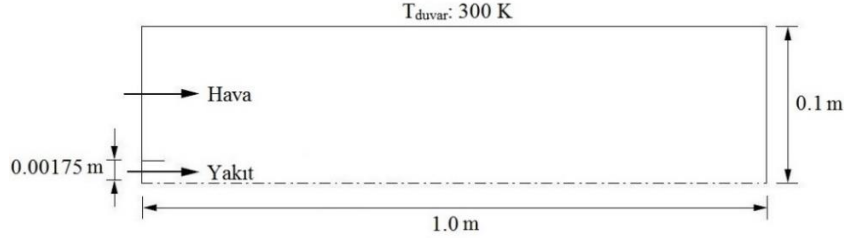
4. Materyal ve metot

4. Material and method

Isı ve kütle transferi, akışkan akışı ve kimyasal reaksiyonları içeren endüstriyel olan veya olmayan olayların ayrıntılı incelenmesi ve analizinde; modelin kurulum maliyetleri, olayların geçtiği alanın bazen çok küçük olması ve kısa zamanda vuku bulması gibi olumsuz nedenlerden dolayı, hesaplamalı akışkan dinamiği (CFD) yazılımları çokça kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, yakıt karışımlarının hava ile yanması sonucu ortaya çıkan zararlı emisyonların ve sıcaklıkların sayısal hesaplamaları için ANSYS analiz sisteminin Fluent CFD kodları kullanılmıştır. Fluent, incelenecek bir olaya ait problemin çözümünde, olayı tanımlayan matematiksel modeli içeren denklemleri, olayın geçtiği ağ (mesh) edilmiş bir geometri üzerinde tanımlanmış sınır şartları altında çözer ve analiz eder.

H₂/CO-CH₄ yakıtlarının farklı oranlarda karışımlarının hava ile yanmasına ait sayısal denklemlerin basitleştirilmesi ve hızlı çözümleri için iki boyutlu bir geometri kullanılmıştır. ANSYS programının simetri özelliği kullanılarak iki boyutlu geometrinin yarısı modellenmiştir. Çözümler sırasında süreklilik, hız, enerji, yitim ve diğer bileşenlerin aşırı dalgalanmalarına neden olmasından dolayı, k-ε modeli yerine k-ω türbülans modeli tercih edilmiştir. Analizler için radyasyon modeli P1 olarak seçilmiştir. Yakıcının ebatları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Yakıcının boyutları
Figure 1. Dimensions of combustor

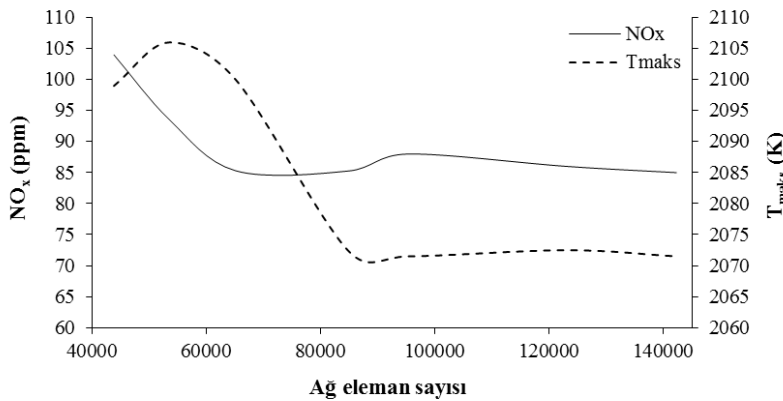
%75 H₂ ve %25 CO içeren sentez gazı yakıtının hava ile yanması için yapılmış olan deneysel çalışmanın (Hwang vd., 2013) verileri duyarlılık analizi ve doğrulama işlemi için kullanılmıştır. Deneyde kullanılan yakıcının ebatları 20x20x80 cm ve yakıcı nozul çapı ise 0.35 cm’dir. NO_x sensörü yakıcı çıkışından yaklaşık olarak 20 cm uzaklıkta egzoz borusu üzerine yerleştirildiği düşünüldüğünden dolayı, simülasyonlar için yakıcı uzunluğu 20 cm daha uzatılarak 100 cm yapılmıştır. Simülasyon çalışmasında, yakıt/hava giriş ve duvar sıcaklıkları 300 K, basınç 1 bar, eşitlik oranı 0.5 ve yakma havasının nem oranı %1 olarak alınmıştır. H₂/CO sentez gazı ile CH₄ gazının farklı oranlarda karıştırılmasından elde edilen yakıtların özellikleri ve diğer parametreler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. H₂/CO sentez gazı ve karışım yakıtların özellikleri (300 K, 1 bar)

Table 1. Properties of H₂/CO syngas and mixture fuels (300 K, 1 bar)

Parametreler	H ₂ /CO-CH ₄ (% hacimsel)					
	75/25-0	67.5/22.5-10	60/20-20	52.5/17.5-30	45/15-40	37.5/12.5-50
ρ_f (kg/m ³)	0.346	0.376	0.407	0.438	0.468	0.499
μ_f (μPa.s)	15.3	14.6	14.1	13.7	13.3	12.9
f_{st}	8.064	9.629	10.959	12.102	13.096	13.968
\dot{m}_f (kg/s)	0.00021	0.000201	0.000194	0.000188	0.000182	0.000178

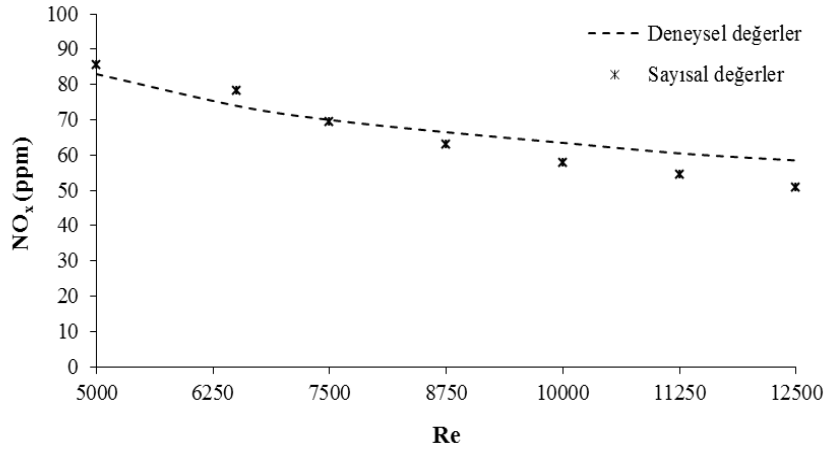
Sayısal analiz esnasında, çözümün tam gerçekleşmediği durumlar için; süreklilik, hız, enerji vb. bileşenlerin farkları 1.10⁻⁶ değerine ulaştığı anda ki NO_x değerleri sunulmuştur. Sayısal çözümlerde kullanılacak ağ eleman sayısını belirlemek için yapılmış olan duyarlılık analizi Şekil 2’de verilmiştir (Ozturk, 2021). Analiz sonucunda hızlı çözüm için, 86320 nod ve 84922 eleman içeren kuadrilateral dominant metot kullanılmaya karar verilmiştir. Duvar, hava ve yakıt giriş kenarları sırasıyla 1300, 120 ve 50 bölüme ayrılmıştır.



Şekil 2. Duyarlılık analizi için ağ eleman sayısı ile NO_x and T_{maks} değişimleri

Figure 2. NO_x and T_{maks} variations with mesh element number for sensitivity analysis

%75H₂/%25CO sentez gazının hava ile yanması için Fluent ile yapılan nümerik hesaplamaların sonuçlarının doğrulaması Şekil 3'te (Oztürk, 2021) sunulmuştur. 11000'den daha yüksek Reynolds sayıları dışında, deneysel ve sayısal değerlerin iyi bir uyum içinde oldukları görülmüştür. Reynolds sayısı 11250 ve 12500'de iken, deneysel ve sayısal değerler arasındaki yüzdesel farklar %10.4 ve %13.6 olarak belirlenmiştir.



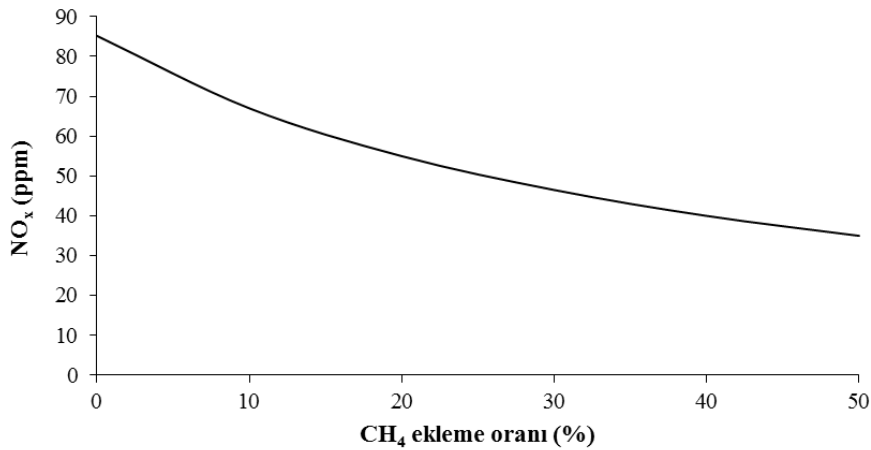
Şekil 3. Doğrulama için Re sayısı ile NO_x değişimlerinin karşılaştırılması
Figure 3. Comparison of NO_x variations with Re number for validation

Bu çalışmada, yanma sonu NO_x emisyonları için bundan sonra yapılmış hesaplamalar, Reynolds sayısı 5000 için %75H₂/%25CO sentez gazının farklı oranlarda CH₄ gazı ile karıştırılmasından elde edilen yakıtlar için gerçekleştirilmiştir.

5. Bulgular ve tartışma

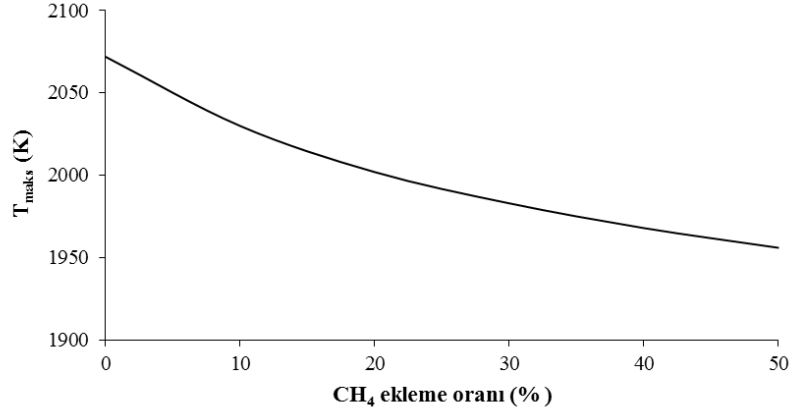
5. Results and discussions

Metan gazının sentez gazı ile farklı oranlarda karıştırılmasının, yanma sonu NO_x emisyonu üzerine etkileri Şekil 4'te verilmiştir. Karışım içinde CH₄ gazının ekleme oranı arttıkça NO_x emisyonları düşmektedir. Bunun temel nedeni, metanın ısı değeri hidrojeninkinden daha düşük olduğundan dolayı, yakıtın metan içeriği yükseldikçe reaksiyon sıcaklığının ve buna bağlı olarak ısı NO_x oluşumunun azalmasıdır. CH₄ artışı karışımın reaktivitesini de düşürmektedir (Murakami vd., 2021). Ayrıca, CH₄ ve H₂ gaz yakıt karışımlarında H₂ içeriğinin yükselmesi ile ısı ve anlık NO_x oluşumlarının yanında N₂O ve NNH ara yolları ile NO_x oluşumları da arttığından dolayı; yakıtta H₂ oranının düşerek CH₄ oranının artması, NO_x oluşumlarının düşmesi için bir diğer neden olarak görülmektedir (Guo vd., 2005; Ziani vd., 2013). Karışım içinde metan oranı %50'ye çıkarıldığında, NO_x salımı %58.9 azalmaktadır.



Şekil 4. CH₄ ekleme oranına göre NO_x değişimleri
Figure 4. NO_x variations with respect to CH₄ addition ratio

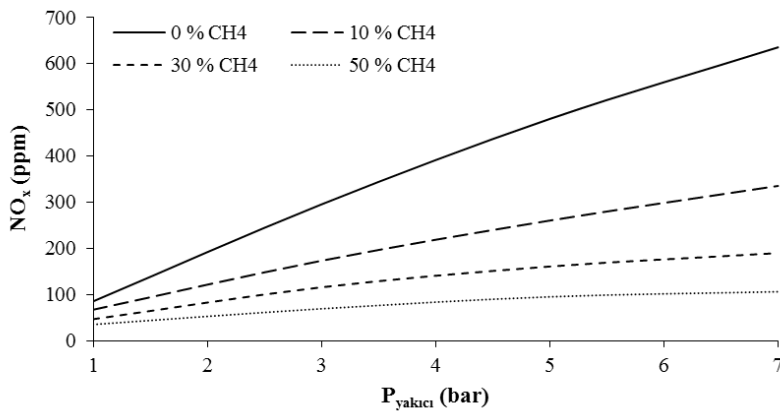
Maksimum alev sıcaklığı ile sentez gazı metan eklemeye oranı arasındaki ilişki Şekil 5'te sunulmuştur. Karışımda H_2 oranının artışı ile sıcaklık yükselmesi ve NO_x artışı arasında pozitif bir ilişki bulunmaktadır (Wu vd., 2008). Yükselen sıcaklık ısı NO_x oluşum mekanizmasındaki sıcaklık bağımlı reaksiyonların da artışına sebep olmaktadır. CH_4 artışı ise, maksimum alev sıcaklığının düşmesi ile yakıcı iç ve çıkış sıcaklıklarının da azalmasına sebep olmaktadır. Bu durumun, metanın ısı değeri için hidrojene göre daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Metan eklemeye oranı %50 iken, alev sıcaklığı metansız sentez gazı yanmasına göre %5.6 düşmektedir.



Şekil 5. CH_4 eklemeye oranına göre maksimum alev sıcaklığındaki değişimler

Figure 5. Variations in maximum flame temperature with respect to CH_4 addition ratio

Şekil 6, farklı CH_4 oranları ile karıştırılan sentez gazın yanması sonucu oluşan NO_x miktarlarının basınçla değişimini göstermektedir. Basınç artışı, yakıt ve hava gazlarının üzerindeki sıkıştırma etkisi ile kütlelesel yoğunluklarını yükselterek reaksiyon sıcaklığını ve NO_x miktarını artırmaktadır. Sentez gazı yakıtlarda NO_x oluşumundaki doğrusal olmayan bu artış, NO 'dan NO_2 , O_2 , N_2 vb. bileşenlere dönüşüme yol açan $H + NO + M \leftrightarrow HNO + M$ gibi yüksek basınçta daha baskın olan reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır (Chun vd., 2011; Asgari & Padak, 2018). 7 bar basınç için, karışım içinde metan oranı %50 olduğunda metansız sentez gazı yanmasına göre NO_x %83.3 azalmakta ve 1 ile 7 bar basınç arasında NO_x %202.8 artış göstermektedir. Yakıt içinde CH_4 miktarının artması ile NO_x oluşum hızındaki artışın daha fazla azalmasına nedeni, CH_4 ve türevi alt bileşenlerinin katıldığı NO tüketen basınç bağımlı reaksiyonların sayısının daha da artması ile olduğu düşünülmektedir.

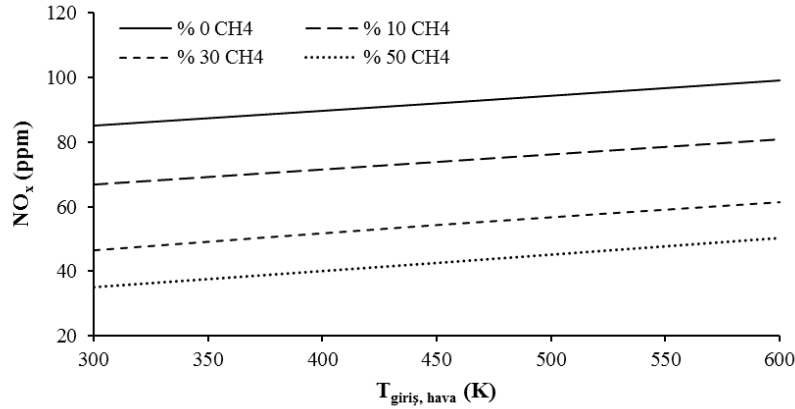


Şekil 6. Yakıcı basıncına göre NO_x değişimleri

Figure 6. NO_x variations with respect to pressure of combustor

Yanma havası giriş sıcaklığındaki artışın NO_x oluşumunu yükselttiği Şekil 7'de gösterilmiştir. Artan sıcaklık, hava ile yakıt gazların daha hızlı karışmasına, hızlı ateşlenmesine ve daha iyi yanmasına sebep olduğundan yanma odasının sıcaklığını arttırmakta ve artan sıcaklıklarla Zeldovich tarafından tanımlanan ısı NO_x oluşum reaksiyonlarını da yükseltmektedir. Hava giriş sıcaklığındaki her 100 K'lık artış, NO_x salımını %14.4

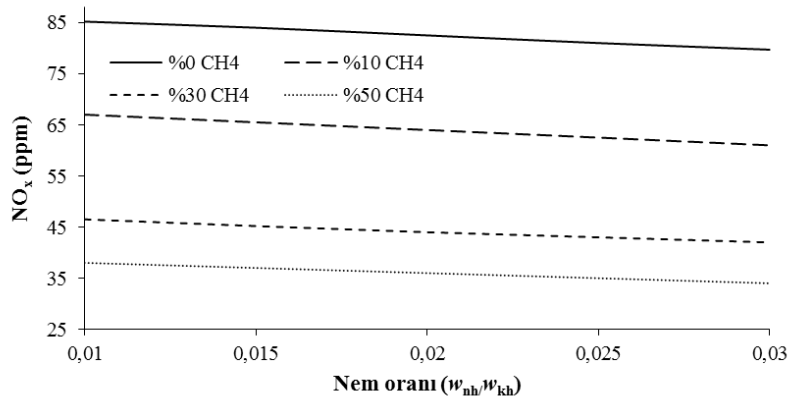
artırmaktadır. Aslında, giriş sıcaklığının yükseltilmesi ile hem reaksiyon sıcaklıklarını hem de sistemin verimliliğinin artırılması istenilen bir durum olmakla birlikte, çevreye salınan zararlı emisyonların yükselmesi ve bunları önleyici ekipmanların kurulum ve işletim maliyetleri açısından bir fayda-zarar noktası var olduğu bilinmektedir. Hava giriş sıcaklığının artması ile yakıcı çıkışında NO_x oluşumunun doğrusal artış oranının, tüm yakıt karışımları için yaklaşık aynı olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7. Yakma havası giriş sıcaklığına göre NO_x değişimleri

Figure 7. NO_x variations with respect to inlet temperature of burning air

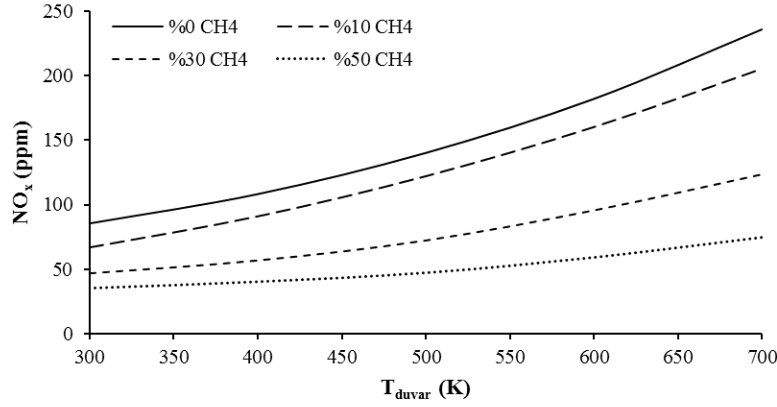
Yakma havası nem oranında ki artışın NO_x üzerine etkisi Şekil 8’de verilmiştir. Nem oranındaki artışın yakıcı çıkışındaki NO_x emisyonlarını tüm gaz yakıt karışımları için düşürdüğü belirlenmiştir. Bu azalışın sebebi, nemin hem ısı tutma kapasitesinin yüksek olması hem de alevi çevreleyip sararak hava içindeki oksijenin alev alanına ulaşmasını engellemesi ile reaksiyon sıcaklığını düşürmesi olarak açıklanabilir. Yakma havası nem oranı 0.01’den 0.03’e çıkartıldığında NO_x %8.9 azalmaktadır. Tüm yakıtlar için, nem oranındaki artış ile NO_x oluşumun azalma oranı benzer çıktığı şekilden görülmektedir.



Şekil 8. Yakma havası içinde nem oranına göre NO_x değişimleri

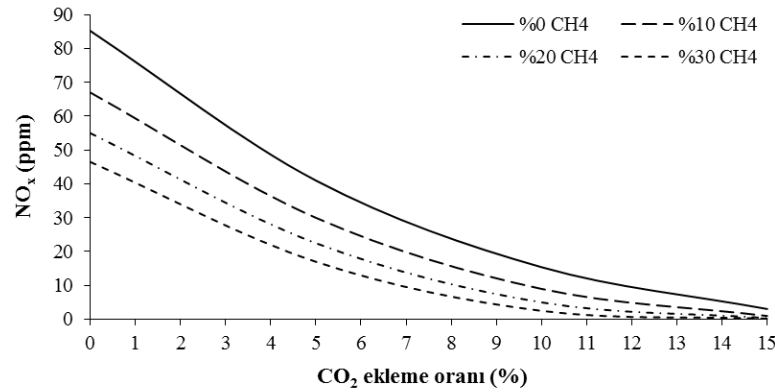
Figure 8. NO_x variations with respect to humidity ratio of burning air

Şekil 9, yakıcı duvar sıcaklığındaki artışın yanma sonu yakıcı çıkışı NO_x oluşumunu da arttırdığını göstermektedir. Artan duvar sıcaklığı, yanma ortamından yakıcı duvarlarına ısı transferinin azalmasına sebep olmaktadır. Azalan ısı transferi de reaksiyon sıcaklığının ve ona bağlı olarak NO_x emisyonunun yükselmesine yol açmaktadır. %50’lik metan karışımı için, duvar sıcaklığı 300 K’den 700 K’ne artırıldığında, NO_x salımının da %113 artışı göstermektedir. NO_x oluşumundaki eksponansiyel artış, sıcaklık bağımlı ısı NO_x oluşum reaksiyonlarının daha baskın hale gelmesi ile açıklanabilir. Şekilden görüldüğü gibi, NO_x artış hızı, CH_4 ekleme oranındaki artış ile azalmaktadır.



Şekil 9. Yakıcının duvar sıcaklığına göre NO_x değişimleri
Figure 9. NO_x variations with respect to wall temperature of combustor

Yanma sonu NO_x miktarını azaltmak için, CO₂, H₂O ve N₂ ile seyreltme işlemi, hem yakıtta hem de yakma havası içinde uygulanabilmektedir. Yanıcı olmayan CO₂ gazının yakma havasına eklenmesi ile yakıcı çıkışı NO_x emisyonunun da ki değişimler Şekil 10'da verilmiştir. CO₂ seyreltmesi, alev sıcaklığını düşürücü etki ile NO_x oluşumlarını azalttığı şekilden görülmektedir. CO₂ seyreltmesi %5'te iken, yanma sonu NO_x salımları yaklaşık olarak %63 düşmektedir. Asal bir gaz olarak CO₂, kimyasal ve radyasyon etkileriyle, hem reaksiyonlara giren bileşenlerin konsantrasyonunu hem de reaksiyon hızlarını azaltarak reaksiyon sıcaklığını düşürmektedir (Shih & Hsu, 2013). Böylece, artan CO₂ oranı ile NO_x emisyonunun azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 10. Yakma havasında CO₂ seyreltme oranına göre NO_x değişimleri
Figure 10. NO_x variations with respect to ratio of CO₂ dilution in burning air

6. Sonuçlar

6. Conclusions

Bu çalışmada, sentez gazı ve metan gazının farklı oranlarda karışımından elde edilen yakıtların hava ile türbülanslı ön karışimsız yakılmasından ortaya çıkan NO_x emisyonları sayısal olarak incelenmiş ve yanma sonu NO_x miktarları; değişen basınç, yakma havası giriş sıcaklığı, nem oranı, yakıcı duvar sıcaklığı ve karbon dioksit seyreltme oranları için iki boyutlu bir yakıcı modeli kullanılarak ANSYS programı ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- Sabit bir Reynolds sayısı ve eşitlik oranında, sentez gazı-metan karışımı ile oluşturulan yakıtın içinde artan metan oranı, hem alev sıcaklığı hem de NO_x oluşumunun azalmasına sebep olmaktadır. Karışım içinde metan oranı %50'ye çıkarıldığında, alev sıcaklığı %5.6, NO_x ise %58.9 azalmaktadır.
- Yükselen basınç, reaksiyon sıcaklıkları ve NO_x miktarını yükseltmekte ve artan metan oranı ile basıncın neden olduğu NO_x artış hızı düşmektedir. 7 bar basınçta, karışım içinde metan oranı %50 olduğunda metansız sentez gaza göre NO_x %83.3 azalmakta ve basınç 1 bar'dan 7 bar'a yükselttiğinde NO_x %202.8 artış göstermektedir.

- Yakma havası giriş sıcaklığının yükselmesi NO_x oluşumunu artırmaktadır. Giriş sıcaklığında 100 K'lik artış, NO_x salımını %14.4 artırmaktadır.
- Yakma havasının nem oranının yükselmesi ise NO_x emisyonlarını düşürmektedir. Nem oranı 0.01'den 0.03'e artırıldığında NO_x %8.9 azalmaktadır.
- Yakıcı duvar sıcaklığındaki artış NO_x miktarının artan oranda yükselmesine neden olmakta ve %50 metan ekinde duvar sıcaklığı 300 K'den 700 K'ne yükseltildiğinde %113 NO_x artışı gözlemlenmektedir. Yakıt içinde CH_4 oranının artması ise, NO_x oluşumunun artış hızını düşürmektedir.
- Yakma havası taraflı CO_2 seyreltme oranındaki artış, tüm yakıt karışımları için, reaksiyon sıcaklıklarını düşürerek yanma sonu NO_x emisyonunu azaltıcı etki göstermekte ve %5'lik CO_2 seyreltmesi NO_x salımlarını yaklaşık olarak %63 düşürmektedir.

Diğer gaz yakıtlarda olduğu gibi, sentez gazı ve karışımlarının hava ile yakılması sonucu oluşan zararlı azot oksitlerin çevreye salınım miktarları; ısınma, taşıma ve elektrik üretme için kullanılan mevcut gaz yakıtlı sistemlerde bulunan egzoz gazı resirkülasyonu (EGR), sıvı duşu, nemli yakma havası, seyrelticilerin kullanımı, su enjeksiyonu, sıkıştırılmış hava, katalitik redaksiyon vb. metotlar ile düşürülebilmektedir.

Yazar katkısı

Author contribution

Çalışmada bir başka yazarın katkısı yoktur.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazar, herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Semboller

Symbols

A_k	: Yüzey alanı (m^2)	T_{maks}	: Maksimum sıcaklık (K)
CFD	: Hesaplamalı akışkanlar dinamiği	Y	: Efektif yitimler
CH_4	: Metan	Γ	: Efektif yayılımlar
CO	: Karbon monoksit	c_p	: Özgül ısı (J/kgK)
CO_2	: Karbon dioksit	g	: Isı akısı (J/s)
G_k	: Enerji üretim oranı üretimi	h	: Entalpi (kJ/kg)
G_w	: Enerji yitim oranı üretimi	f	: Ortalama kütle kesiti
H_2	: Hidrojen	f_{st}	: Karışım oranı
H_2O	: Su	k	: Kinetik enerji (J)
K	: Kelvin	\dot{m}_f	: Kütleli debi (kg/s)
N_2	: Azot	ppm	: Milyonda bir birim
NO	: Azot monoksit	r	: Radyal koordinat
NO_x	: Nitrojen oksitler	w_{kh}	: Kuru hava nem oranı
N_2O	: Azot protoksit	w_{nh}	: Nemli hava nem oranı
O_2	: Oksijen	u, v	: Zaman ortalama hızlar
OH	: Hidroksit	x	: Eksenel koordinat
P	: Basınç (bar)	ρ	: Özgül kütle (kg/m^3)
P_{rt}	: Prandtl sayısı	σ	: Stefan-Boltzman sabiti
Re	: Reynolds sayısı	μ	: Dinamik viskozite (kg/m.s)
S	: Kullanıcı tanımlı kaynak terim	μ_t	: Türbülanslı viskozite (kg/m.s)
$S_{rad,rea}$: Isıl enerjinin kaynakları	ω	: Özgül yitim oranı
T_{duvar}	: Duvar sıcaklığı (K)		

Kaynaklar*References*

- Asgari, N., & Padak, B. (2018). Effect of fuel composition on NO_x formation in high-pressure syngas/air combustion. *AIChE Journal*, 64(8), 3134-3140. <https://doi.org/10.1002/aic.16170>
- Barbato, P. S., Landi, G., & Russo, G. (2013). Catalytic combustion of CH₄-H₂-CO mixtures at pressure up to 10 bar. *Fuel Processing Technology*, 107, 147-154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.08.024>
- Canlı, E., Ateş, A., & Bilir, Ş. (2020). Derivation of dimensionless governing equations for axisymmetric incompressible turbulent flow heat transfer based on standard k-ε model. *AKU J. Sci. Eng.*, 20, 1096-1111. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.821009>
- Cardona, C., Amell, A., & Burbano, H. (2013). Laminar burning velocity of natural gas/syngas-air mixture. *Dyna*, 180, 136-143.
- Cheng, T. S., Chang, Y. C., Chao, Y. C., Chen, G. B., Li, Y. H., & Wu, C. Y. (2011). An experimental and numerical study on characteristics of laminar premixed H₂/CO/CH₄/air flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 13207-13217. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.077>
- Chouaieb, S., Kriaa, W., Mhiri, H., & Bournot, P. (2016). Presumed pdf modeling of microjet assisted CH₄-H₂/Air turbulent flames. *Energy Conversion and Management*, 120, 412-421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.003>
- Chun, K. W., Chung, H. J., Chung, S. H., & Choi, J. H. (2011). A numerical study on extinction and NO_x formation in nonpremixed flames with syngas fuel. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 25(11), 2943-2949. <https://doi.org/10.1007/s12206-011-0810-4>
- Effiong, E. E., Orga, A. C., Ibe, E. C. & Ekeke, I. C. (2015). Model for the transient flow of natural gas through a pipeline in two dimensional cylindrical coordinates-Part I. *International Journal of Current Research*, 7, 11, 22367-22370.
- Guo, H., Smallwood, G. J., Liu, F., Ju, Y., & Gülder, Ö., L. (2005). The effect of hydrogen addition on flammability limit and nox emission in ultra-lean counterflow CH₄/air premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 303-311. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.177>
- Hwang, J., Sohn, K., Bouvet, N., & Yoon, Y. (2013). NO_x scaling of syngas H₂/CO turbulent non-premixed jet flames. *Combustion Science and Technology*, 185(12), 1715-1734. <https://doi.org/10.1080/00102202.2013.831847>
- Liu, Y., Xue, Q., Zuo, H., Yang, F., Peng, X., & Wang, J. (2021). Effects of CO₂ and N₂ dilution on the combustion characteristics of H₂/CO mixture in a turbulent partially premixed burner. *ACS Omega*, 6, 15651-15662. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00534>
- Mohammadi, M. H. (2018). Numerical Analysis of fluid flow and heat transfer based on the cylindrical coordinate system. *Fluid Mechanics*, 4(1), 1-13. <https://doi.org/10.11648/j.fm.20180401.11>
- Morovatiyan, M., Shahsavan, M., Baghirzade, M., & Mack, J. H. (2019). Effect of hydrogen and carbon monoxide addition to methane on laminar burning velocity. *Proceedings of the ASME 2019 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference (ICEF)* (pp. 20-23), Chicago. <https://doi.org/10.1115/ICEF2019-7169>
- Murakami, Y., Nakamura, H., Tezuka, T., Asai, G., & Maruta, K. (2021). Reactivity of CO/H₂/CH₄/Air mixtures derived from in-cylinder fuel reformation examined by a micro flow reactor with a controlled temperature profile. *Combustion Science and Technology*, 193(2), 266-279. <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1847096>
- Othman, N. F. & Boosroh, M. H. (2016). Effect of H₂ and CO contents in syngas during combustion using micro gas turbine. *International Conference on Advances in Renewable Energy and Technologies (ICARET)* (pp. 1-5). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/32/1/012037>
- Ozturk, S. 2021. CFD study for NO_x formation in turbulent jet flames with syngas fuel. *Global Conference on Engineering Research (Globcer)* (pp. 2-5), Bandırma.
- Park, S., & Kim, Y. (2017). Effects of nitrogen dilution on the NO_x formation characteristics of CH₄/CO/H₂ syngas counterflow non-premixed flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 11945-11961. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.080>

- Peng, S. F., Davidson, L., & Holmberg, S. (1996). The two-equation turbulence k-w model applied to recirculating ventilation flows. *Chalmers University of Technology*, 96, 13, 1-25.
- Tabet, F., Sarh, B., & Gökalp, I. (2009). Hydrogen–hydrocarbon turbulent non-premixed flame structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5040-5047. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.083>
- Tran, M. V., Scribano, G., Chong, C. T., Ng, J. H., & Ho, T. X. (2019). Numerical and experimental study of the influence of CO₂ dilution on burning characteristics of syngas/air flame. *Journal of the Energy Institute*, 92, 1379-1387. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.09.004>
- Samiran, N. A., Ng, J. H., Jaafar, M. N. M., Valera-Medina, A., & Chong, C. T. (2016). H₂-rich syngas strategy to reduce NO_x and CO emissions and improve stability limits under premixed swirl combustion mode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 19243-19255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.095>
- Shih, H. Y., & Hsu, J. R. (2013). Dilution effects analysis of opposed-jet H₂/CO syngas diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, 17(3), 543-562. <http://dx.doi.org/10.1080/13647830.2013.782069>
- Stylianidis, N., Azimov, U., & Birkett, M. (2019). Investigation of the effect of hydrogen and methane on combustion of multicomponent syngas mixtures using a constructed reduced chemical kinetics mechanism. *Energies*, 12(2442), 1-23. <https://doi.org/10.3390/en12122442>
- Williams, T. C., Shaddix, C. R., & Schefer, R. W. (2007). Effect of syngas composition and CO₂-diluted oxygen on performance of a premixed swirl-stabilized combustor. *Combustion Science and Technology*, 180(1), 64-88. <https://doi.org/10.1080/00102200701487061>
- Wu, H., & Zhang, W. (2008). Combustion characteristics of hydrogen-methane hybrid fuels in coflow jet diffusion flames. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2008: Power for Land, Sea and Air (GT2008)* (pp. 9-13), Berlin.
- Zeldovich, Y. B. (1946). The oxidation of nitrogen in combustion and explosives. *Acta Physicochimica USSR*, 21, 577.
- Ziani, L., Chaker, A., Chetehouna, K., Malek, A., & Mahmaha, B. (2013). Numerical simulations of non-premixed turbulent combustion of CH₄/H₂ mixtures using the pdf approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 8597-8603. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.104>

Madenlerde iş sağlığı ve güvenliği alanında baret denetimi için yeni bir tasarım

A new design for helmet detection in occupational health and safety in mines

Hasan EKER*¹ , Mehmet Fatih ÖZLÜK² 

¹Karabük Üniversitesi, Eskipazar Meslek Yüksek Okulu, Mülkiyet ve Koruma Bölümü, 78400, Karabük

²Karabük Üniversitesi, Eskipazar Meslek Yüksek Okulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, 78400, Karabük

• Geliş tarihi / Received: 02.04.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 20.08.2024

Öz

Türkiye’de, iş kazalarının son yıllarda arttığı görülmektedir. Meydana gelen iş kazalarının %0.3’ü ölümlle sonuçlanmaktadır. Türkiye’de her gün yaklaşık 4.2 kişi iş kazası sonucu hayatını kaybetmektedir. Meydana gelen iş kazalarının yapılan çalışmaların ortalaması dikkate alındığında yaklaşık %14.6’sı baş ve boyun yaralanması olarak karşımıza çıkmaktadır. Madencilik sektöründe yaşanan iş kazaları sonucu baş ve boyun yaralanmalarının sebepleri arasında çalışanların baretini takmaması, baret kullanmaması veya iş yeri içerisinde baretini çıkararak çalışması sayılabilir. Bu çalışmada; madenlerde çalışanların baretini çıkardığı anda, uzaktan algılanarak ve ilgili mühendis veya çalışanın ekranına çıkarıldığı haber veren bir baret tasarımı üzerinde durulmuştur. Tasarım olarak yapılan bu baret Karabük ilinde yer alan bir mermer işletmesinde tasarım aşamasında test edilmiştir. Sonuç olarak, madenlerde iş sağlığı ve güvenliği kurallarına uymayıp baret takmayan çalışanların iş kazasına yakalanmadan önce tespit edilerek baş ve boyun yaralanmaları gibi ciddi iş kazalarının önüne geçmesi amaçlanmaktadır.

Anahtar kelimeler: Baret tasarımı, Baret algılama, Madenlerde iş sağlığı ve güvenliği

Abstract

In Turkey, occupational accidents have increased in recent years. 0.3% of occupational accidents result in death. Approximately 4.2 people die every day in Turkey as a result of work accidents. Considering the average of the studies, approximately 14.6% of the occupational accidents are head and neck injuries. Among the reasons for head and neck injuries as a result of occupational accidents in the mining sector are not wearing a hard hat, not using a hard hat or working by removing the hard hat in the workplace. This study focuses on the design of a helmet that can be remotely detected and notified to the relevant engineer or employee's screen when the employee removes his/her helmet. As a result, it is aimed to prevent serious occupational accidents such as head and neck injuries by identifying employees who do not comply with occupational health and safety rules in mines and do not wear hard hats before they are caught in an occupational accident.

Keywords: *Helmet design, helmet detection, Occupational health and safety in mines*

* Hasan EKER; hasaneker@karabuk.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Sosyal Güvenlik Kurumu (SGK) verilerine göre 2012- 2022 yılları arasın dikkate alındığında iş kazalarının Türkiye’de %68.6 arttığı görülmektedir. Türkiye, ölümcül olmayan mesleki yaralanmalar açısından 11., ölümlü iş kazası sayısı açısından ise 15. sırada yer almaktadır. 2022 yılı SGK verilerine göre; 4a (588828) ve 4b (448) kapsamında sigortalı olan 589276 sigortalı çalışan iş kazası geçirdiği belirtilmektedir. Meydana gelen bu iş kazalarında, 4a (1517 kişi) ve 4b (3 kişi) kapsamında 1520 sigortalı çalışan hayatını kaybetmiştir. İŞİG Meclisi raporlarında ise 1843 çalışanın 2022 yılında hayatını kaybettiği belirtilmektedir. İki rapor arasındaki 323 kişinin kayıt dışı çalışma sonucu meydana gelen iş kazaları sonucunda vefat ettiği düşünülmektedir. İş kazaları sonucu meydana gelen ölümlerin nedenleri incelendiğinde %23’ü trafik kazaları, %19’u ezilme-göçük ve %16’sı ile düşme vakalarından kaynaklandığı görülmektedir.

İş hayatında meydana gelen iş kazaları, çoğunlukla üst ekstremitelerde yaralanmalarında görülmektedir (Özkan vd., 2010). Özkan vd., (2010), çalışmasında tüm yaralanmaların %56.6’sını üst ekstremitelerde, %17.6’sını alt ekstremitelerde, %10.1’ini baş-boyun yaralanmaları olduğunu tespit etmiştir. Kekeç vd., (2003), Erciyes Üniversitesi hastanesi acil servise başvuran iş kazalarıyla ilgili yaptıkları çalışmada kazalarda en çok yaralanan vücut bölümünün üst ekstremitelerde olduğunu belirtmişlerdir. Çelik vd., (2013); iş kazalarında en fazla üst ekstremitelerde yaralanmaları %53.7 oranda, alt ekstremitelerde yaralanmaları %15.3 oranda, baş-boyun yaralanmaları ise %13.3’lük oranda olduğunu tespit etmiştir. Karakurt vd., (2013) tarafından yapılan çalışmada iş kazalarında en fazla yaralanmanın %62.0 ile ekstremitelerde yaralanmaları olduğu ve bunun %22.0’sinin baş bölgesi yaralanmaları olduğunu ortaya koymuştur. Diğer bir çalışmada ise, en fazla üst ekstremitelerde (%46.2), daha sonra sırasıyla alt ekstremitelerde (%19.7) ve baş bölgesinde (%18.2) yaralanmaların olduğu görülmüştür (Yavuz vd., 2007). Benzer bir çalışmada, iş kazalarının %25.8’i parmak yaralanması, %25.6’sı alt ekstremitelerde yaralanması, %22.8’i üst ekstremitelerde (parmak hariç) yaralanması, %9.4’ü baş ve boyun yaralanması olarak meydana geldiği görülmüştür (Mehrdad vd., 2014).

Baret, çalışanı düşen nesnelere, bir yere veya kısma başını çarpmaya ve darbelere karşı koruyan, elektrik çarpmalarından, ergimiş metal sıçramalarından ve yanma gibi durumlar sonucu çalışanın baş kısmını koruyan bir kişisel koruyucu donanım (KKD)’dir.

KKD; 1) Çalışanı, yürütülen işten kaynaklanan, sağlık ve güvenliği etkileyen bir veya birden fazla riske karşı koruyan, çalışan tarafından giyilen, takılan veya tutulan, bu amaca uygun olarak tasarımı yapılmış tüm alet, araç, gereç ve cihazları, 2) Kişiyi bir veya birden fazla riske karşı korumak amacıyla üretici tarafından bir bütün haline getirilmiş cihaz, alet veya malzemeden oluşmuş donanımı, 3) Belirli bir faaliyette bulunmak için korunma amacı olmaksızın taşınan veya giyilen donanımla birlikte kullanılan, ayrılabilir veya ayrılamaz nitelikteki koruyucu cihaz, alet veya malzemeyi, 4) Kişisel koruyucu donanımın rahat ve işlevsel bir şekilde çalışması için gerekli olan ve sadece bu tür donanımlarla kullanılan değiştirilebilir parçaları olarak ifade edilmektedir (KKD, 2024). Bu yönetmeliğin Ek 2’sine göre kişisel koruyucu donanımlar (KKD); baş, kulak, göz ve yüz, solunum sistemi, el ve kol, ayak ve bacak, cilt, gövde ve karın, vücut koruyucuları olarak sınıflandırılmaktadırlar. En fazla ve yaygın kullanıma sahip KKD’lerden biri baretlerdir. Baret, kişisel koruyucu donanımların işyerlerinde kullanılması hakkında yönetmeliğine göre baş koruyucular sınıfında yer almaktadır. Bu baş koruyucular; endüstride kullanılan koruyucu baretler, Saçlı derinin korunması, koruyucu başlıklar olmak üzere 3 kısımdan oluşmaktadır. Endüstride kullanılan koruyucu baretler; madenler, inşaat sahaları ve diğer endüstriyel alanlarda kullanılan baş koruyucudur. Kepler, boneler, siperlikli veya siperiksiz saç fileleri ise saçlı deri korunması kısmına girmektedir. Kumaştan veya geçirimsiz kumaştan yapılmış boneler, kepler, gemici başlıkları ve benzerleri ise koruyucu başlık olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte; Kişisel koruyucu donanımların işyerlerinde kullanılması hakkında yönetmeliğinin Ek-3’ünde KKD kullanılmasının gerekli olabileceği işler ve sektörler; İnşaat işleri, özellikle iskeleler ve yüksekte çalışma platformlarının üstünde, altında veya yakınında yapılan işler, kalıp yapımı ve sökümü, montaj ve kurma işleri, iskelede çalışma ve yıkım işleri, Çelik köprüler, çelik yapılar, direkler, kuleler, hidrolik çelik yapılar, yüksek fırınlar, çelik işleri ve haddehaneler, büyük konteynırlar, büyük boru hatları, ısı ve enerji santrallerinde yapılan çalışmalar, Tüneller, maden ocağı girişleri, kuyular ve hendeklerde yapılan çalışmalar, Toprak ve kaya işleri, Yeraltında ve taşocaklarında yapılan işler, hafriyat işleri, kömür işletmelerinde yapılan dekapaj işleri, Cıvatalama işleri, Patlatma işleri, Asansörler, kaldırma araçları, vinç ve konveyörler civarında yapılan işler, Yüksek fırınlar, ergitme ocakları, çelik işleri, haddehaneler, metal işleri, demir işleme, presle sıcak demir işleme, döküm işleri,

Endüstriyel fırınlar, konteynırlar, makinalar, silolar, bunkerler ve boru hatlarında yapılan işler, Gemi yapım işleri, Demiryolu manevra işleri, Mezbahalarda yapılan işleri olarak belirtilmektedir.

Li vd., (2018), yapmış oldukları çalışmada; otomatik güvenlik kaskı tespiti hakkında bilgi verilmek, güvenlik kaskı takılıp takılmadığının tespit edilmesi için yeni ve pratik bir sistem önermişlerdir. Bu sistem, yaya tespiti sonucuna dayanarak güvenlik kaskı takma durumunu tespit etmektedir. Özellikle enerji alt istasyonlarında yürüyerek çalışan işçiler için güvenlik kaskı takma tespiti önemli bir görevdir. Bu çalışmada, söz konusu sistem sayesinde yürüyerek çalışan işçilerin güvenlik kaskı takıp takmadığını eş zamanlı olarak tespit edilebilmektedir.

Boonsirisumpun vd., (2018) yapmış olduğu çalışmada ise, kasksız bisikletçilerin otomatik olarak tespit edilmesi için derin öğrenme tekniklerinin, özellikle de Evrişimsel Sinir Ağlarının (CNN) ve Tek Atışlı Çoklu Kutu Dedektörü (SSD) yönteminin kullanımı ele alınmaktadır. Araştırmacılar dört farklı CNN modelini (VGG16, VGG19, GoogLeNet, MobileNets) test etmiş ve SSD ile MobileNets kombinasyonunun kask kullanımını tespit etmede en yüksek doğruluğu elde ettiğini bulmuşlardır. Video gözetiminden alınan 493 görüntü kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar 10 kat çapraz doğrulama kullanılarak değerlendirilmiştir. Çalışmada ayrıca farklı CNN modellerinin kasklı ve kasksız bisikletçileri tespit etme performansı karşılaştırılmış ve MobileNets'in Inception V3'ten daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Bu araştırmanın nihai hedefi, gelişmiş görüntü işleme ve derin öğrenme teknikleri aracılığıyla kask takma uyumluluğunu ve güvenliğini artırmaktır (Boonsirisumpun vd., 2018).

Devadiga vd., (2018) yapmış oldukları bir çalışmada, video gözetimi kullanarak bisiklet sürücüleri için gerçek zamanlı bir otomatik kask algılama sisteminin geliştirilmesini tartışmaktadır. Sistem, kask takılmaması nedeniyle iki tekerlekli araçlarda meydana gelen yüksek kaza riskini ele almayı amaçlamaktadır. Kasksız sürücüleri tespit ederek ve plakalarını yakalayarak, etkili kovuşturma için suçluların bir veritabanı oluşturulabilir. Önerilen çözüm, doğru ve uygun maliyetli kask tespiti elde etmek için makine öğrenimi ve görüntü işleme tekniklerinden yararlanmaktadır. Sistem, kamu bilincini artırmayı ve trafik suçlularının sayısını azaltmayı amaçlamaktadır. Makalede ayrıca arka plan, ilgili çalışma, soruna genel bakış ve geliştirilen sistemin yanı sıra sistemin test edilmesinden elde edilen sonuçlar da özetlenmektedir. Önerilen çözümü desteklemek için çeşitli mevcut çalışmalara ve teknolojilere atıfta bulunmaktadır (Devadiga vd., 2018).

Agarwal vd., (2015) makalesinde, özellikle iki tekerlekli araç sürücülerinin sayısının yüksek olduğu Hindistan'da güvenliği artırmak ve kazaları azaltmak amacıyla bisiklet sürücüleri için akıllı bir kask sisteminin geliştirilmesi ele alınmaktadır. Sistem, sürücünün kask taktığından emin olmak için kaskta ve bisiklette bulunan modüllerin yanı sıra bir kaza önleme algılama modülü de içermektedir. Ayrıca kask kullanımını artırmak, yol güvenliğini geliştirmek ve kaza durumunda yardım sağlamak için teknolojiden yararlanıyor. Sistem, kask olmadan aracın çalışmasını engelleme, engeller hakkında önceden bilgi sağlama ve kazalarda büyük ve küçük kayıpları ayırtma gibi özellikler içermektedir. Makalede ayrıca, önerilen sistemde sensör modülleri, RF vericiler, android uygulaması, GSM modülü, mikrodenetleyici ve çıkış sistemleri gibi teknolojilerin kullanımı tartışılmaktadır. Sonuç bölümünde, projenin daha da geliştirilmesi ve gerçek zamanlı uygulanması için potansiyel vurgulanmaktadır (Agarwal vd., 2015).

Kurkute vd., (2019) çalışmasında, Hindistan'da özellikle motosiklet kullanan çok sayıda orta sınıf birey için kask algılamaya yönelik akıllı bir sisteme duyulan ihtiyacı tartışmaktadır. Güvenlik için kask takmanın önemi vurgulanmakta ve motosikletin ateşlemesini kontrol ederek yalnızca sürücünün kask takması halinde çalışmasına izin verecek bir sistem önerilmektedir. Sistem, motorcuların güvenliğini artırmayı ve trafik kazalarında meydana gelen ölümlerin sayısını azaltmayı amaçlamaktadır. Araştırma çalışması, IoT ve kaza yönetimi teknolojilerini kullanan benzer projeler üzerine bir literatür araştırmasının yanı sıra bisiklet güvenlik sistemi geliştirme bağlamında yüz algılama ve kenar algılama için kullanılan çeşitli algoritma ve teknikleri içermektedir. Makale ayrıca önerilen sistem için donanım ve yazılım gereksinimlerini özetlemekte, uygulanan tekniklerin sonuçlarını ve tartışmalarını ele almakta ve akıllı kasklar, akıllı araba sistemleri, IoT tabanlı araba park sistemleri ve diğer yenilikçi teknolojiler ve sistemler üzerine çeşitli ilgili çalışmalara ve araştırmalara referanslar sunmaktadır (Kurkute vd., 2019).

Kask tespiti için Çift Kanallı Çok Ölçekli YOLOv5 (DCMS-YOLOv5) modeli anlatılmaktadır. Model, yanal bir bağlantıda özellik çıkarma ve füzyon gerçekleştirerek karmaşık sahnelerdeki küçük hedefleri tespit etme

zorluğunu ele almaktadır. Model, kask takma veri kümesi (SHWD) ile doğrulanmış ve diğer yöntemlerle karşılaştırılarak yüksek algılama doğruluğu ve güçlü genelleme yeteneği göstermiştir (Liu & Tian, 2023).

Allamki vd., (2019), çalışması makine öğrenimi ve CCTV kameraları kullanarak kask takmanın otomatik olarak algılanması için bir sistemin geliştirilmesini tartışan bir çalışmadır. Önerilen metodoloji, gerçek zamanlı kask tespiti için You Only Look Once (YOLO) adlı DNN tabanlı bir model kullanmaktadır. Dosyada ayrıca kask tespiti ile ilgili çalışmalar ve konuyla ilgili araştırma makalelerine referanslar da yer almaktadır. Dosyada ayrıca, yol güvenliği için otomatik plaka tanımda Optik Karakter Tanıma'nın (OCR) rolü tartışılmaktadır (Allamki vd., 2019).

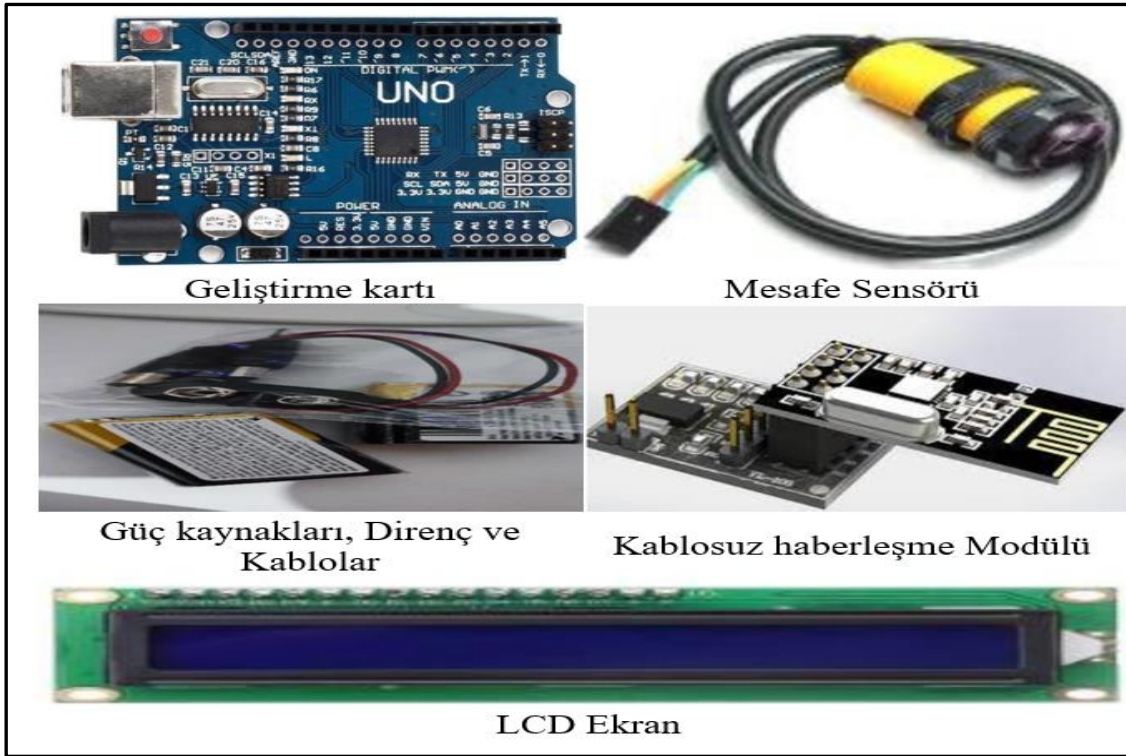
Long vd., (2019) çalışmasında, Enerji santrallerinde doğru kask takma tespiti için bir derin öğrenme yaklaşımı sunmaktadır. Önerilen sistem, özellikleri çıkarmak, koordinatları konumlandırmak ve nesnelere sınıflandırmak için tek atışlı çoklu kutu dedektörü (SSD) kullanmaktadır. Sistem, sık özellik haritasını zengin üst düzey semantik bilgiler içerecek şekilde optimize ederek küçük kaskları tespit etmenin zorluklarının üstesinden gelmektedir. Makalede ayrıca, sistemin tanıma doğruluğunu artırmak için video gözetiminde bağlam bilgisi analizinin önemi tartışılmaktadır. Deneyler 5.229 görüntüden oluşan bir veri kümesi üzerinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar önerilen sistemin etkinliğini ve pratikliğini göstermiştir (Long vd., 2019).

Bu çalışmanın kapsamı; madenlerde iş sağlığı ve güvenliği açısından çalışanların baş yaralanmalarının ana sebeplerinden biri olan baret takmama, kullanmama veya çıkarma problemini ortadan kaldırmak için baretin çıkarıldığını uzaktan algılayan ve ilgili ekrana çıkarıldığını haber veren bir baret tasarımı geliştirmektir.

2. Gereç ve yöntem

2. Equipment and method

Bu çalışmanın amacı, madenlerde iş sağlığı ve güvenliği açısından baş yaralanmalarının önemli nedenlerinden biri olan baret takmama, kullanmama veya çıkarma problemini ortadan kaldırmak için baretin çıkarıldığını uzaktan algılayan ve bu durumu ilgili ekranda bildiren bir baret tasarımı geliştirmektir. Tasarımda kullanılan malzemeler arasında Arduino Uno CH340, MZ80 mesafe sensörü, LCD i2c ekran, güç kaynağı, LED'ler, dirençler, kablolar, NRF24 kablosuz iletişim modülü ve adaptör bulunmaktadır. Bu malzemeler Şekil 1'de gösterilmiştir. Aşağıda, ilgili malzemelere dair detaylı bilgiler sunulmuştur:



Şekil 1. Madenci baret tasarımında kullanılan malzemeler
Figure 1. Materials used in miner helmet design

Arduino Uno CH340: Bilgisayar ile iletişim kuran ve içerisine program yazılımının yüklendiği mikroişlemci birimdir. Kablosuz iletişim modülünden gelen veriyi işlemek için bir tanesi verici devresinde diğeri alıcı devresinde olmak üzere 2 adet kullanılmıştır.

MZ80 mesafe sensörü: Sinyalin engel ile karşılaşması üzerine dijital veri üretilmesini sağlamaktadır.

LCD i2c ekran: LCD I2C modülü sayesinde 2x16 lcd ekranın çok sayıdaki kablo bağlantısıyla uğraşmadan, I2C protokolü ve sadece 2 kablo vasıtası ile kolay bağlantı sağlamaktadır. Ayrıca, Arduino ve Raspberry Pi projelerinde daha pratik kullanım imkânı da sağlamaktadır. Bununla birlikte, modüle entegre potansiyometre sayesinde ekran kontrastını da kolayca ayarlayabilmenize yardımcı olmaktadır.

Güç Kaynağı: Güç kaynağı, denetim biriminde bulunan alıcı devresinin ve baret üzerinde bulunan verici devresinin çalışabilmesi için gerekli olan elektrik enerjisinin sağlayan 9V pil kullanılmıştır. Her iki modül de taşınabilir olmasından dolayı şebeke beslemesi için gerekli olan adaptör kullanılmamıştır.

NRF24 kablosuz haberleşme modülü: NRF24 modülü ile baret üzerinde bulunan verici devresi ile denetleme biriminde bulunan alıcı devresi arasında kablosuz iletişim sağlanmaktadır.

3. Madenci baret tasarımı

3.1. Miner helmet design

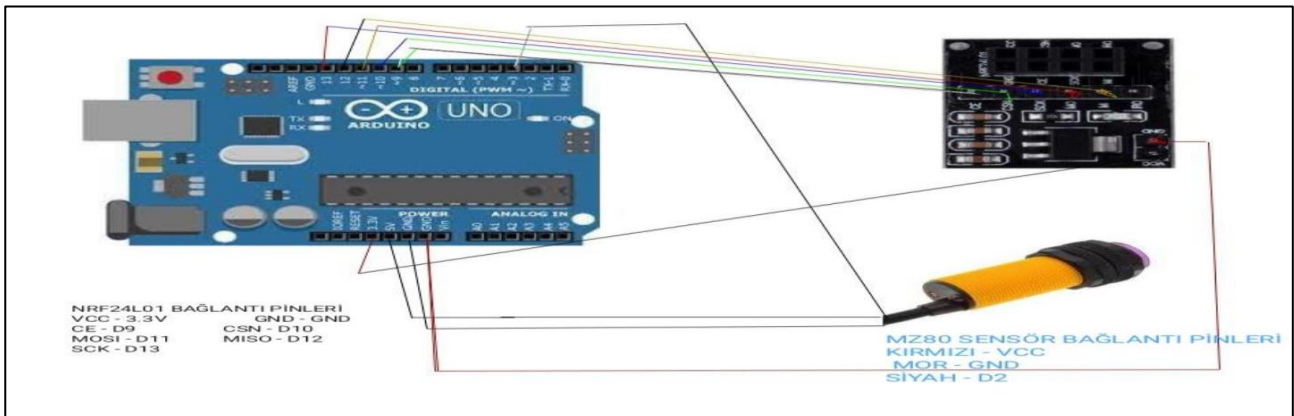
İlk önce madenci bareti tasarımında gereksinim duyulan malzemeler tedarik edilmiştir. Devre bağlantı işlemleri aşağıdaki şemalarda gösterildiği şekilde yapılmıştır. Baretin üzerine baretin takıldığını veya çıkarıldığını denetlenmesi için gerekli olan sensör takıldı (MZ80 Sensörü). Baret üzerine mikroişlemci (Arduino Uno CH340) ve kablosuz haberleşme modülü (NRF24 Kablosuz iletişim modülü) monte edildi. Program yazılımı Arduino IDE 1.8.5 programı üzerinde yapılmıştır. Alıcı devresi ve verici devresi için ayrı iki adet program yazılmıştır. Kablosuz iletişim için alıcı ve verici devrelerinde 1 er adet NRF24 modülü kullanıldı. NRF24 modülünün alıcı veya verici olarak kullanılacağı yazılımsal olarak belirlenmektedir. Bölüm 3.1 Verici devre tasarımı başlığı altında program yazılımları verilmiş olup alıcı ve verici devresi kodları derleyici üzerinde gösterilmiştir.

Devrenin çalışması şu şekildedir. İlk önce baret üzerinde bulunan sensörden (MZ80) gelen veri baret üzerindeki mikrodenetleyici tarafından algılanır ve değerlendirme işleminden sonra bu verinin çıktısı NRF24 modülü üzerinden gönderilir. Baret üzerinde bulunan verici devresinden gelen veri alıcı devresinde bulunan NRF24 modülü tarafından algılanır ve alıcı devresinde bulunan mikrodenetleyici tarafından değerlendirilerek çıkış birimi olan LCD ekran üzerinde baretin durumu ifade edilir.

3.1. Verici devre tasarımı

3.1.1. Transmitter circuit design

Madenci baretinin üzerine takılan verici devresine ait tasarım, Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Madenci baret tasarımında kullanılan verici devresi

Figure 2. Transmitter circuit used in miner helmet design

Madenci baretinin üzerine takılan verici devresine ait kod 1 ise aşağıda verilmiştir (Şekil 3).

```

verici_devresi | Arduino 1.8.5
Dosya Düzenle Taslak Araçlar Yardım

verici_devresi

#include <SPI.h>
#include <nRF24L01.h>
#include <RF24.h>
#include <LiquidCrystal_I2C.h>
RF24 radio(7, 8); // CE, CSN pinleri
LiquidCrystal_I2C lcd(0x27,16,2); // Bu kodu kullanırken ekranda yazı çıkmaz ise
0x27 yerine 0x3f yazınız !!
int MZ80 = 2;
const byte address[6] = "00001"; //verinin akacağı adres, bu adres alıcı ve
vericide aynı olmalıdır.
void setup() {
  Serial.begin(9600);
  radio.begin();
  radio.openWritingPipe(address);
  radio.setPALevel(RF24_PA_MIN); //burayı menzil-veri boyutu gibi koşulları göz
önünde bulundurup değiştirebilirsiniz.
  radio.stopListening();
  pinMode (MZ80, INPUT);
  delay(1000);
}
void loop() {
  int durum=digitalRead (MZ80);
  Serial.println (durum);
  delay(500);
  if (durum==0){
    const char text[] = "Takildi ";
    radio.write(text, sizeof(text));
    delay(100);
  }
}

```

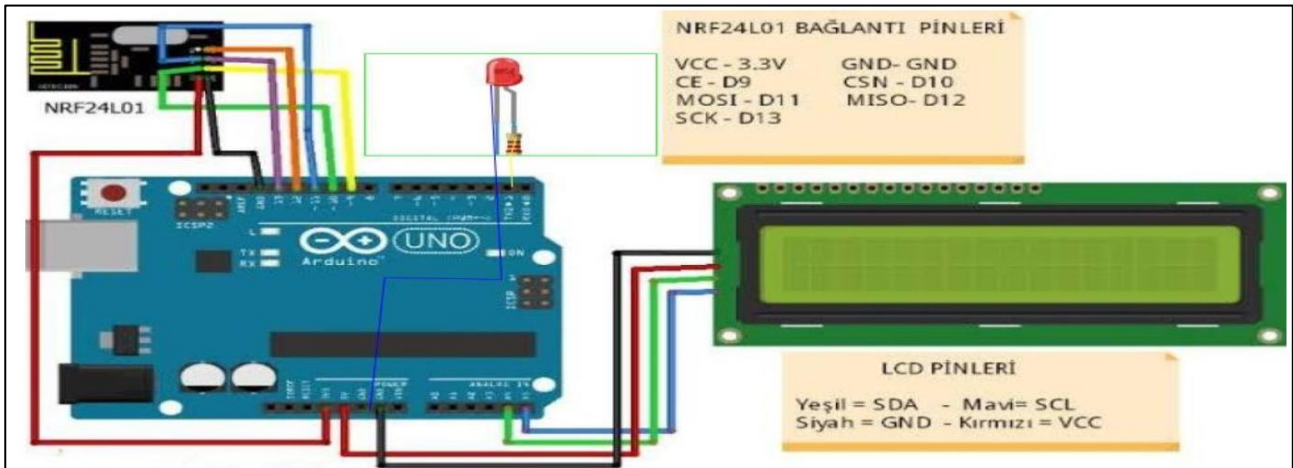
Şekil 3. Baret tasarımında kullanılan verici devre kodları

Figure 3. Transmitter circuit codes used in helmet design

3.2. Alıcı devre tasarımı

3.2. Receiver circuit design

Madenci baretinin üzerine takılan vericiden gelen veriyi alıp ekrana baretin takılı olup olmadığı belirten devreye ait tasarım, Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Madenci baret tasarımında kullanılan alıcı devresi

Figure 4. Receiver circuit used in miner helmet design

Baret tasarımında kullanılan alıcı devreye ait kod 2 ise aşağıda verilmiştir (Şekil 5).

```

alici_devresi

#include <LiquidCrystal_I2C.h>
#include <SPI.h>
#include <nRF24L01.h>
#include <RF24.h>
RF24 radio(7, 8); // CE, CSN pinleri
LiquidCrystal_I2C lcd(0x27,16,2); // Bu kodu kullanırken ekranda yazı çıkmaz ise 0x27 yerine 0x3f yazınız !!
int MZ80 = 3;
const byte address[6] = "00001"; //verinin akacağı adres, bu adres alıcı ve vericide aynı olmalıdır.
void setup() {
  Serial.begin(9600);
  radio.begin();
  radio.openReadingPipe(0, address);
  radio.setPALevel(RF24_PA_MIN);
  radio.startListening();
  lcd.init(); // LCD BAŞLATILMASINI SAĞLAR
  lcd.backlight(); // LCD İÇİN ARKA PLAN LEDİNİ YAKAR
  lcd.setCursor(0,0); // İlk satırın başlangıç noktası
  lcd.print("KASK PROJESİ");
  delay(2000);
  lcd.clear();
  lcd.print("BASLATILİYOR");
  delay(1000);
  lcd.clear();
}
void loop() {
  if (radio.available()) {
    char text[32] = "Takildi ";
    radio.read(&text, sizeof(text));
  }
}

```

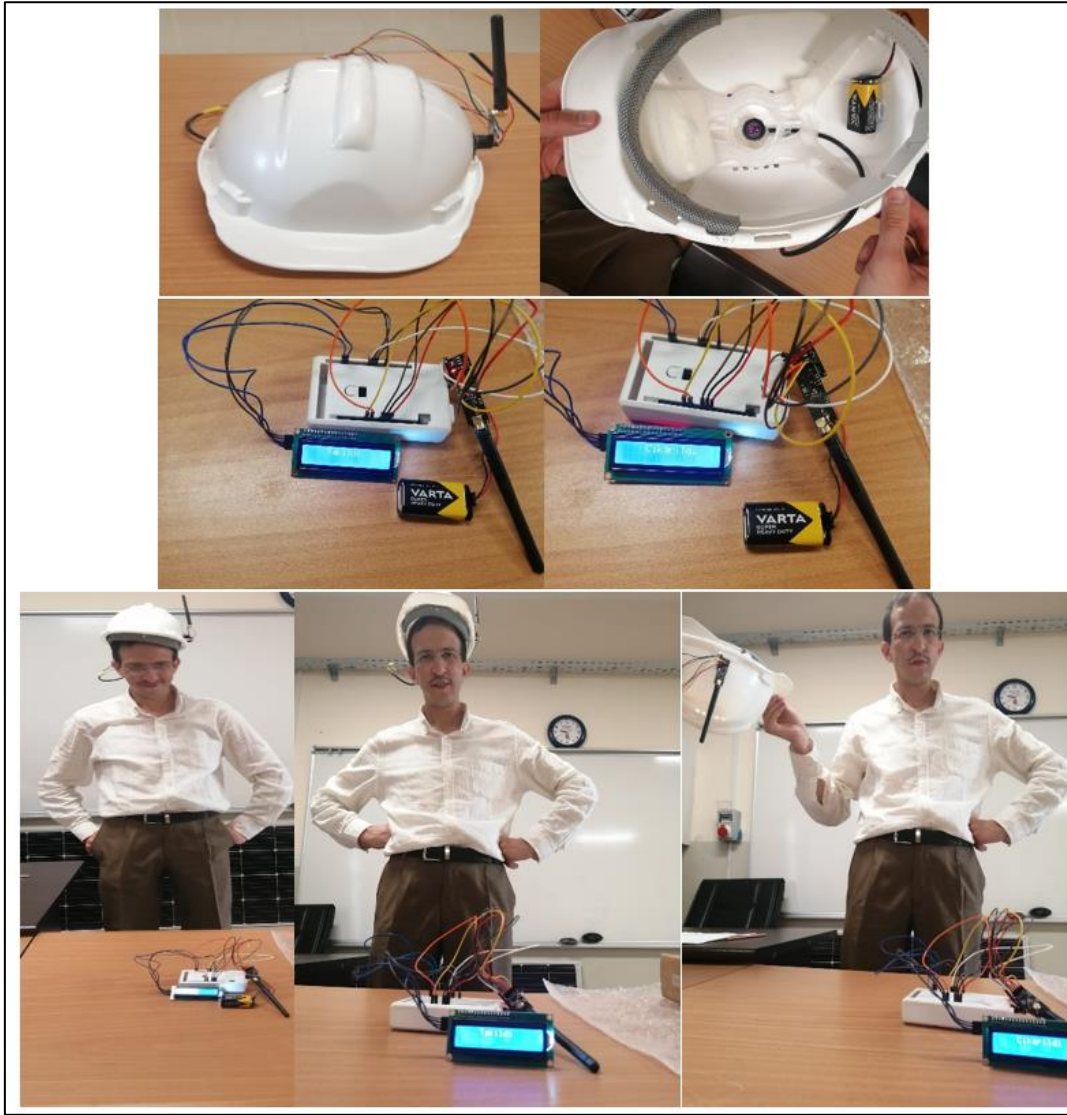
Şekil 5. Baret tasarımında kullanılan alıcı devre kodları

Figure 5. Receiver circuit codes used in helmet design

3. Bulgular

3. Results

Madenci baret tasarımının sonuçlarını ve elde edilen barete ait resimleri içeren Şekil 6'da aşına olmayanlar için detaylı bir açıklama yapmak faydalı olabilir. Çalışanın kullandığı kişisel koruyucu donanım olan bareti taktığında MZ80 sensörü baretin takılı olduğunu algılayarak baretin üzerinde yer alan NRF24 kablosuz iletişim modülü sayesinde diğer alıcı devresine veriyi iletmektedir. Daha sonra mikrodenetleyici veriyi değerlendirerek LCD ekran üzerinde baretin takılı olduğunu ekran başında kontrol eden çalışana bildirmektedir. Baretin çalışanın kafasında takılı olmadığı durumda ise benzer yolu izleyen verien son aşamada LCD ekranda baretin çıkarıldığını yazmaktadır (Şekil 6). Madencilik sektöründe çalışanların görev yaptıkları alanların arasındaki konum farklı olması ve sürekli çalışanların baret takıp takmadığının tespiti mümkün olamamakta ya da herhangi bir iş kazası meydana geldiğinde çalışanın baret takmamasına bağlı meydana gelebilecek iş kazasının hasar boyutunun fazla olması söz konusu olacaktır. Bu durum, özellikle madenciler için avantaj sağlayacaktır. Bununla birlikte, amirlerin veya işverenin çalışanın barecini takıp takmadığı kontrol etmesi açısından da fayda sağlayacağı öngörülmektedir.



Şekil 6. Madenci baret tasarımı
Figure 6. Miner helmet design

Ayrıca, baret tasarımı sonucunda birçok menzil testi yapılmıştır. Elde edilen menzil testlerine göre baretin 1 km alan içerisinde çalıştığı, daha sonrasında ise veri iletiminde hatalar meydana geldiği tespit edilmiştir. Veri iletimindeki hataların verinin iletiildiği ortama, hava koşullarına göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Bu konudaki çalışmaların geliştirilerek, daha sonraki güncellemeler de bu eksiklikler üzerine değerlendirmeler yapılacaktır. Bu tasarımın eksikliklerinin olmasına rağmen maden ocaklarında çalışanlar ve iş yerleri açısından güvenli, konforlu ve kullanılabilirlik açısından fayda sağlayacaktır.

4. Tartışma

4. Discussion

Çalışmaların gösterdiği gibi, iş kazaları ve özellikle de iş kazalarına bağlı ölümler, Türkiye'de ve dünya genelinde ciddi bir endişe kaynağıdır. Bu bağlamda, iş güvenliği önlemlerinin etkin bir şekilde uygulanması ve işçilerin kişisel koruyucu donanımları (KKD) doğru bir şekilde kullanması son derece önemlidir.

Öncelikle, iş kazalarının önemli bir kısmı üst ekstremité yaralanmalarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, baret gibi baş koruyucu donanımların kullanımı, işçilerin sağlığını ve güvenliğini korumak adına hayati öneme sahiptir. Yapılan çalışmalar, bu tür koruyucu ekipmanların doğru ve etkili bir şekilde kullanılmasının, iş kazalarının sayısını azaltmada önemli bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.

Ayrıca, teknolojinin gelişimiyle birlikte, iş güvenliği alanında da önemli ilerlemeler kaydedilmektedir. Örneğin, Li vd., (2018) ve diğer araştırmacılar, otomatik güvenlik kaskı tespiti gibi yenilikçi sistemlerin geliştirilmesiyle, işçilerin kişisel koruyucu donanımlarını daha etkin bir şekilde kullanmalarını sağlamayı amaçlamaktadır. Bu tür teknolojiler, iş kazalarının önlenmesi ve iş güvenliği standartlarının iyileştirilmesi açısından büyük potansiyele sahiptir. Yapılan çalışmalarda daha çok çalışanların görüntüleri üzerinden baret takıp takmadığı görüntü işleme yöntemleri ile tespit edilmeye çalışılmıştır (Agarwal vd., 2015; Boonsirisumpun vd., 2018; Devadiga vd., 2018; Kurkute vd., 2019; Li vd., 2018; Liu & Tian, 2023; Long vd., 2019). Bu çalışma da ise baretin çalışanın kafasında çıkarılıp çıkarılmadığı hareket sensörü vasıtasıyla tespit edilmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmalar daha çok motosiklet sürücüleri üzerine yapılmıştır, bu çalışma da ise maden çalışanlarının baret denetimi üzerine yapılmıştır. Ayrıca, Çelik vd. (2013), Karakurt vd. (2013), Kekeç vd., (2003), Mehrdad vd. (2014). Özkan vd., (2010) ve Yavuz vd., (2007) çalışmalarında elde edilen yaklaşık % 14.6 baş ve boyun yaralanmalarının önlenebileceği düşünülmektedir.

Ancak, teknolojik gelişmelerin yanı sıra, işçilerin eğitimi ve farkındalığının artırılması da önemlidir. İşçilerin, kişisel koruyucu donanımlarının gerekliliği konusunda eğitilmesi ve bu ekipmanları düzenli olarak kullanmaları teşvik edilmelidir. Ayrıca, işverenlerin ve işyeri yöneticilerinin, işçilerin KKD'yi doğru bir şekilde kullanıp kullanmadığını düzenli olarak kontrol etmeleri ve gerektiğinde gerekli önlemleri almaları önemlidir. Bununla birlikte, güç kaynağıyla ilgili olarak denetim merkezi sabit bir istasyon olursa alıcının beslemesi şebekeden yapılabilir.

Sonuç olarak, iş kazalarının önlenmesi ve iş güvenliği standartlarının iyileştirilmesi, hem işçilerin sağlığı ve güvenliği açısından hem de ekonomik açıdan büyük öneme sahiptir. Bu amaçla, işyerlerindeki iş güvenliği önlemlerinin ve kişisel koruyucu donanımların etkin bir şekilde uygulanması ve işçilerin bu ekipmanları düzenli olarak kullanması büyük önem taşımaktadır.

İş sağlığı ve güvenliği açısından madencilikte yaşanan baş yaralanma kaynaklı iş kazalarının meydana gelmesinin altında yatan sebepler çalışanın baretini takmaması, kullanmaması veya çalışma sahası içerisinde baretini çıkararak çalışmasıdır. Bu çalışma kapsamında; çalışanların baretini çıkardığı anda, uzaktan algılanarak ve ilgili ilgili mühendis veya çalışanın ekranına çıkarıldığını haber veren bir baret tasarımı geliştirilmiştir. Böylece, madenlerde iş sağlığı ve güvenliği kurallarına uymayan ve baret takmayan çalışanların iş kazasına yakalanmadan tespit edilerek ciddi iş kazalarının, ölümlerin veya yaralanmaların önüne geçilmesi sağlanmıştır. Çalışmada kullanılan MZ80 sensör yerine vücut ısısını denetleyen bir sensör kullanılması durumunda baretini kullanan personelin denetiminin daha güvenli bir şekilde yapılması da daha sonraki çalışmalarda ele alınması planlanmaktadır.

5. Sonuçlar

5. Conclusions

İş kazalarının çoğunluğu, çalışanların kişisel koruyucu donanımlarını (KKD) takmadığı durumlarda meydana gelmektedir. Bu bağlamda, çalışanın KKD'sini kullanması durumunda iş kazalarının zararları ya ortadan kalkacak ya da en aza inecektir. Madenlerde yaygın olan baş yaralanmalarına karşı önlem olarak, aşağıdaki adımlar önerilmektedir:

- Baret Takma ve İzleme: Yeni tasarlanan madenci baretinin, çalışan baretini çıkardığı anda ilgili mühendis veya teknikerin ekranında görünmesini sağlayacak bir sistem içermesi planlanmaktadır.
- Eğitim ve Uyarılar: Baretin çıkartıldığı durumu izleyen mühendis veya tekniker, gerekli eğitim ve uyarıları yaparak çalışanın baş yaralanmalarına karşı korunmasını sağlayacaktır.
- Çalışan Bilgilendirmesi: Çalışan, baretinden amirine sinyal gittiğini bildiğinde, baretini çıkarmadan kullanmaya devam ederek güvenli ve sağlıklı çalışmaya özen gösterecektir.

Tasarımı geliştirme geliştirme açısından öneriler ise;

- Estetik ve Ergonomi: İlerleyen çalışmalarda, baretin estetik ve ergonomik açıdan geliştirilmesi planlanmaktadır.
- Menzil Alanı: Baretin sinyal menzil alanının genişletilmesi hedeflenmektedir.

- Gaz Sensörleri: Özellikle yeraltı madencilik uygulamalarında zehirli, boğucu veya patlayıcı gazları tespit edebilen sensörlerin baret tasarımına eklenmesi düşünülmektedir.

Kaynaklar

References

- Agarwal, N., Singh, A. K., Singh, P. P., & Sahani, R. (2015). Smart helmet. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2(02), 3.
- Allamki, L., Panchakshari, M., Sateesha, A., & Pratheek, K. S. (2019). Helmet detection using machine learning and automatic License Plate Recognition. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, 6(12), 4475-4480.
- Boonsirisumpun, N., Puarungroj, W., & Wairotchanaphuttha, P. (2018). Automatic detector for bikers with no helmet using deep learning. In *2018 22nd International Computer Science and Engineering Conference (ICSEC)* (pp. 1-4). IEEE.
- Celik, K., Yilmaz, F., Kavalci, C., Ozlem, M., Demir, A., Durdu, T., ... & Yel, C. (2013). Occupational injury patterns of Turkey. *World journal of emergency surgery*, 8, 1-6
- Devadiga, K., Gujarathi, Y., Khanapurkar, P., Joshi, S., Deshpande, S., Devadiga, K., ... & Deshpande, S. (2018). Real time automatic helmet detection of bike riders. *International Journal*, 4, 146-148.
- Karakurt, Ü., Satar, S., Açıklım, A., Bilen, A., Gülen, M., & Baz, Ü. (2013). Acil tıp kliniğine başvuran iş kazalarının analizi. *The Journal of Academic Emergency Medicine*, 12, 19-23
- Kekeç, Z., Ünalın, D., Şenol, V., & Çetinkaya, F. (2003). Erciyes üniversitesi Tıp Fakültesi Acil Servisine başvuran iş kazalarının değerlendirilmesi. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Tıp Dergisi*, 17(4), 277-83.
- KKD, (2024). Kişisel koruyucu donanımların işyerlerinde kullanılması hakkında yönetmeliği, <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=18540&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5> (Erişim Tarihi: 25.03.2024)
- Kurkute, S., Ahirao, N., Ankad, R. G., & Khatal, V. B. (2019, February). IOT based smart system for the Helmet detection. In *Proceedings of International Conference on Sustainable Computing in Science, Technology and Management (SUSCOM)*, Amity University Rajasthan, Jaipur-India.
- Li, K., Zhao, X., Bian, J., & Tan, M. (2018). Automatic safety helmet wearing detection. *arXiv preprint arXiv:1802.00264*.
- Liu, Y., & Tian, Y. (2023). DCMS-YOLOv5: A Dual-Channel and Multi-Scale Vertical Expansion Helmet Detection Model Based on YOLOv5. *Engineering Letters*, 31(1).
- Long, X., Cui, W., & Zheng, Z. (2019). Safety helmet wearing detection based on deep learning. In *2019 IEEE 3rd information technology, networking, electronic and automation control conference (ITNEC)* (pp. 2495-2499). IEEE.
- Mehrdad, R., Seifmanesh, S., Chavoshi, F., Aminian, O., & Izadi, N. (2014). Epidemiology of occupational accidents in Iran based on social security organization database. *Iranian Red Crescent Medical Journal*, 16(1).
- Ozkan, S., Kilic, S., Durukan, P., Akdur, O., Vardar, A., Geyik, S., & İkizceli, İ. (2010). Occupational injuries admitted to the Emergency Department. *Ulus Travma Acil Cerrahi Derg*, 16(3), 241-7.
- SGK, (2024). 2022 yılı istatistik bilgi, <https://www.sgk.gov.tr/Istatistik/Yillik/fcd5e59b-6af9-4d90-a451-ee7500eb1cb4/> (Erişim Tarihi: 20.03.2024)
- Yavuz, M. S., Aşirdizer, M., Ulucay, T., Zeyfeoğlu, Y., Erbuyun, K., & Güllüçayır, S. (2007). İş kazası sonucu acil servise müracaat eden olgular. 6. *Manisa*, 6, 6-9.

Investigation of the performance of the elastomer-based soft robotic gripper produced by the bubble casting technique

Kabarcık döküm tekniği ile üretilen elastomer esaslı yumuşak robotik tutucunun performansının incelenmesi

Murat EROĞLU* 

Bursa Teknik Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, 16310, Bursa/Türkiye

• Received: 30.01.2023

• Accepted: 10.09.2024

Abstract

A soft robotic actuator was produced by the bubble casting technique, which is composed of elastomeric material. Investigations were conducted to determine how the viscosity of the liquid elastomer affected how the robotic actuator bent. The gripper's curvature, response time, and load-carrying capacity were measured, and the relation between applied air pressure and these characteristics was examined. Moreover, the effect of environmental factors (dry, wet and oily) on the load-carrying capacity of the gripper was investigated. These findings demonstrate that as applied air pressure is increased, the gripper's response time, curvature, and load-carrying capacity all increase. For all applied pressures, the highest load-carrying capacity of the gripper was observed in a dry environment. The grippers load-carrying capacity in a dry environment was approximately 2.5 g, 3.5 g, and 5.9 g at pressures of 30 kPa, 35 kPa, and 40 kPa, respectively. By altering the waiting time, the elastomer's viscosity could be managed. The ideal waiting time was found to be between 3 and 4 minutes for optimal bending performance. If the soft robotic gripper is improved to achieve greater performance, it will be suitable for real-world applications.

Keywords: Bubble casting technique, Elastomer, Performance, Soft robotic gripper, Soft robotic actuator

Öz

Kabarcık döküm tekniği ile elastomerik malzemeden oluşan yumuşak bir robotik aktüatör üretilmiştir. Sıvı elastomerin viskozitesinin robotik aktüatörün bükülme şeklini nasıl etkilediğini belirlemek için araştırmalar yapıldı. Tutucunun eğriliği, tepki süresi ve yük taşıma kapasitesi ölçülmüş ve uygulanan hava basıncı ile bu özellikler arasındaki ilişki incelenmiştir. Ayrıca çevresel faktörlerin (kuru, ıslak ve yağlı) tutucunun yük taşıma kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu bulgular, uygulanan hava basıncı arttıkça tutucunun tepki süresinin, eğriliğinin ve yük taşıma kapasitesinin tamamının arttığını göstermektedir. Uygulanan tüm basınçlar için tutucunun en yüksek yük taşıma kapasitesi kuru ortamda gözlemlenmiştir. Üretilen robotik tutucuların kuru ortamda yük taşıma kapasitesi, 30 kPa, 35 kPa ve 40 kPa basınçları için sırasıyla yaklaşık 2,5 g, 3,5 g ve 5,9 g olmuştur. Bekleme süresinin değiştirilmesiyle elastomerin viskozitesi yönetilebilir. Optimum bükme performansı için ideal bekleme süresi 3 ile 4 dakika arasında bulunmuştur. Yumuşak robotik tutucu, daha yüksek performans elde etmek için geliştirilirse, gerçek dünya uygulamaları için uygun olacaktır.

Anahtar kelimeler: Elastomer, Kabarcık döküm tekniği, Performans, Yumuşak robotik tutucu, Yumuşak robotik aktüatör

*Murat EROĞLU; murat.eroglu@btu.edu.tr

1. Introduction

Soft robotic actuators can easily be used as soft robotic gripper to achieve complex tasks such as gentle gripping (Hawkes et al., 2017; Overvelde et al., 2015; Polygerinos et al., 2015; Roche et al., 2014; Yang et al., 2016). Using soft robotics and gripper technology, real-world examples of object detection and handling jobs include picking and arranging items in a warehouse, handling delicate or irregularly shaped products in manufacturing, and even supporting surgical procedures in the medical industry (Majidi, 2014). Because of their special blend of flexibility and bioinspired motion, soft robotic actuators are more appealing for a range of cutting-edge applications than rigid robots are (Majidi, 2014). Recent advancements in modelling, computation, and manufacturing that make it possible to design, program, and assemble different kinds of soft robotic grippers are the driving forces behind this emerging field. While soft actuators that are activated chemically, thermally, electrically, or magnetically have been demonstrated (Acome et al., 2018; Boley et al., 2019; Guseinov et al., 2020; Hu et al., 2018; Kanik et al., 2019; Kim et al., 2018; Sydney Gladman et al., 2016), silicone-bodied pneumatic robots that are powered by pressurized voids have attracted considerable attention due to their straightforward and fast actuation (Gorissen et al., 2017; Polygerinos et al., 2017). Soft pneumatic actuators are among the most traditional but are still widely used actuation methods in soft robotics today because of their many benefits, such as their affordability, robustness, and ease of manufacture. The process of actuator creation involves applying pressure from a gas or liquid to a highly malleable chamber (Gorissen et al., 2017; Polygerinos et al., 2017).

On the other hand, it is difficult to manufacture soft pneumatic actuators, especially the void, so sequential moulding techniques and removable frameworks that are customized for particular actuators are typically used. For example, bubble casting is a simple and adaptable fabrication technique to produce monolithic actuators using the principles and instruments of fluid mechanics developed by Jones et al. in 2021. However, the performance of the soft robotic actuator produced by the bubble casting method as a gripper has not been investigated in detail (Jones et al., 2021).

In this paper, a pneumatic elastomer-based gripper was fabricated by bubble casting technique for use in soft robotic grippers. Firstly, the effect of the viscosity of the liquid elastomer on the bending behaviour of the robotic gripper was examined. Secondly, the relation between applied air pressure and the gripper's curvature, response time, and load-carrying capacity. Understanding how environmental factors (dry, wet, and oily) affect the gripper's ability to support loads was investigated. This work not only describes the impact of air pressure and the working environment on the performance of the gripper but also reports an ideal waiting time for the optimum bending behaviour.

2. Material and method

Schematic illustrations for the fabrication steps of the bubble-casting soft robotic grippers are represented in Figure 1. Firstly, the mould with a cylindrical hole of 4 mm diameter between two acrylic plates was prepared by CNC milling (step i). Vinyl polysiloxane (VPS) silicone elastomers were used to make the soft robotic grippers. Chemical, physical and mechanical properties of the vinyl polysiloxane are given in Table 1. The prepolymer base (Zhermack elite double 22) and curing catalyst (Zhermack elite double 22) were mixed manually in a 1:1 weight ratio to start the curing process. The polymer melt progressively solidifies at $t = 0$ after mixing, changing the elastic body from the viscous fluid. Then, the mould was filled by injecting the uncured elastomer liquid (step ii). After, the air was injected into the elastomer while it was still liquid to create an elongated bubble that formed the gripper's inner void (step iii). The liquid elastomer was then allowed to cure for 10 minutes at room temperature (step iv). Afterwards, the cured VPS elastomer was demoulded (step v). Finally, by attaching a ~ 2 mm thickness strain-limiting layer (Dragon Skin 10) to the cured elastomer, the bubble-casting soft robotic was acquired (step vi).

Table 1. Chemical, physical and mechanical properties of the vinyl polysiloxane

Chemical formula	Hardness (Shore A)	Load at break	Elongation at break	Tear resistance
$[(CH_2=CH)CH_3Si-O]$	23	2.6 N/mm ²	440 %	5.3 N/mm ²

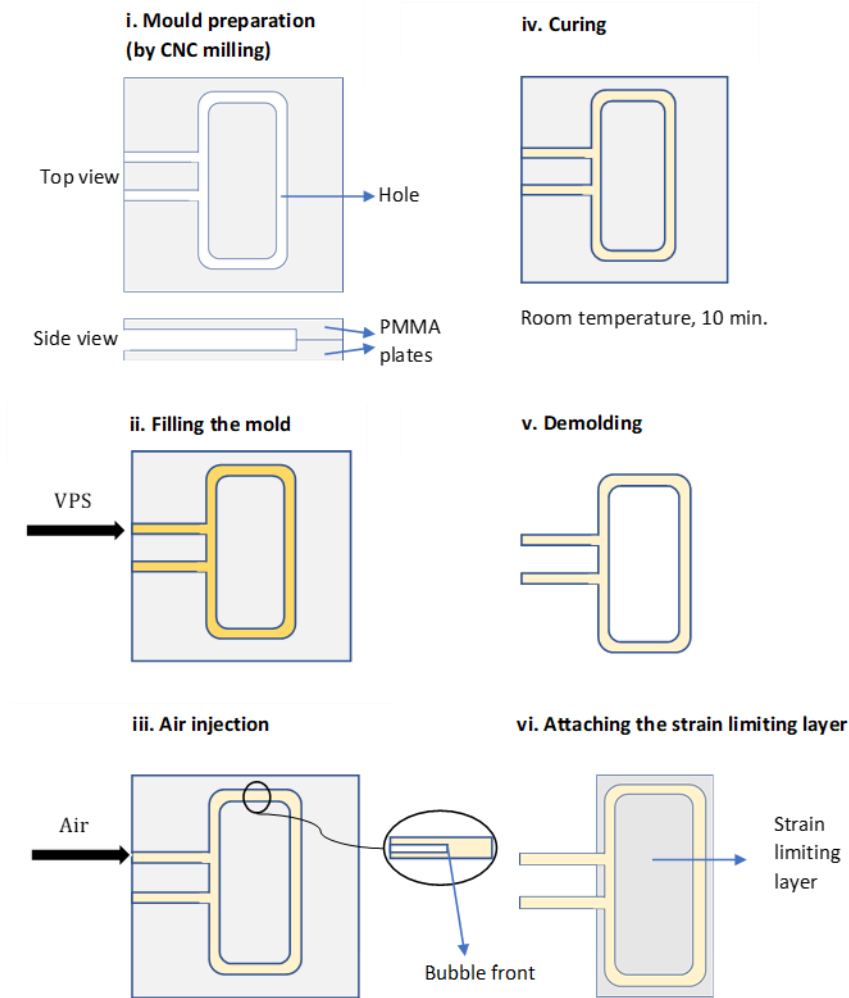


Figure 1. Schematic drawings of the fabrication processes of the bubble-casting soft robotic gripper.

A digital microscope (Jiusion Wifi USB Digital Handheld Microscope) was used to examine the specimen's cross-section images. To take the photographs of the grippers, a cell phone camera was used. Used a syringe fitted on a 6V micro air pump to inflate the soft robotic grippers after piercing them with syringe needles. A manometer is used to measure air pressure, a range of 0-100 kPa. The response time was calculated by recording all the time between the original and resultant curvature of the gripper when applied a certain pressure. The load-carrying capacity was evaluated by grasping and holding the cylindrical specimens with a known weight and a 5 mm diameter by the gripper.

3. Results and discussion

The geometric shape of the cross-section of the grippers is formed by a two-stage mechanism. The final shape is created by simultaneously gravity-driven drainage and elastomer curing after the air bubble injection causes the uncured melt to deposit a thin polymer annulus in the mould. In addition, the viscosity of the uncured elastomer right before the bubble injection has a crucial role in the cross-section shape of the gripper. Hence, the final void shape of the gripper can be adjusted by controlling the waiting time [16].

In experiments, the waiting time was changed from 0 to 5 minutes to optimize the gripper's cross-sectional geometry (Figure 2). For this purpose, we examined the bending behaviour of all samples after applying air pressure to determine the optimized cross-section geometry. Waiting time of fewer than 3 minutes, the samples did not show bending as they were torn at their joints (red dashed lines) immediately after applying pressure due to their insufficient annulus thickness (Figure 2(a-b)). The thicknesses of the thinnest parts of the annulus of the samples are 92 μm , 163 μm and 1134 μm , respectively. Additionally, the density and shore A hardness of the samples are 1.14 g/cm^3 and 22, respectively. Samples with a waiting time of 3 to 4 minutes exhibited bending up to 72 % curvature without tearing (Figure 2(c-d)). For a waiting time of more than 4 minutes, the

samples did not show bending due to their symmetrical void geometry (Figure 2(e-f)). The waiting time for samples with optimum geometry was determined as 3 to 4 minutes. Also, the surface of the robotic gripper did not exhibit any porosity (Figure 2(g)).

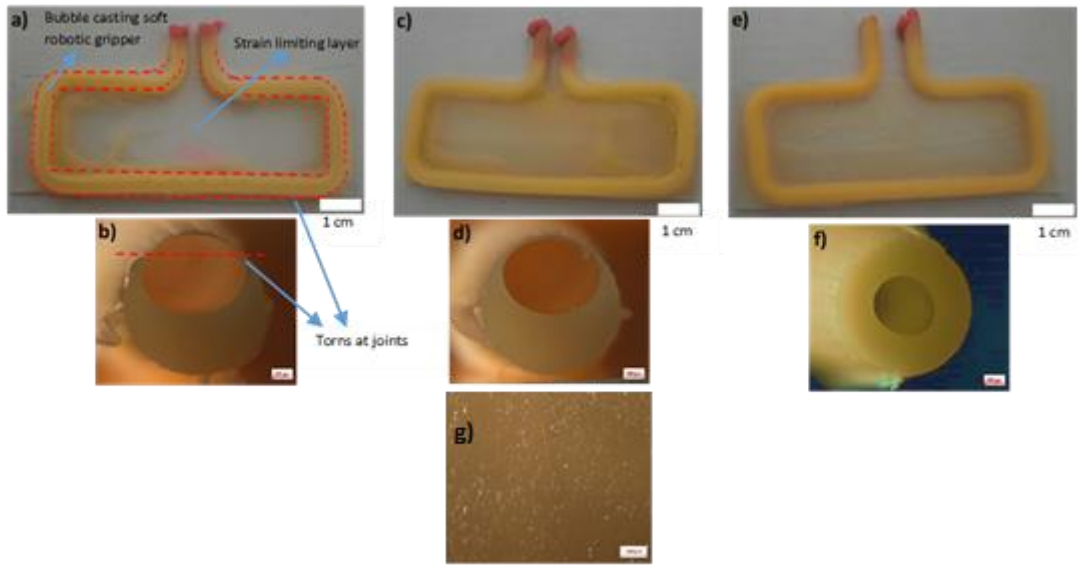


Figure 2. Representative photographs and cross-sectional digital microscope images of bubble-casting soft robotic grippers produced with various waiting times: a-b) Waiting time < 3 min. , c-d) 3 min. < Waiting time < 4 min. , e-f) 4 min. < Waiting time. g) Surface image of the gripper.

As is well known, air pressure can be used to precisely and swiftly regulate the curvature of the soft robotic gripper, which is crucial for practical applications. The curvature of the gripper is displayed in Fig. 3 as a function of air pressure. The curvature of the gripper can be precisely adjusted by controlling the air pressure, which is increased as pressure is increased up to 40 kPa. The adjustable curvature range of the gripper is 28 1/m to 72 1/m. At pressures above 40 kPa, the gripper loses its ability to bend due to tearings in the joints of the gripper. Similarly, in the literature, it was determined that the pneumatic gripper bends at pressures between 20 kPa and 40 kPa and that the bending increases as the pressure increases (Jones et al., 2021).

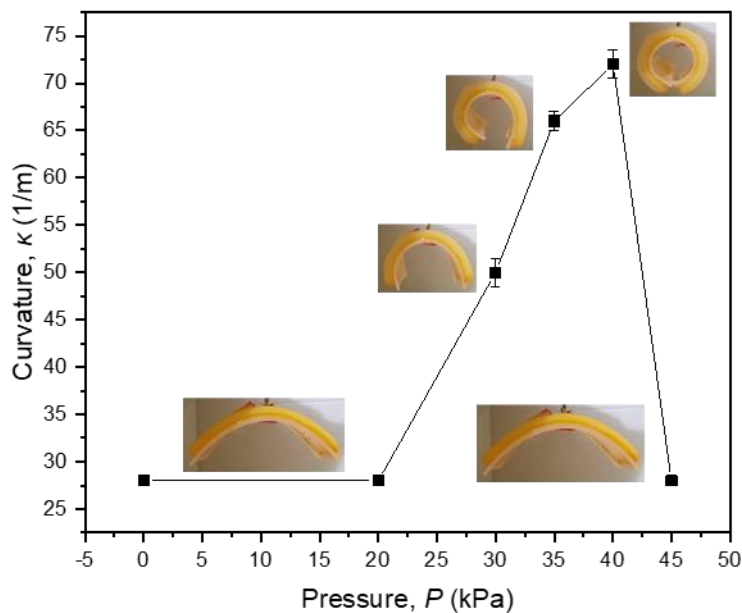


Figure 3. The soft robotic gripper curvature is a function of air pressure applied.

Figure 4 provides information about the gripper's response time. The pressure-induced change in curvature is nearly linear concerning a function of the pressure applied. As well, the robotic gripper showed a quicker

response time when 40 kPa pressure was applied compared to 30 kPa and 35 kPa pressures. The pressure response rate of the gripper under 40 kPa, 35 kPa, and 30 kPa pressure were approximately 1.2 s, 2.3 s, and 5.8 s for curvature from 28 1/m to 50 1/m. The outcome is attributed to the increase in the velocity of the air entering the gripper per unit of time with the increase in pressure, as the velocity of the air increases, the inside of the gripper reaches the desired pressure more quickly, causing the gripper to bend. These results suggest that the grip and release of bubble-casting soft robotic grippers can be precisely controlled by adjusting applied air pressure. However, studies in the literature have determined that the response times of pneumatic grippers are shorter (0.05 s to 1.0 s) (Gorissen et al., 2017). Due to the thin structure of the produced robotic gripper, the soft robotic gripper lost its function as a result of tears in the elastomer when high pressures (> 40 kPa) were reached. Therefore, the response time remained short because the air pressure could not be increased.

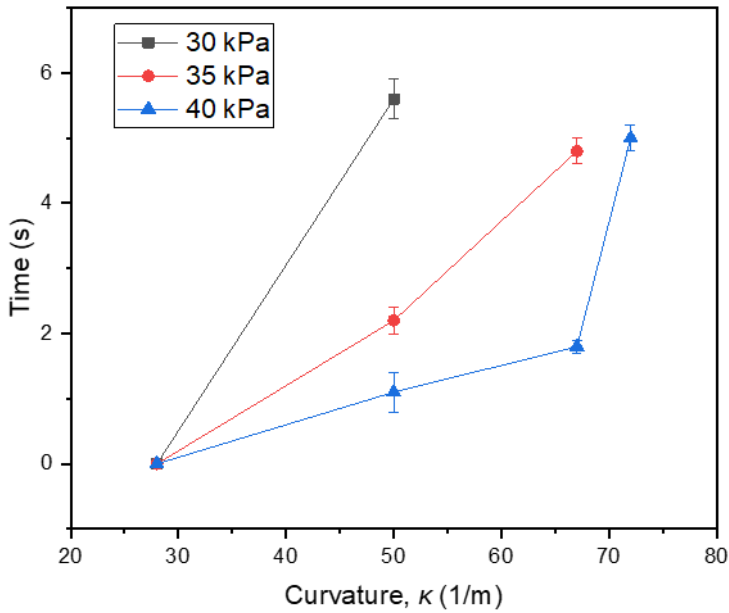


Figure 4. Response time as a function of the soft robotic gripper curvature for varied pressure.

The load-carrying capacity has a crucial role in the practical application of soft robotic grippers, as is well known. Here, the pressure-induced load-carrying capacity of the gripper was also evaluated at 30 kPa, 35 kPa and 40 kPa pressures and compared under different environments (dry, moist and oily). The load-carrying capacity of the gripper increased increasing in applied air pressure for all environments. In addition, the highest load-carrying capacity for the gripper at all pressures was observed under a dry environment because of interactions of van der Waals between the surfaces of the gripper and the sample. Under a dry environment, the load-carrying capacity of the gripper for pressures of 30 kPa, 35 kPa and 40 kPa was about 2.5 g, 3.5 g and 5.9 g, respectively. These results also support the potential of the bubble casting manufacturing technique for soft robotic gripper production. However, studies in the literature have shown that pneumatic grippers can carry objects in the range of kg (Boley et al., 2019). The reason for this situation may be that high air pressures cannot be applied to the produced robotic gripper.

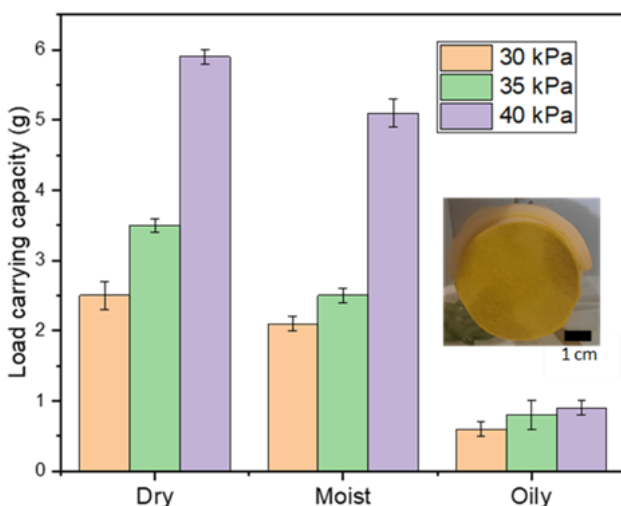


Figure 5. The load-carrying capacity of the gripper as a function of air pressure applied under different environments.

To evaluate the durability of the fabricated grippers, additional tests were conducted. The grippers were grasped to the samples and subjected to repeatable gripping and releasing cycles at varied pressures under dry conditions. Over 100 cycles, the grippers continued to function without noticeably reducing their load-carrying capacity or response time (Figure 6 and Figure 7).

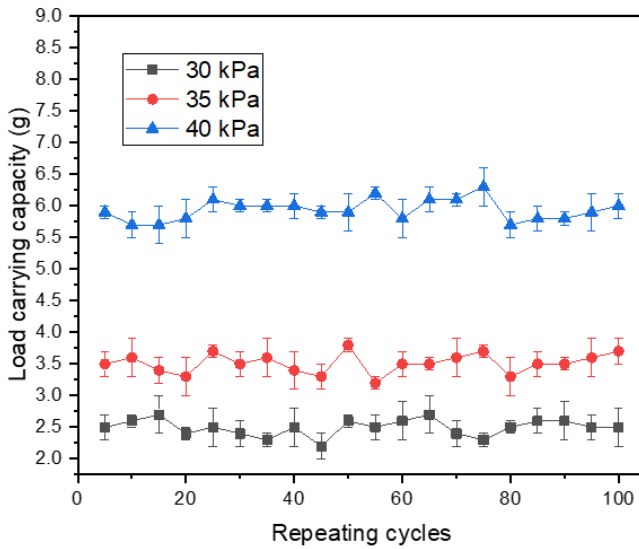


Figure 6. The repeatable load-carrying capacity of the gripper after more than 100 times cycles of gripping and releasing at varied pressures under dry conditions.

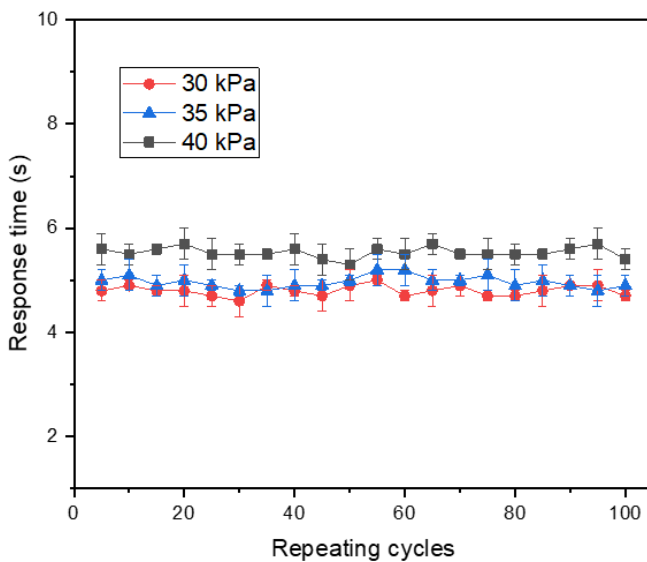


Figure 7. Repeatable response time of the gripper after more than 100 times cycles of gripping and releasing at varied pressures under dry conditions.

4. Conclusions

A new soft robotic gripper that uses compressed air to grasp is prepared by bubble casting technology. Investigations were done into how the liquid elastomer's viscosity affected how the robotic gripper bent. In addition, the curvature, response time and load-carrying capacity of the gripper were evaluated, along with the relation between air pressure was investigated. By adjusting the waiting time, the elastomer's viscosity could be managed. The ideal waiting period was found to be between 3 and 4 minutes for optimal bending performance. In a dry environment, the gripper's load-carrying capability was roughly 2.5 g, 3.5 g, and 5.9 g at pressures of 30 kPa, 35 kPa, and 40 kPa, respectively. The curvature, which increased as the amount of applied air pressure increased, reached its highest value of % 72 when 40 kPa pressure was reached. Furthermore, in comparison to 30 kPa and 35 kPa pressure, the robotic gripper responded more quickly to pressure applied at 40 kPa. As well, for all environments (dry, moist and oily), the gripper's load-carrying capacity increased increasing air pressure up to 40 kPa. These results show that the response time, curvature and load-carrying capacity of the gripper increase as the amount of air pressure being applied rises. Additionally, the gripper's highest load-carrying capacity at all pressures was seen in a dry environment. The soft robotic gripper will be appropriate for practical applications if it is optimized to achieve higher performance.

Author contribution

Murat EROĞLU made this manuscript and did the research.

Declaration of ethical code

This paper does not report research that requires ethical approval. Consent to participate or consent to publish statements are accordingly also not required.

Conflicts of interest

The corresponding author states that there is no conflict of interest.

References

- Acome, E., Mitchell, S. K., Morrissey, T., Emmett, M., Benjamin, C., King, M., Radakovitz, M., & Keplinger, C. (2018). Hydraulically amplified self-healing electrostatic actuators with muscle-like performance. *Science*, *359*(6371), 61–65. [https://doi.org/ 10.1126/science.aao6139](https://doi.org/10.1126/science.aao6139)
- Boley, J. W., Van Rees, W. M., Lissandrello, C., Horenstein, M. N., Truby, R. L., Kotikian, A., Lewis, J. A., & Mahadevan, L. (2019). Shape-shifting structured lattices via multimaterial 4D printing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *116*(42), 20856–20862. [https://doi.org/ 10.1073/pnas.1908806116](https://doi.org/10.1073/pnas.1908806116)
- Gorissen, B., Reynaerts, D., Konishi, S., Yoshida, K., Kim, J., & De Volder, M. (2017). Elastic inflatable actuators for soft robotic applications. *Advanced Materials*, *29*(43), 1604977. [https://doi.org/ 10.1002/adma.201604977](https://doi.org/10.1002/adma.201604977)
- Guseinov, R., McMahan, C., Pérez, J., Daraio, C., & Bickel, B. (2020). Programming temporal morphing of self-actuated shells. *Nature Communications*, *11*(1), 1–7. <https://doi.org/10.15479/AT:ISTA:7154>
- Hawkes, E. W., Blumenschein, L. H., Greer, J. D., & Okamura, A. M. (2017). A soft robot that navigates its environment through growth. *Science Robotics*, *2*(8), eaan3028. [https://doi.org/ 10.1126/scirobotics.aan3028](https://doi.org/10.1126/scirobotics.aan3028)
- Hu, W., Lum, G. Z., Mastrangeli, M., & Sitti, M. (2018). Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion. *Nature*, *554*(7690), 81–85. [https://doi.org/ 10.1038/nature25443](https://doi.org/10.1038/nature25443)
- Jones, T. J., Jambon-Puillet, E., Marthelot, J., & Brun, P.-T. (2021). Bubble casting soft robotics. *Nature*, *599*(7884), 229–233. [https://doi.org/ 10.1038/s41586-021-04029-6](https://doi.org/10.1038/s41586-021-04029-6)
- Kanik, M., Orguc, S., Varnavides, G., Kim, J., Benavides, T., Gonzalez, D., Akintilo, T., Tasan, C. C., Chandrakasan, A. P., & Fink, Y. (2019). Strain-programmable fiber-based artificial muscle. *Science*, *365*(6449), 145–150. [https://doi.org/ 10.1126/science.aaw2502](https://doi.org/10.1126/science.aaw2502)
- Kim, Y., Yuk, H., Zhao, R., Chester, S. A., & Zhao, X. (2018). Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials. *Nature*, *558*(7709), 274–279. [https://doi.org/ 10.1038/s41586-018-0185-0](https://doi.org/10.1038/s41586-018-0185-0)
- Majidi, C. (2014). Soft robotics: A perspective—Current trends and prospects for the future. *Soft Robotics*, *1*(1), 5–11. [https://doi.org/ 10.1089/soro.2013.0001](https://doi.org/10.1089/soro.2013.0001)
- Overvelde, J. T., Kloek, T., D'haen, J. J., & Bertoldi, K. (2015). Amplifying the response of soft actuators by harnessing snap-through instabilities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*(35), 10863–10868. [https://doi.org/ 10.1073/pnas.1504947112](https://doi.org/10.1073/pnas.1504947112)
- Polygerinos, P., Correll, N., Morin, S. A., Mosadegh, B., Onal, C. D., Petersen, K., Cianchetti, M., Tolley, M. T., & Shepherd, R. F. (2017). Soft robotics: Review of fluid-driven intrinsically soft devices; manufacturing, sensing, control, and applications in human-robot interaction. *Advanced Engineering Materials*, *19*(12), 1700016. [https://doi.org/ 10.1002/adem.201700016](https://doi.org/10.1002/adem.201700016)
- Polygerinos, P., Wang, Z., Galloway, K. C., Wood, R. J., & Walsh, C. J. (2015). Soft robotic glove for combined assistance and at-home rehabilitation. *Robotics and Autonomous Systems*, *73*, 135–143. [https://doi.org/ 10.1016/j.robot.2014.08.014](https://doi.org/10.1016/j.robot.2014.08.014)

- Roche, E. T., Wohlfarth, R., Overvelde, J. T., Vasilyev, N. V., Pigula, F. A., Mooney, D. J., Bertoldi, K., & Walsh, C. J. (2014). A bioinspired soft actuated material. *Advanced Materials*, 26(8), 1200–1206. <https://doi.org/10.1002/adma.201304018>
- Sydney Gladman, A., Matsumoto, E. A., Nuzzo, R. G., Mahadevan, L., & Lewis, J. A. (2016). Biomimetic 4D printing. *Nature Materials*, 15(4), 413–418. <https://doi.org/10.1038/nmat4544>
- Yang, D., Verma, M. S., So, J., Mosadegh, B., Keplinger, C., Lee, B., Khashai, F., Lossner, E., Suo, Z., & Whitesides, G. M. (2016). Buckling pneumatic linear actuators inspired by muscle. *Advanced Materials Technologies*, 1(3), 1600055. <https://doi.org/10.1002/admt.201600055>

Determination of biodegradation performance for fabricated by MEW chitosan/PCL composite stents with in vitro tests

MEW ile üretilmiş kitosan/PCL kompozit stentlerin in vitro testlerle biyobozunma performansının tespiti

Yusuf Burak BOZKURT* 

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum

• Received: 01.07.2024

• Accepted: 10.09.2024

Abstract

Today, biodegradable implants have begun to become a serious alternative to permanent implant groups. Especially the development of polymer material technology can be an alternative to metallic medical instruments. An innovative manufacturing method for the fabricated of these polymeric implants is melt electrowriting (MEW). This innovative method, which emerged as a result of studies on the production quality of additive manufacturing technology, is used in products with smaller and more complex geometries, such as stents. It is anticipated that this method, which is particularly convenient for patient-specific implant models, will have an important place in the implant production market in the future. Within the framework of this perspective, in this study, a study was conducted on the polycaprolactone group using the MEW method. In order to improve the biodegradability character, biodegradability experiments of chitosan-doped stents were conducted in vitro. The degradation character of the samples subjected to immersion corrosion in two different media for 1, 7, 14 and 21 days was examined based on residual mass. It has been determined that chitosan reinforcement has a buffering effect and plays a retarding role on the degradation time. When the degradation rates were examined, it was determined that the polycaprolactone stent immersed in artificial body fluid for 21 days experienced the maximum mass loss of 1.6×10^{-2} gr. The value measured for this stent at the end of the first day was 5.8×10^{-4} gr. At the end of 21 days, the minimum loss was obtained for the chitosan-doped polycaprolactone stent in artificial body fluid (7.98×10^{-3} gr).

Keywords: Biodegradation, Chitosan, Melt electrowriting, Polycaprolactone (PCL), Stents.

Öz

Günümüzde biyobozunur implantlar kalıcı implant gruplarına ciddi alternatif olmaya başlamıştır. Özellikle polimer malzeme teknolojisinin gelişmesi metalik gruptaki tıbbi enstrümanlara alternatif olabilmektedir. İşte bu polimerik implantların üretimi için yenilikçi bir üretim metodu da melt electrowritingtir (MEW). Eklemeli imalat teknolojisinin üretim kalitesi üzerine yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkan bu yenilikçi yöntem stentler gibi daha küçük ve kompleks geometriye sahip ürünlerde kullanılmaktadır. Özellikle hastaya özel implant modeli için oldukça elverişli olan bu yöntemin gelecekte implant üretim pazarında önemli bir yere sahip olacağı ön görülmektedir. Bu perspektif çerçevesinde bu çalışmada da MEW yöntemi kullanılarak polikarbolakton grubu üzerine bir çalışma yürütülmüştür. Biyobozunur karakterinin geliştirilmesi amacıyla kitosan takviyesi yapılan stentlerin biyobozunurluk deneyleri in vitro ortamda gerçekleştirilmiştir. İki farklı ortamda 1, 7, 14 ve 21 gün esas alınarak daldırılmalı korozyona tabi tutulan numunelerin bozunma karakteri kütle kaybı esas alınarak incelenmiştir. Chitosan takviyesinin tampon etkisi göstererek bozunma süresi üzerinde geciktirici bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Bozunma miktarları incelendiğinde, yapay vücut sıvısı içinde 21 gün bekletilmiş polikarbolakton stentin $1,6 \times 10^{-2}$ gr ile maksimum kütle kaybını yaşadığı tespit edilmiştir. 1. günün sonunda bu stent için ölçülen değer $5,8 \times 10^{-4}$ gr dir. 21 gün sonunda minimum kayıp yapay vücut sıvısı içinde kitosan takviyeli polikarbolakton stent için elde edilmiştir ($7,98 \times 10^{-3}$ gr).

Anahtar kelimeler: Biyobozunurluk, Kitosan, Melt electrowriting, Polikarbolakton, Stents

*Yusuf Burak BOZKURT; yusufbozkurt@atauni.edu.tr

1. Introduction

With the development of polymeric material technology day by day, the use of biodegradable implants has become widespread. They are especially preferred in the production of high-performance implants without repeated surgical interventions (Abbas, et al., 2024; Khan et al., 2023; Sammel et al., 2013; Song et al., 2022). They have begun to replace metallic alternatives for a wide variety of implant groups. They are involved in invasive interventions that will increase patient comfort thanks to their biodegradable structures in many sub-disciplines such as orthopedics, traumatology, cardiology and urology (Khan et al., 2023; Kim et al., 2022; Peng et al., 2024; Wen et al., 2024). The biodegradable stents, developed as a new alternative in the cardiovascular and urethral fields, have been the subject of important studies in the literature (Tie et al., 2020; Y. Wang et al., 2023; Wen et al., 2024). The proliferation of innovative approaches introduced recently indicates that there is a trend towards patient-specific processes for stent applications. Therefore, in vitro-based performance tests, where different patient profiles can be simulated, have become much more important in this sense.

Most of the biodegradable stents consist of polymer-based groups. One of the most important representatives of this group is polycaprolactone (PCL). It is an important alternative for stent groups that do not require high strength, especially due to its biodegradable ability, low cost, easy machinability and especially low melting temperature compared to other polymers. In addition, their ability to be shaped with many different manufacturing methods in a cost-effective manner provides significant advantages over metallic biomaterials. Looking at the literature, there are many papers on the development of PCL-based biodegradable stents. Especially studies on its biodegradable character by giving it a composite form attract attention (Ghalia & Alhanish, 2023; Ojha et al., 2023; Srivastava et al., 2024; X. Wang et al., 2024).

The application of innovative production techniques that can be used in this field together with the developed PCL-based composites increases the possibility of producing biodegradable stents in patient-specific forms. In this context, the use of additive manufacturing methods gives very successful results (Guerra et al., 2017; Puppi & Chiellini, 2020). One of the types in this group is melt electrowriting. It is a very high-performance method, especially for polymeric groups with precise geometry and low melting temperatures, such as stents. In addition, it is possible to produce stents with the desired biodegradable character in composite form in one go, without the need for extra processes such as coating. When the studies carried out in this context are examined; Somszor et al. produced stents composed of polycaprolactone and graphene oxide in different geometries using melt electrowriting (MEW) as an alternative to traditional coronary artery stents. They were able to make significant improvements to pure polycaprolactone, especially in mechanical terms. In addition, these groups, which can be produced in a patient-specific form, can be produced as composite structures without damaging cytocompatibility (Somszor et al., 2020). In another article, Brooks-Richards et al. produced scaffolds in tubular form using MEW. They have revealed that polyvinyl alcohol (PVA) and poly-lactic acid (PLA) structured fibers will be an important alternative in vascular, urological and gastrointestinal treatments as a result of designing them with different geometries (Brooks-Richards et al., 2022). Some studies in the literature have focused on increasing polymeric fiber quality with MEW. For example, in a study conducted with Du et al., he was able to produce Poly(ϵ -caprolactone) scaffolds ($25 \times 25 \mu\text{m}$) with very high resolution with the MEW method (Du et al., 2024). Similarly, another study examining the control and effective parameters related to fiber solubility was conducted by Mieszczanek et al. It has been commented that fiber quality can be improved with real-time monitoring (Mieszczanek et al., 2021). The idea of producing composite fibers with the help of MEW and converting these fibers into stents with different textures is a relatively new field of study in the literature and is represented by a small number of studies.

In particular, producing patient-specific approaches with this model is a very new field of research. The addition of different oxide-based compounds, hydrogels and many different complex structures into the skeletal structure will change future medical equipment preferences with the MEW method (Xu & Du, 2023).

When viewed from this perspective, it is thought that the specific value of PCL-based chitosan-reinforced stents produced by the MEW method, which is the subject of the study, will be quite high. In addition, simulating biodegradation performances in vitro using two different media (Dulbecco's Modified Eagle Medium and Simulated Body Fluid) distinguishes the study significantly from the literature. In the studies in the literature, stent models produced using the MEW method are quite rare. Therefore, determining the advantages and disadvantages of this production method is a necessary research area. Whether it is specific

products or studies in the context of surface engineering, all will serve this purpose. Addressing this study method in a specific dimension will allow for the presentation of detailed analyses. The production of all types of implants in the biomaterial group and their development as an alternative to existing products are of great importance at this point. For this purpose, the samples were produced in stent geometry with the MEW method and then subjected to degradation tests, with separate measurements taken each day for a total of 1, 7, 14 and 21 days. In particular, the effect of chitosan on the degradation character was evaluated on samples with stent morphology.

2. Material and method

PCL (ESUN Polymorph) and chitosan (Fluka Analytical chitosan low-viscous) doped PCL (CHPCL) stents were produced by the MEW (Axolotl Biosystems, Axo MEW) method (Figure 1). PCL and CHPCL stents were produced by the MEW method, following the production conditions given in Table 1. The two groups of stents produced were subjected to FTIR analysis (Bruker VERTEX 70v) to determine their chemical composition. For morphological analysis of the produced stents, microscope images were taken from different regions (ZEISS Axio Scope A1). Before stent manufacturing, PCL or CHPCL was loaded into the MEW system in granular form. Then, the system was allowed to reach a stable temperature (150°C). After reaching a stable temperature, the printing process was started for the stent model prepared in CAD (Computer Aided Design). After the printing process, the stent was separated from the rod body and was ready for the immersion corrosion test. Immersion corrosion tests were applied within the scope of in vitro experiments (Figure 2). Two different solutions were used and the chemical compositions of these solutions are given in Table 2. The stents were removed from the solutions were rinsed with distilled water and dried at room temperature. Mass losses were calculated.

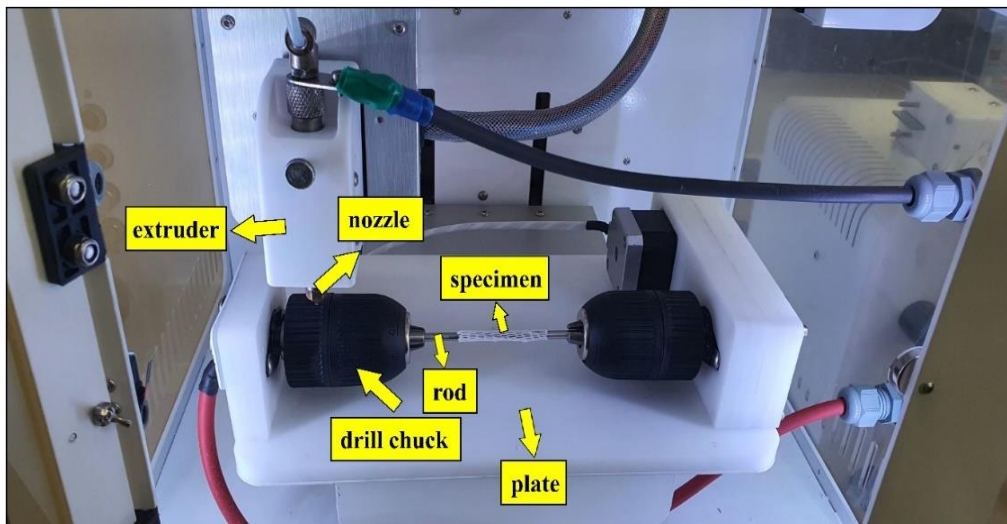


Figure 1. Component of melt electrowriting (MEW) system



Figure 2. Test setup for biodegradation process

Table 1. Parameters of MEW

Extruder velocity (mm/s)	Rotation velocity (rpm)	Rod diameter (mm)	Air pressure (psi)	Melting temperature (°C)	Writing voltage (kV)	Chitosan amount (g)	PCL amount (g)
30	10	2	32	150	3	0.2	5

Table 2. Chemical compositions for SBF and DMEM (Xin et al., 2011)

Ion concentration	SBF	DMEM
Na ⁺ (mmol L ⁻¹)	142	127.3
K ⁺ (mmol L ⁻¹)	5.0	5.3
Ca ²⁺ (mmol L ⁻¹)	2.5	1.8
Mg ²⁺ (mmol L ⁻¹)	1.5	0.8
HCO ₃ ⁻ (mmol L ⁻¹)	4.2	44.1
Cl ⁻ (mmol L ⁻¹)	147	90.8
HPO ₄ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	1	0.9
SO ₄ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	0.5	0.8
Tris (g L ⁻¹)	6.069	-
Protein (g L ⁻¹)	-	-
Amino acid (g L ⁻¹)	-	1.6
Glucose (mmol L ⁻¹)	-	4.5
Hepes (g L ⁻¹)	-	5.96

3. Results

3.1. FTIR analyzes

Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) with wavenumber from 40 to 4000 cm⁻¹ was used to analyze the chemical structure of PCL and CHPCL stent samples produced by MEW (Figure 3). In the FTIR graph of the PCL sample in Figure 3a, signals corresponding to asymmetric and symmetric groups, respectively, were observed with peaks at 2945.29 cm⁻¹ and 2866.21 cm⁻¹. Additionally, peaks at 1238.29 cm⁻¹ and 1163.07 cm⁻¹ corresponding to asymmetric and symmetric C-O-C stretching were obtained. The sharpest absorption peak at approximately 1722.42 cm⁻¹ indicates C=O stretching vibrations (Elzein et al., 2004; Malheiro et al., 2010). The peak obtained at 1294.23 cm⁻¹ indicates C-C stretching vibrations, and the absorption peaks at 1043.48 cm⁻¹ and 1043.48 cm⁻¹ indicate C-O stretching vibrations (Ahmed et al., 2020; Kamalipooya et al., 2024). In the FTIR graph of the CHPCL sample given in Figure 3b, a wide peak in the range of 3000-3600 cm⁻¹ was obtained due to the overlap of O-H and N-H stretching vibrations of the amine and amide groups of chitosan (Witecka et al., 2021; Zheludkevich et al., 2011). The peaks at 2945.29 cm⁻¹ and 2864.14 cm⁻¹ show C-H vibrations (Witecka et al., 2021). The peaks between 1540-1400 cm⁻¹ indicate the amine groups of chitosan and are characteristic of chitosan. The peaks at approximately 1639.49 cm⁻¹ and 1365.59 cm⁻¹ represent the amide I and amide III bands of chitosan, respectively. Additionally, a small peak at 1062.77 cm⁻¹ corresponds to the C-O stretching vibration of chitosan (Loperena et al., 2024).

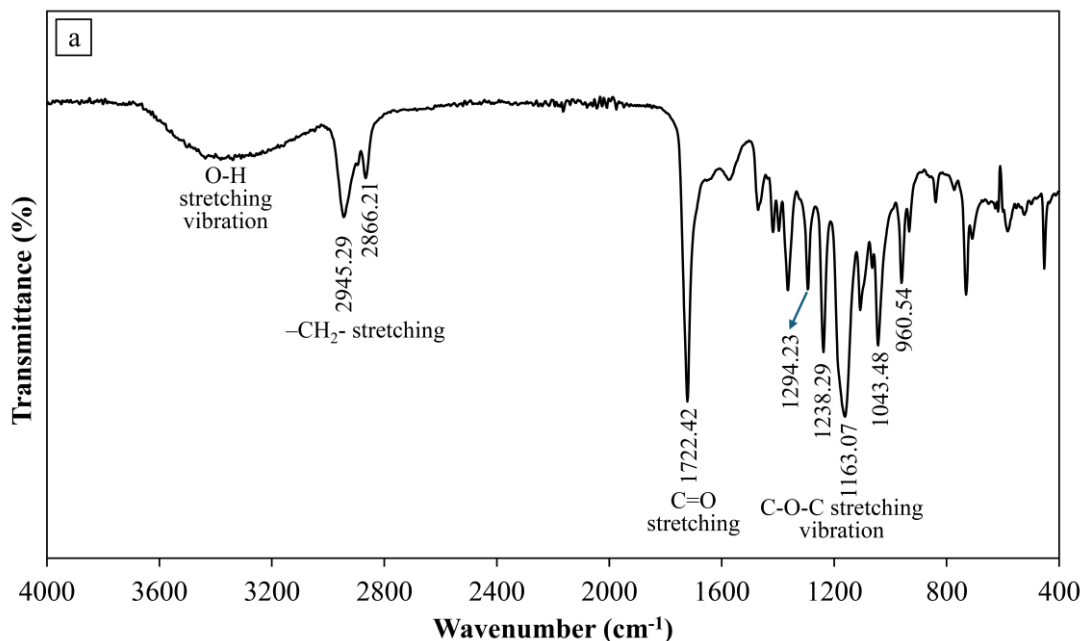


Figure 3 continued next page ▼

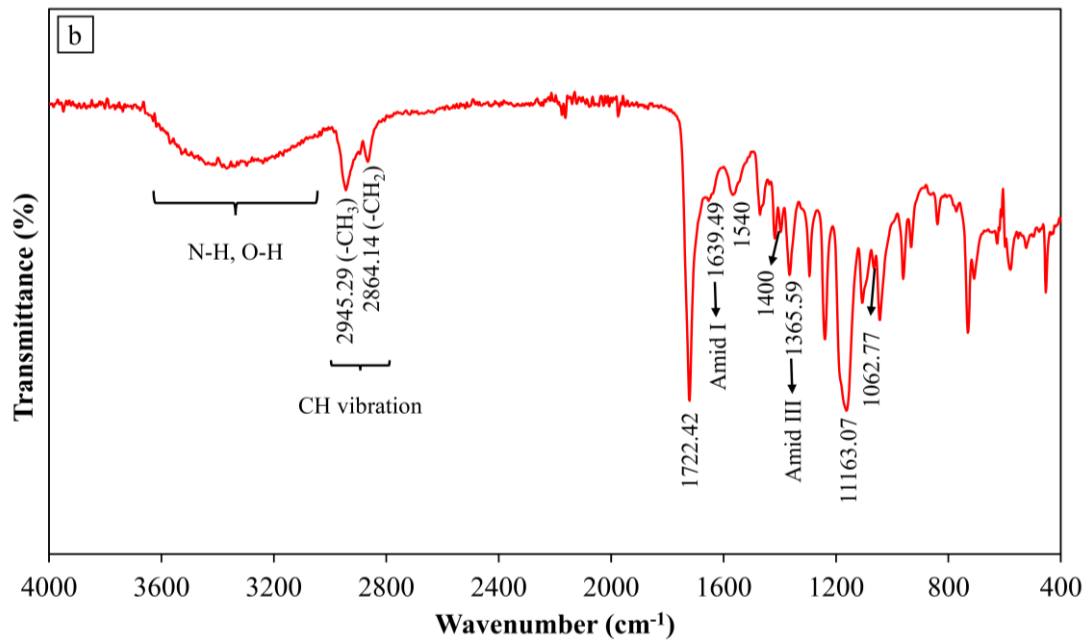


Figure 3. FTIR graph for PCL stent (a) and CHPCL (b).

3.2. Optical microscope images

Optical microscope images are given in Figure 4. Especially the difference in fiber structures and morphological changes are given in detail (Figure 4a and Figure 4b). In the PCL sample, peeling in a single fiber is clearly visible (Figure 4c and Figure 4e). This peeling is considered an important control mechanism on the degradation time. The gaps and fractures in this structure reduce the degradation time. The chitosan particles added to the molten PCL form on CHPCL surfaces have been added to the structure in a way that reduces the existing peeling during the cooling process (Figure 4d and Figure 4f). It was concluded that by reducing voids and fractures, it will provide a gradual increase in degradation time.

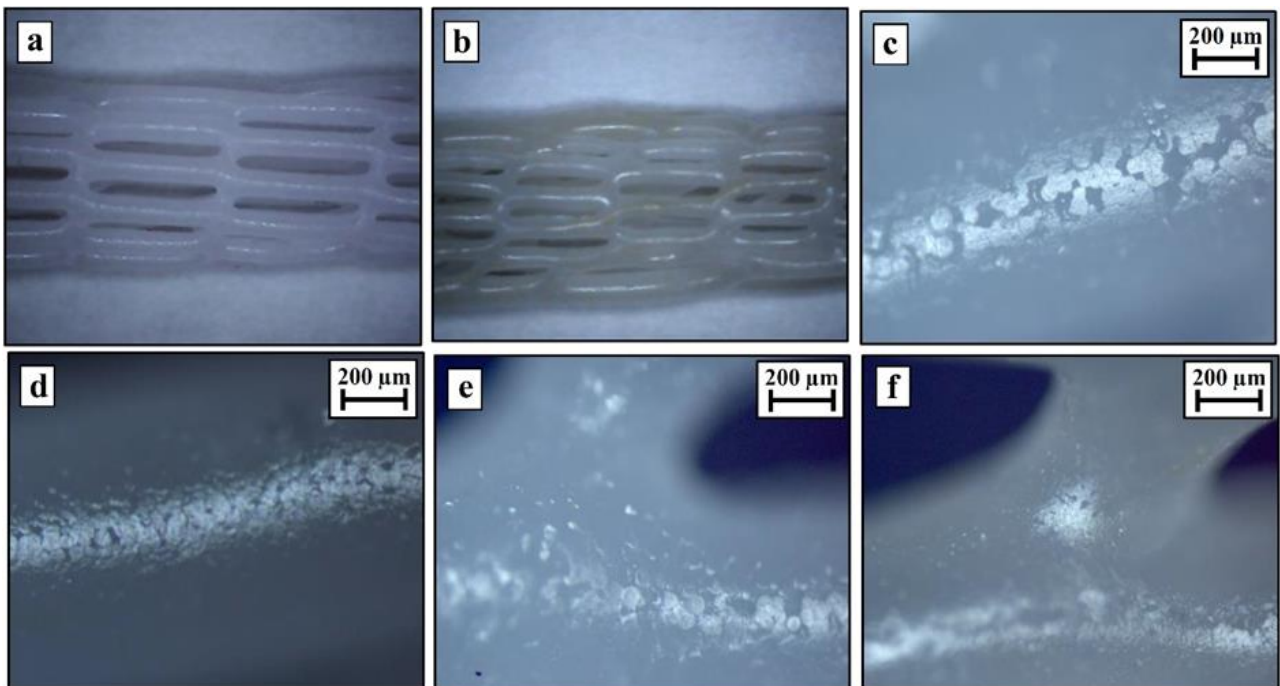


Figure 4. Optical microscope image for PCL stent (a), CHPCL stent (b), PCL stent – 10x zoom (c and e), CHPCL stent – 10x zoom (d and f).

3.3. Immersed corrosion

PCL and CHPCL stents with a diameter of 2 mm and a length of 45 mm were immersed in 100 ml of SBF and DMEM solutions. Mass loss in stents was evaluated in direct proportion to the biodegradation period. Therefore, any intervention to prevent mass loss will increase the biodegradation time. Chitosan supplementation in CHPCL stents played an active role at this stage. As evidenced by the morphological change, the presence of chitosan increased the adhesion in the fibers and increased the degradation period both in more aggressive media (DMEM) and in SBF solution. Decomposition amounts due to mass loss following periods of 1, 7, 14 and 21 days are given in Figure 5. The effect of different ion concentrations could be examined in detail through the available solutions. In this context, as the time required for the degradation process increased, marginal changes in mass loss began to be observed. It is not possible to talk about an effective mass loss after the 1st day (Figure 5a). Significant mass changes began after 7 days (Figure 5b). The maximum mass loss occurred in the PCL sample in SBF (~ 0.00693 g). The decrease continued after 14 days (Figure 5c) and it is thought that the fiber breakage reached its maximum after 21 days (Figure 5d). At the end of 21 days, the largest degradation resulted in a loss of 0.01598 g. However, it was concluded that there was no change in the total stent geometry during this period. It can be said that the degradation rate of this environment is higher as a result of the higher aggressive ion density in SBF. It is thought that the inclusion of DMEM in the system will contribute to patient-specific stent interpretation. Characterization, especially in an environment with a high glucose rate, provides the opportunity to comment on the need for stents in such patients. It is obvious that such stent developments will offer innovative solutions for cardiovascular and urethral problems that may develop parallel to diabetic problems.

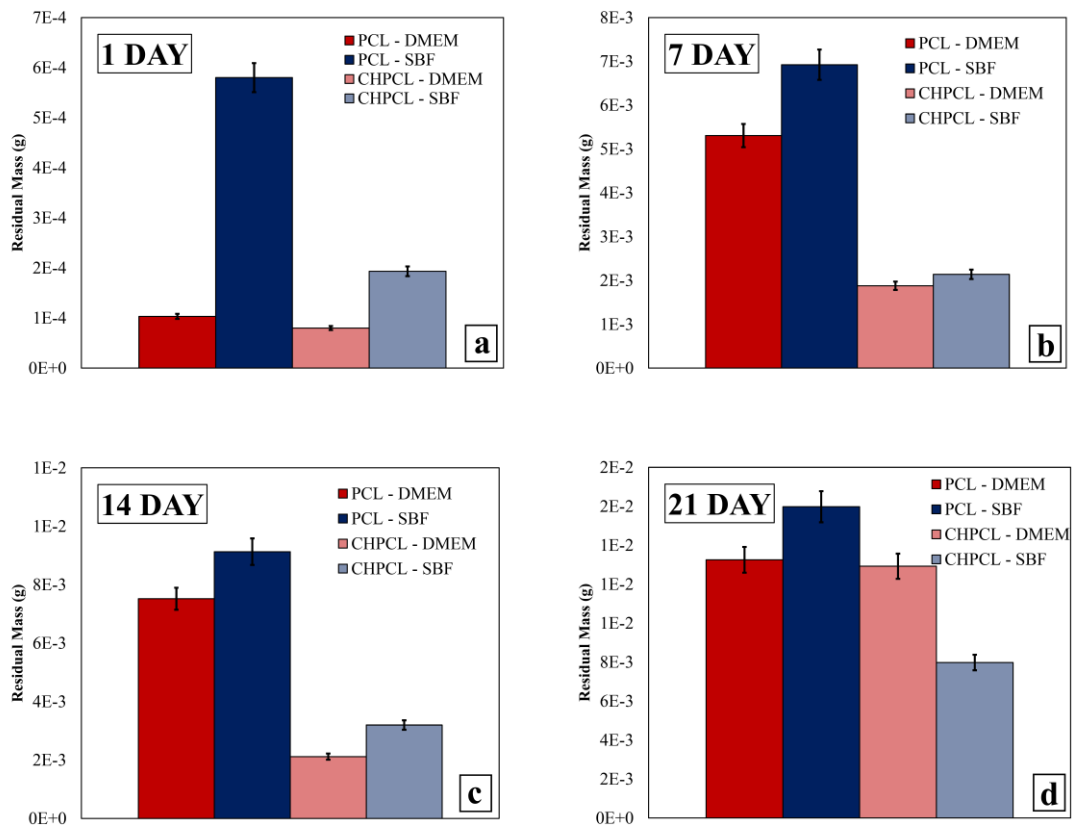


Figure 5. Immersed corrosion test results 1 day (a), 7 day (b), 14 day (c) and 21 day (d).

The morphological changes on the 21st day, when morphological changes after immersed corrosion reached their maximum, are shown in Figure 6. When the samples in DMEM are examined in Figure 6a and Figure 6b, it is clearly seen that especially solution residues started to accumulate on the fibers. It is seen that the PCL surface is exposed to much more intense corrosive damage under this condition. On the surface of CHPCL, both corrosive residue and damage are at lower levels. When the surfaces kept in SBF are examined, the damage for the PCL stent has gone as far as fragmentation (Figure 6c) and the damage development has started for CHPCL (Figure 6d). High deformation can be mentioned compared to DMEM solution.

The effect of chitosan particles on corrosion has thus been clearly demonstrated. In many studies in the literature, measures have been developed to increase electrochemical corrosion performance, especially by using chitosan-based coatings. It has been preferred both as a coating component in metallic biomaterials and as the main component of the biomaterial (Croisier & Jérôme, 2013; Kozusko et al., 2018; Zhang et al., 2021). In this context, despite the large number of studies, chitosan doped for biodegradable stents has been a very innovative approach. Further studies addressing not only corrosion performance but also other effects such as wear and tribocorrosion performance will be a great alternative for current stent technology. It can be applied not only in the cardiovascular area but also in regions where biodegradable stents are needed and contain metabolic activity.

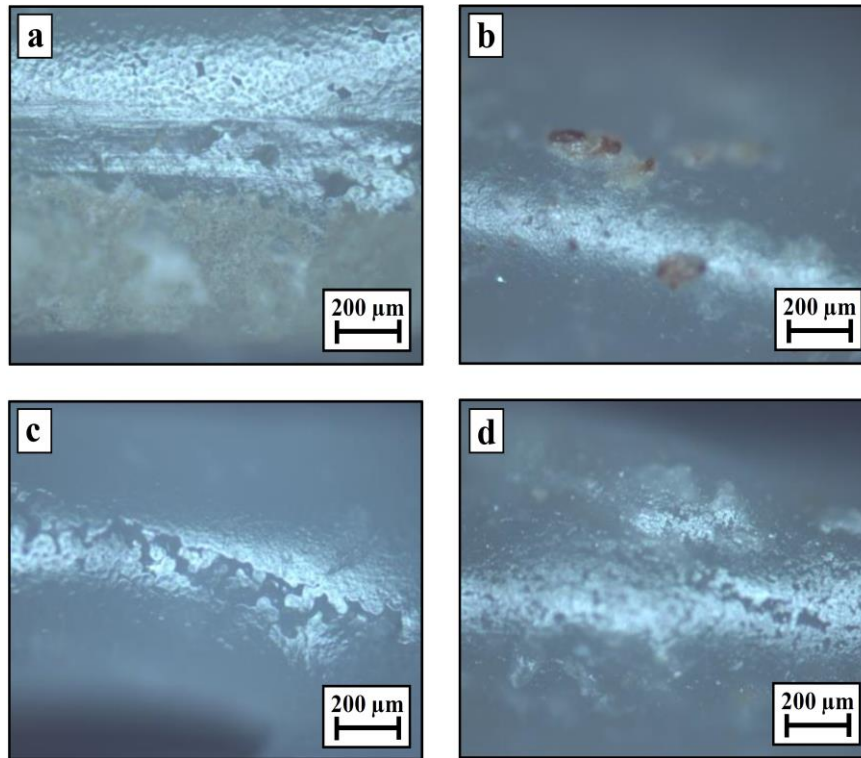


Figure 6. After immersed corrosion (21 days), optical microscope image for PCL stent in DMEM (a), CHPCL stent in DMEM, PCL stent in SBF (c), CHPCL stent in SBF (d).

4. Discussion and conclusion

In this study, the biodegradation performances of stents consisting of two different groups (PCL and CHPCL) in two different environments (SBF and DMEM) were analyzed based on morphological and mass loss in certain periods (1, 7, 14 and 21 days) using the MEW method.

In particular, the morphological differences in the fiber structure of the stents produced in MEW were evaluated through an optical microscope. According to this evaluation, a more homogeneous and rigid formation was observed in chitosan-based fibers. This morphological development could be associated with the degradation character. The residual mass in in vitro experiments confirm this interpretation. The PCL stent in SBF solution was the sample with the highest mass loss observed after 21 days. Under the same conditions, the mass loss in the chitosan-doped sample is approximately 39 percent lower. In addition, more intense degradation was obtained in SBF than in DMEM under all experimental conditions. According to the degraded amounts, the minimum value was obtained from the CHPCL sample immersed in DMEM solution for 1 day (8×10^{-5} g). The maximum value was obtained as a result of the degradation of the PCL sample in SBF (1.6×10^{-2} g). For the stents left in DMEM solution for 21 days, the chitosan doped stents degraded 3.3×10^{-4} g less. This difference was 8×10^{-3} g for the SBF solution. In the literature, the combination of MEW and chitosan has focused more on scaffold production. However, in such studies, it has been stated that chitosan additive provides certain contributions to biodegradation and regeneration (Yoshida et al., 2021). As a specific biomaterial, chitosan-based structures have been constructed with MEW to reinforce cartilage tissue and eliminate degeneration in this region (Han et al., 2021). However, there is no similarity to the purpose of the

current study. Again, from a different perspective, studies on controlled drug release were conducted with polycaprolactone membranes produced with MEW (Martins et al., 2024; Xu et al., 2022).

Acknowledgement

As the author of this study, I would like to thank Atatürk University East Anatolia High Technology Application and Research Center (DAYTAM) and Erzurum Technical University High Technology Application and Research Center (YUTAM) for their assistance in the characterization of the materials.

Author contribution

The author contributed to all sections. The author read and approved the last version of the manuscript.

Declaration of ethical code

The author of this article declares that the material and the methods used in this study do not require ethical committee approval and/or a special legal permission.

Conflicts of interest

The author declares that he has no conflict of interest.

References

- Brooks-Richards, T. L., Paxton, N. C., Allenby, M. C., & Woodruff, M. A. (2022). Dissolvable 3D printed PVA moulds for melt electrowriting tubular scaffolds with patient-specific geometry. *Materials & Design*, *215*, 110466. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2022.110466>
- Croisier, F., & Jérôme, C. (2013). Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal*, *49*(4), 780–792. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2012.12.009>
- Du, L., Yang, L., Lu, H., Nie, L., Sun, Y., Gu, J., Fujiwara, S., Yagi, S., Xu, T., & Xu, H. (2024). Additive manufacturing of ultrahigh-resolution Poly(ϵ -caprolactone) scaffolds using melt electrowriting. *Polymer*, *301*, 127028. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2024.127028>
- Ghalia, M. A., & Alhanish, A. (2023). Mechanical and biodegradability of porous PCL/PEG copolymer-reinforced cellulose nanofibers for soft tissue engineering applications. *Medical Engineering & Physics*, *120*, 104055. <https://doi.org/10.1016/J.MEDENGPHY.2023.104055>
- Guerra, A., Roca, A., & de Ciurana, J. (2017). A novel 3D additive manufacturing machine to biodegradable stents. *Procedia Manufacturing*, *13*, 718–723. <https://doi.org/10.1016/J.PROMFG.2017.09.118>
- Han, Y., Jia, B., Lian, M., Sun, B., Wu, Q., Sun, B., Qiao, Z., & Dai, K. (2021). High-precision, gelatin-based, hybrid, bilayer scaffolds using melt electro-writing to repair cartilage injury. *Bioactive Materials*, *6*(7), 2173–2186. <https://doi.org/10.1016/J.BIOACTMAT.2020.12.018>
- Hussain, M., Khan, S. M., Shafiq, M., & Abbas, N. (2024). A review on PLA-based biodegradable materials for biomedical applications. *Giant*, *18*, 100261. <https://doi.org/10.1016/J.GIANT.2024.100261>
- Hussain, M., Khan, S. M., Shafiq, M., Abbas, N., Sajjad, U., & Hamid, K. (2024). Advances in biodegradable materials: Degradation mechanisms, mechanical properties, and biocompatibility for orthopedic applications. *Heliyon*, *10*(12), e32713. <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2024.E32713>
- Khan, A. R., Grewal, N. S., Zhou, C., Yuan, K., Zhang, H. J., & Jun, Z. (2023). Recent advances in biodegradable metals for implant applications: Exploring in vivo and in vitro responses. *Results in Engineering*, *20*, 101526. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2023.101526>
- Kim, H., Lee, S. H., Wentworth, A., Babae, S., Wong, K., Collins, J. E., Chu, J., Ishida, K., Kuosmanen, J., Jenkins, J., Hess, K., Lopes, A., Morimoto, J., Wan, Q., Potdar, S. V., McNally, R., Tov, C., Kim, N. Y., Hayward, A., ... Traverso, G. (2022). Biodegradable ring-shaped implantable device for intravesical therapy of bladder disorders. *Biomaterials*, *288*, 121703. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2022.121703>

- Kozusko, S. D., Riccio, C., Goulart, M., Bumgardner, J., Jing, X. L., & Konofaos, P. (2018). Chitosan as a bone scaffold biomaterial. *Journal of Craniofacial Surgery*, 29(7), 1788–1793. <https://doi.org/10.1097/SCS.0000000000004909>
- Martins, J. P. ;, Da Silva, E. T. ;, Fernandes, A. A. ;, Martins, J. P., Da Silva, E. T., Fernandes, A. A., & Costa De Oliveira, S. (2024). Three-Dimensional Melted Electrowriting Drug Coating Fibers for the Prevention of Device-Associated Infections: A Pilot Study. *Bioengineering* 2024, Vol. 11, Page 636, 11(7), 636. <https://doi.org/10.3390/BIOENGINEERING11070636>
- Mieszczanek, P., Robinson, T. M., Dalton, P. D., Hutmacher, D. W., Mieszczanek, P., Robinson, T. M., Hutmacher, D. W., & Dalton, P. D. (2021). Convergence of Machine Vision and Melt Electrowriting. *Advanced Materials*, 33(29), 2100519. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202100519>
- Ojha, A. K., Rajasekaran, R., Hansda, A. K., Singh, A., Dutta, A., Seesala, V. S., Das, S., Dogra, N., Sharma, S., Goswami, R., Chaudhury, K., & Dhara, S. (2023). Biodegradable Multi-layered Silk Fibroin-PCL Stent for the Management of Cervical Atresia: In Vitro Cytocompatibility and Extracellular Matrix Remodeling In Vivo. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15(33), 39099–39116. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.3C06585>
- Peng, B., Xu, H., Song, F., Wen, P., Tian, Y., & Zheng, Y. (2024). Additive manufacturing of porous magnesium alloys for biodegradable orthopedic implants: Process, design, and modification. *Journal of Materials Science & Technology*, 182, 79–110. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2023.08.072>
- Puppi, D., & Chiellini, F. (2020). Biodegradable Polymers for Biomedical Additive Manufacturing. *Applied Materials Today*, 20, 100700. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2020.100700>
- Sammel, A. M., Chen, D., & Jepson, N. (2013). New Generation Coronary Stent Technology—Is the Future Biodegradable? *Heart, Lung and Circulation*, 22(7), 495–506. <https://doi.org/10.1016/J.HLC.2013.02.008>
- Somszor, K., Bas, O., Karimi, F., Shabab, T., Saidy, N. T., O'Connor, A. J., Ellis, A. V., Hutmacher, D., & Heath, D. E. (2020). Personalized, Mechanically Strong, and Biodegradable Coronary Artery Stents via Melt Electrowriting. *ACS Macro Letters*, 9(12), 1732–1739. https://doi.org/10.1021/ACSMACROLETT.0C00644/SUPPL_FILE/MZ0C00644_SI_001.PDF
- Song, G., Zhao, H. Q., Liu, Q., & Fan, Z. (2022). A review on biodegradable biliary stents: materials and future trends. *Bioactive Materials*, 17, 488–495. <https://doi.org/10.1016/J.BIOACTMAT.2022.01.017>
- Srivastava, A., Singh, S., Agrawal, M., Bhati, P., Kumari, N., Pandya, M., Vashisth, P., Chauhan, P., & Bhatnagar, N. (2024). Fabrication and characterization of PLLA/PCL/Mg-Zn-Y alloy composite stent. *Polymer Engineering and Science*, 64(1), 243–253. <https://doi.org/10.1002/PEN.26543>
- Tie, D., Liu, H., Guan, R., Holt-Torres, P., Liu, Y., Wang, Y., & Hort, N. (2020). In vivo assessment of biodegradable magnesium alloy ureteral stents in a pig model. *Acta Biomaterialia*, 116, 415–425. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2020.09.023>
- Wang, X., Zou, Z., Li, K., Ren, C., Yu, X., Zhang, Y., Zhao, P., Yan, S., & Li, Q. (2024). Design and fabrication of dual-layer PCL nanofibrous scaffolds with inductive influence on vascular cell responses. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 240, 113988. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2024.113988>
- Wang, Y., Ren, X., Ji, C., Zhong, D., Wei, X., Zhu, Z., Zhou, X., Zhang, X., Wang, S., Qin, C., & Song, N. (2023). A modified biodegradable mesh ureteral stent for treating ureteral stricture disease. *Acta Biomaterialia*, 155, 347–358. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2022.11.022>
- Wen, K. chao, Li, Z. an, Liu, J. heng, Zhang, C., Zhang, F., & Li, F. qian. (2024). Recent developments in ureteral stent: Substrate material, coating polymer and technology, therapeutic function. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 238, 113916. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2024.113916>
- Xin, Y., Hu, T., & Chu, P. K. (2011). In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia*, 7(4), 1452–1459. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2010.12.004>
- Xu, H., & Du, L. (2023). Sustainable medical materials printed by melt electrowriting: A mini-review. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 27, 100464. <https://doi.org/10.1016/J.COBME.2023.100464>

- Xu, T., Gu, J., Meng, J., Du, L., Kumar, A., & Xu, H. (2022). Melt electrowriting reinforced composite membrane for controlled drug release. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 132, 105277. <https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2022.105277>
- Yoshida, M., Turner, P. R., Ali, M. A., & Cabral, J. D. (2021). Three-Dimensional Melt-Electrowritten Polycaprolactone/Chitosan Scaffolds Enhance Mesenchymal Stem Cell Behavior. *ACS Applied Bio Materials*, 4(2), 1319–1329. https://doi.org/10.1021/ACSABM.0C01213/ASSET/IMAGES/LARGE/MT0C01213_0009.JPEG
- Zhang, C., Hui, D., Du, C., Sun, H., Peng, W., Pu, X., Li, Z., Sun, J., & Zhou, C. (2021). Preparation and application of chitosan biomaterials in dentistry. *International Journal of Biological Macromolecules*, 167, 1198–1210. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.11.073>

Field, mineralogical and petrographic features of the micro-vesiculated mafic enclaves in the Miocene lava around Sağlık and Yatağan area, western Konya/Türkiye

Konya'nın (Türkiye) batısında, Sağlık ve Yatağan bölgesinde Miyosen lavları içindeki gazboşlukları içeren mafik anklavların saha, mineralojik ve petrografik özellikleri

Kerim KOÇAK 

Konya Technical University, Engineering & Natural Sci. Faculty, Geological Eng. Department, 42031, Konya

• Received: 16.08.2024

• Accepted: 04.10.2024

Abstract

Various Mafic Microcrystalline Enclaves (MMEs) occur in variable sizes (from a few cm to a few meters) and shapes (ellipse/rounded-angular) with well-developed chilled margin in lava dome complex as part of the subduction-related Neogene Erenlerdağı volcanic activity at the west of Konya. In/around MME, some angular-rounded space developed, possibly due to shrinking after magma degassing, and sometimes filled by calcite. Petrographical and modal image analysis shows that the micro-vesiculated MME contains plagioclase (10-84 %, 0.09-3.1 mm), amphibole (10-25%, 0.16-1.64 mm), clinopyroxene (7-20%, 0.37-0.77 mm), quartz (0-10%, 0.2-0.6 mm), biotite (0-5%, 0.81-1.63 mm), epidote (0-10%, 0.1-0.7 mm), piemontite (0-9%, 0.17-0.55mm), allanite (0-9%, 0.17-0.55 mm) and opaque iron ore (4-54%, 0.03-0.67 mm) as major constituents with accessory apatite and zircon in a diktytaxitic-like and hypidiomorph granular texture. The MME also contain older and smaller enclaves (MMEs), which are composed of plagioclase (20-82%), brownish amphibole (9-25%), clinopyroxene (5%), quartz (3-10%), epidote (10-25%), and opaque iron ore (10-35%) in a diktytaxitic-like texture. MMEs are suggested to be formed by syn-eruptive mafic (basaltic?) magma underplating of a dacitic magma reservoir at the lower crust, possibly triggering the eruptions of silicic domes by an overpressure build-up.

Keywords: Enclave, Image analyse, Konya, Mingling, Miocene, Volcanism

Öz

Konya'nın batısında, dalma-batma ile ilişkili Neojen Erenlerdağı volkanik aktivitesinin bir parçası olarak lav dom kompleksinde, iyi gelişmiş soğuma zonları içeren, değişken boyutlarda (birkaç cm'den birkaç metreye kadar) ve şekillerde (elips/yuvarlak-açılı) çeşitli Mafik Mikrokristalli Anklavlar (MMEs) oluşurlar. Magmadan muhtemelen gazın ayrılmasından sonraki büzülme nedeniyle, bazen kalsit ile doldurulmuş olan MME'nin içinde/etrafında bir kısım köşeli-yuvarlak boşluklar gelişmiştir. Petroğrafik ve modal görüntü analizi, mikro-boşluklu MME'nin diktitaksitik benzeri ve yarıözşekilli taneseli doku içinde plajiyoklaz (%10-84, 0.09-3.1 mm), amfibol (%10-25, 0.16-1.64 mm), klinopiroksen (%7-20, 0.37-0.77 mm), kuvars (%0-10, 0.2-0.6 mm), biyotit (%0-5, 0.81-1.63 mm), epidot (%0-10, 0.1-0.7 mm), piemontit (%0-9, 0.17-0.55 mm), allanit (%0-9, 0.17-0.55 mm) ve opak demir cevheri (%4-54, 0.03-0.67 mm) ile tali apatit ve zirkon içerdiğini göstermektedir. MME ayrıca, diktitaksitik benzeri bir dokuda plajiyoklaz (%20-82), kahverengi amfibol (%9-25), klinopiroksen (%5), kuvars (%3-10), epidot (%10-25) ve opak demir cevherinden (%10-35) oluşan daha yaşlı ve daha küçük anklav (MME) da içerir. MME'lerin, muhtemelen aşırı basınç birikimiyle silisik domların püskürmelerini tetikleyen, püskürme eş zamanlı mafik (bazaltik?) magmanın alt kabukta dasitik bir magma rezervuarının altına girmesi ile oluştuğu ileri sürülmüştür.

Anahtar kelimeler: Anklav, görüntü analizi, Konya, mingling, Miyosen, volkanizma

*Kerim KOÇAK; kkocak@kun.edu.tr

1. Introduction

A collision between Eurasia and Arap plates marks the Neotectonic stage in Anatolia, which resulted in the development of East and North Anatolian faults (Dewey et al., 1986; Şengör et al., 1985) and widespread volcanic activity such as cover 85.000 km² in central and west Anatolia (Ketin, 1983). Consequently, various volcanic and volcanoclastics were formed with predominant calc alkaline affinity in a region between Konya, Beyşehir and Seydişehir (Figure 1). Blumenthal (1944), Brennich (1955), Niehoff (1961) and Üstündağ (1987) have made significant contributions to understanding the area's geological features. Their work has led to notable findings, including the identification of Tertiary rocks, the proposal of an Ordovician metamorphic basement on a geological map, and the suggestion of a tectonic phase occurring between the Palaeozoic and Mesozoic in the Konya and Akşehir regions. Further investigations performed by Özcan et al. (1988), Eren (1993), and Hekimbaşı (1996) have shown the presence of the "Bozdağ formation," a Pre-Triassic region, and have provided detailed information on the stratigraphic units in the Karadağ area. Keller et al. (1977) carried out dating of volcanic rocks, while Temel et al. (1998) suggested a connection between calc-alkaline volcanism in Konya and the subduction of the African plate during the Middle-Late Miocene. Karakaş & Kadir (2000) determined crystallisation patterns, and Kurt et al. (2003) suggested that subduction is substantial in the petrogenesis of volcanic rocks. Karakaya (2009) documented the effects of hydrothermal alteration, emphasising significant enrichment in altered rocks exhibiting kaolinitic and alunitic alteration. Koçak & Zedef (2016a) analysed the geochemical characteristics of lava and its enclaves in the region, suggesting that Mafic Microcrystalline Enclaves (MMEs) might have originated through the hybridisation of mafic magma physically mixed with partially crystallised felsic magma. Uyanık & Koçak (2016) studied Neogene Erenlerdağı volcanism, proposing that the volcanic formations likely formed through Assimilation-Fractional Crystallization (AFC) and/or magma mixing processes. Koçak (2023a) describes the primary petrographical characteristics of the enclaves, as observed in the limited thin sections.

Volcanic activity in the region spanned from 16.11 to 3.35 million years ago, as documented by Keller et al. (1977) and Asan & Erturk (2013) while the lava domes are dated to between 10.9 and 3.35 million years (Keller et al., 1977). Korkmaz et al. (2017) investigate the genesis of bimodal basalt-dacite volcanism in the Yükselen area, NW Konya, Central Anatolia, using ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology, mineral chemistry, elemental, and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry, revealing that the basalts originated from an enriched asthenospheric mantle source, while dacites formed by partial melting of the lower crust, both influenced by slab roll-back and break-off processes during the convergence of the African and Anatolian plates. Koçak (2023b) outlines only the petrographical characteristics of the samples without providing detailed information about them.

Situated east of Sağlık town and west of Yatağan in western Konya, the study area includes two rock quarries excellent for examining the interactions between Neogene lava and its MMEs. This study aims to determine the field, geological, and petrographical characteristics of the mafic enclaves forming within the Neogene lava (Figure 1).

The MME form as large bodies within the lava, which vary in size (from a few centimetres to several meters) and shape (ellipse/rounded-angular). The contact between MMEs and host rocks varies from sharp to transitional. The MME has a well-defined chilled margin, suggesting that it quenched quickly in contact with its host (Figure 2). Some enclaves have smaller enclaves (less than 15 cm in diameter), "enclave in enclave". The smaller MMEs tend to be finer-grained and more uniform. Angular-rounded space developed in and around MME (Figure 3), possibly because of shrinking after magma degassing, and sometimes filled by calcite. The study aims to characterize the field, geological, and petrographical attributes of the MMEs, while also determining mineral sizes and modal mineralogical composition using the "Kameram" software.

2. Material and methods

Around 100 samples were collected, and thin sections were prepared from 70 of them. Thin sections were studied to determine their mineralogical and petrographical characteristics under a polarizing microscope at the Department of Geological Engineering, Konya Technical University. An image processing software called Kameram determined the samples' modal mineralogical composition and the size of their constituents.

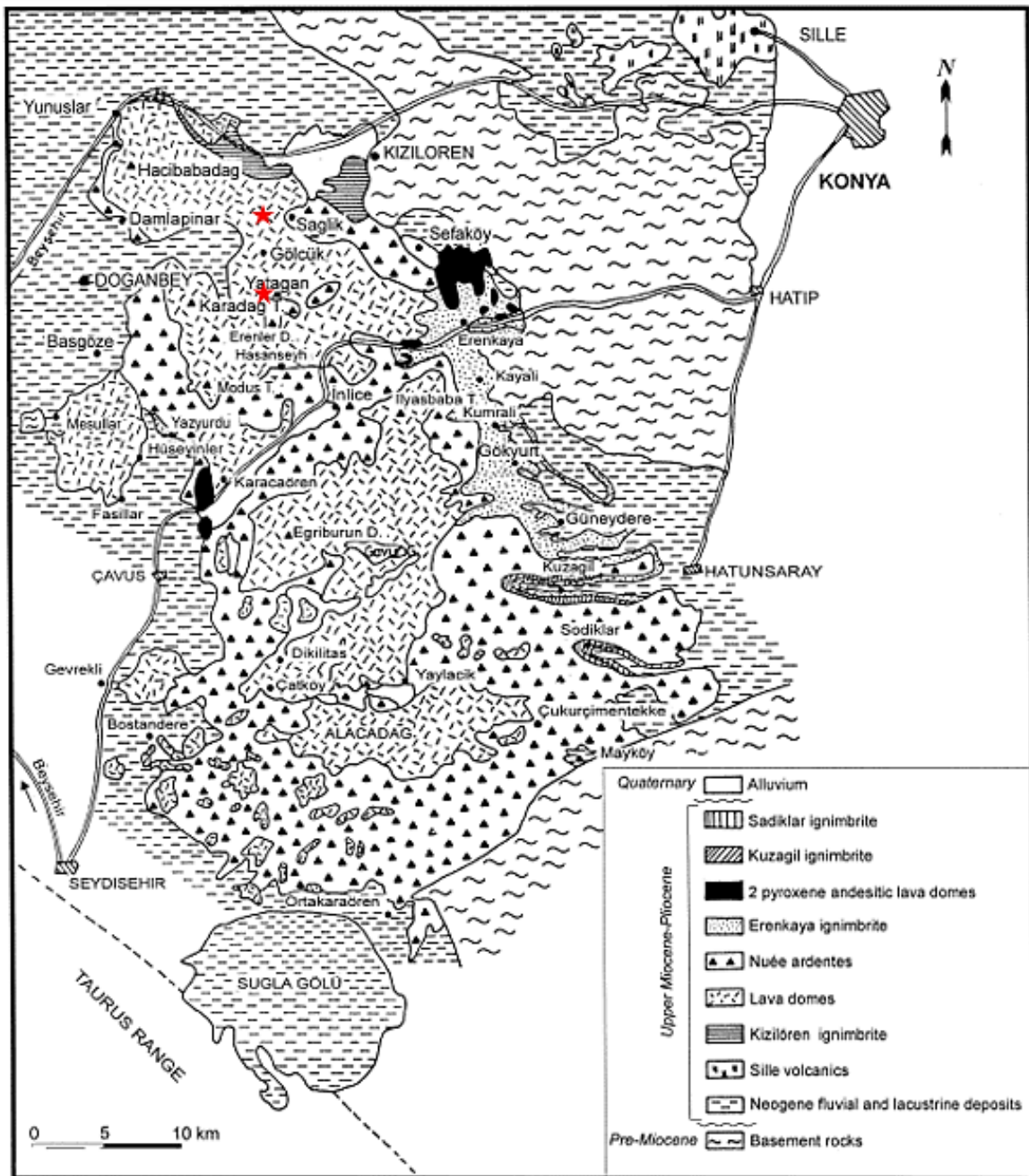


Figure 1. Location and geological maps of the study area (Keller et al., 1977). ★ : Rock quarries studied.

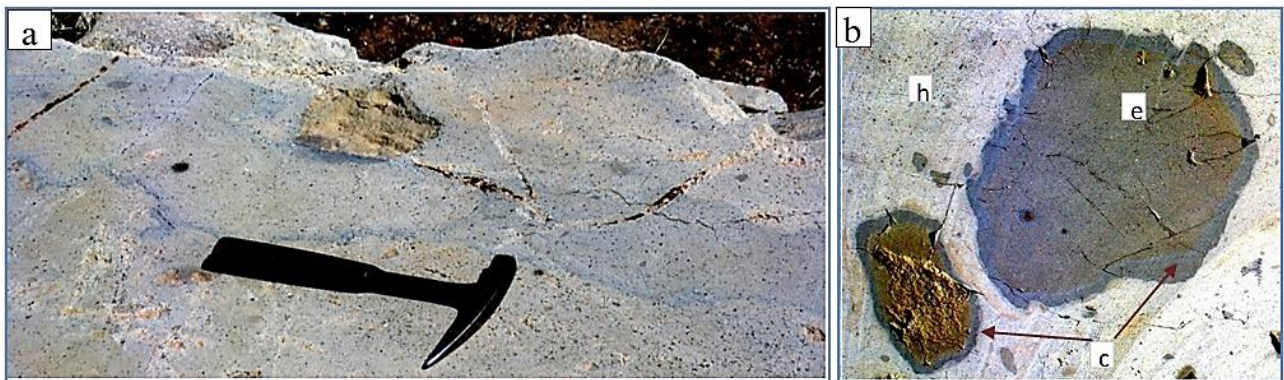


Figure 2. a) Enclaves formed as dyke in the volcanics to the west of Sağlık. b) A dark-coloured chilled zone (c) developed between enclaves (e) and their host (h). The long axis of the enclave is about 45 cm in length.

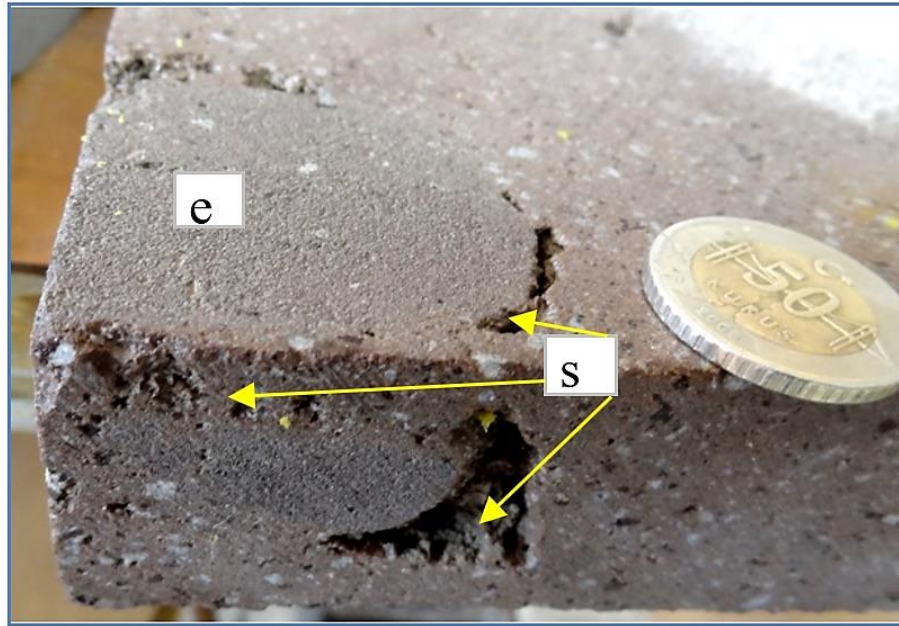


Figure 3. Space (s) formed between MME and its host.

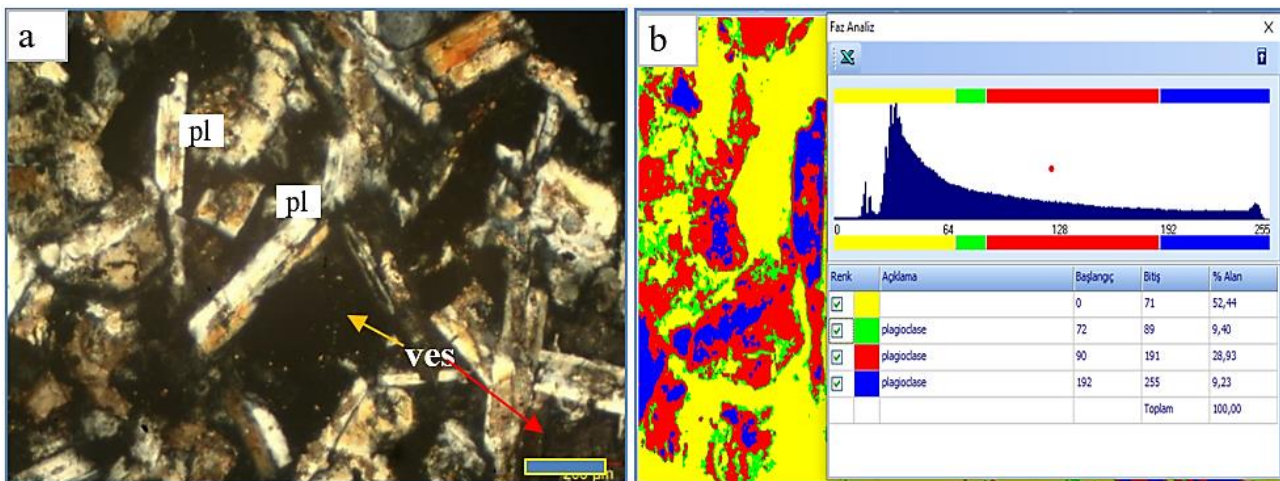


Figure 4. a) MME (XN) and its modal composition (b) determined by Kameram. pl: plagioclase (abbreviations are from [Warr \(2021\)](#)), ves: vesicule. The scale bar is 0.1 mm.

3. Petrography

The MME contains plagioclase (10-84%, 0.09-3.1 mm), amphibole (10-25%, 0.16-1.64 mm), clinopyroxene (7-20%, 0.37-0.77 mm), quartz (0-10%, 0.2-0.6 mm), biotite (0-5%, 0.81-1.63 mm), epidote (0-10%, 0.1-0.7 mm), piemontite (0-9%, 0.17-0.55mm), allanite (0-9%, 0.17-0.55 mm) and opaque iron ore (4-51%, 0.03-0.67 mm) as major constituents with accessory apatite and zircon (Figure 4) in a diktytaxitic-like texture (Figure 4-5) constituted by common angular interstitial gas cavities between the plagioclase laths and rare hypidimorphic granular texture. On a microscale, some space has developed between MME and its host as a line, partially filled with calcite. Alteration processes also cause the crystallisation of chlorite (up to 40%) and epidote crystals. The MMEs are suggested to have a basalt-andesite chemical composition ([Kocak & Zedef, 2016a](#)).

The plagioclase crystal is mostly subhedral displaying tabular to acicular and rare skeletal texture. It shows various twinnings, e.g. polysynthetic, Albite-Carlsbad, patchy and rare flame (Figure 5). It also indicates sieved and oscillatory-zoned textures. The rim zones usually have clear resorption surfaces. Sericitization and saussuritization are common alteration processes in the plagioclase. The plagioclase phenocrysts appear to be concentrated at the contact between MME and its host.

The subhedral amphibole crystals are typified by strong pleochroism in the shades of green colour. The alteration process results in the development of an opacitic rim, a Fe-enrichment (opacification) with a typical brownish colour and the crystallisation of the epidote along its cleavage.

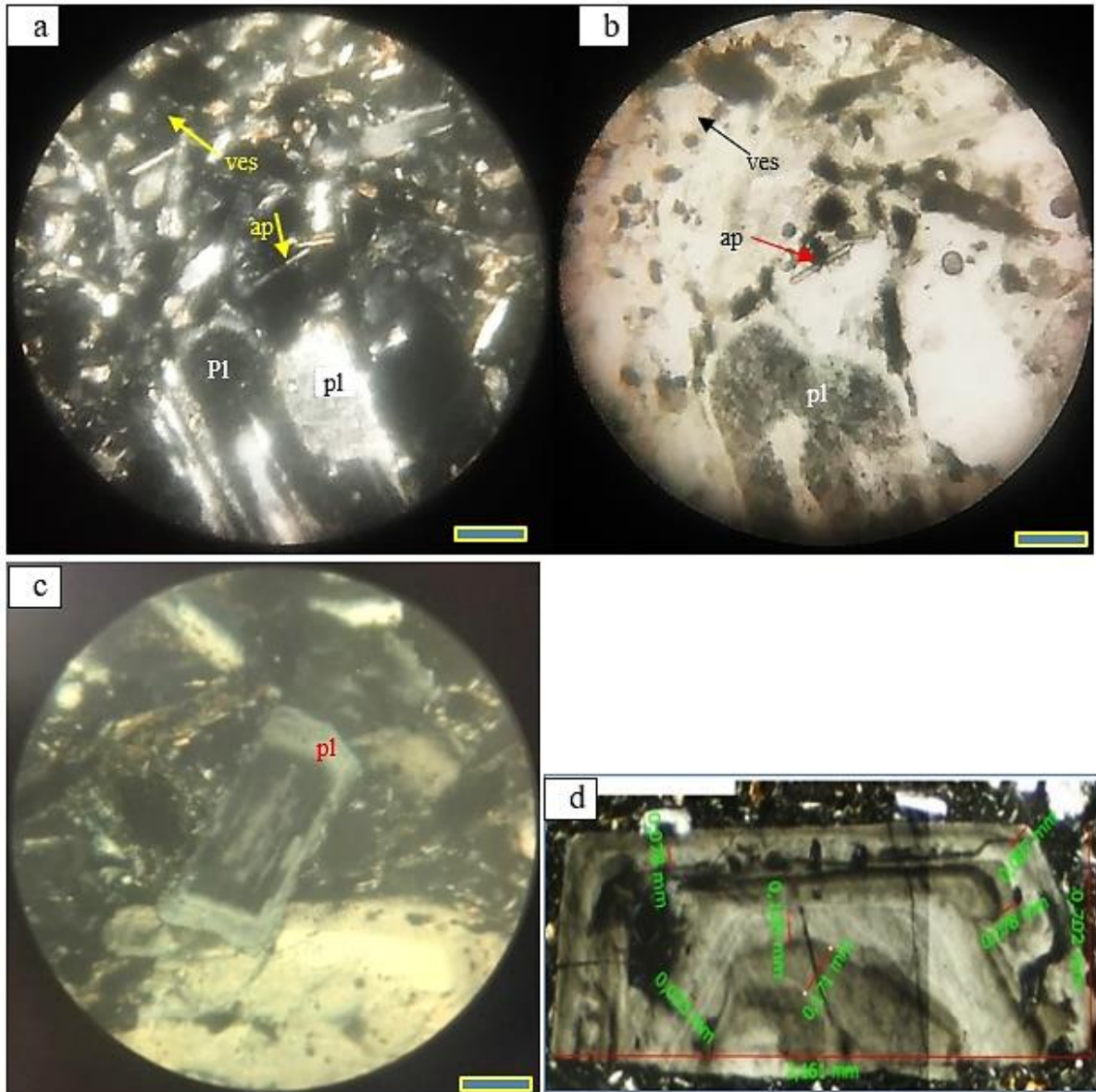


Figure 5. Plagioclase crystals in the mafic enclaves; a-b) Subhedral plagioclase with dusty-sieved rim, and apatite needle. c) Patchy twinning in plagioclase with irregular resorption surface. d) large plagioclase phenocryst with oscillatory zoning. The scale bar is 0.2 mm. a,c,d: polarised light, b: ordinary light. pl: plagioclase, ap: apatite.

The clinopyroxene (0.26 mm) is mostly subhedral and contains opaque iron ores at its core.

The biotite and epidote are infrequent in the samples. The biotite is mostly subhedral with a brownish colour and pleochroism. It has reaction rims and includes plagioclase as inclusion (0.25-0.44 mm).

The reddish piemontite (0-9%, 0.17-0.55mm) and brownish allanite (0-9%, 0.17-0.55 mm) crystals also form in the samples (Figure 6).

Some enclaves are angular in shape and contain plagioclase (0.08-0.5 mm, Figure 7), opacified brownish biotite (0.22-0.32 mm), amphibole (0.71 mm) and opaque iron ore (0.23 mm). A modal analysis by Kameran image processing software shows that plagioclase is about ~46%, and the others (biotite, amphibole and opaque iron ore) are about 54%.

The plagioclase is fresh, without sieve texture. The large one is subhedral to anhedral while the smaller ones appear to be euhedral. Some epidote and clinopyroxene crystallisations exist in opaque and plagioclase crystals, respectively.

Petrographic examinations reveal that an older enclave (*MME*) also exists, “enclave in enclave” (Figure 8) between the *MME* and its host. The *MME* is finer-grained and composed of plagioclase (20-82%), brownish amphibole (9-25%), clinopyroxene (5%), quartz (3-10%), epidote (10-25%) and opaque iron ore (10-35%) in a diktytaxitic-like texture. The plagioclase shows both polysynthetic twinning and a zoned texture, while the pyroxene ranges from colourless to slightly pleochroic, displaying shades of light green.

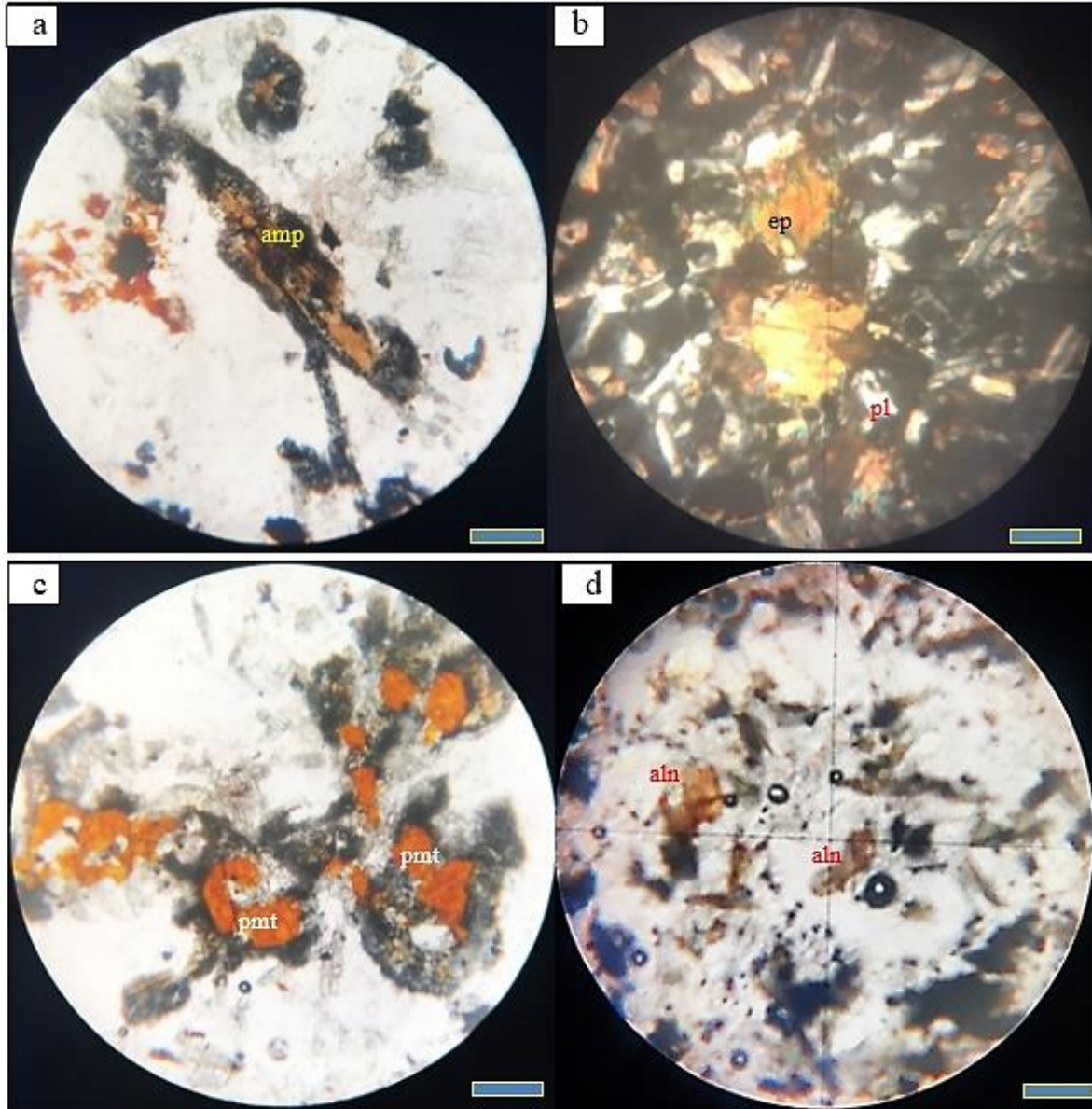


Figure 6. a) the altered amphibole (amp), b) epidote (ep), c) piemontite (pmt), d) allanite (aln). b: polarised light, a,c-d: ordinary light, Scale bar is 0.2 mm

4. Discussion

Petrographical and modal image analysis reveal that the micro-vesiculated *MME* is composed of plagioclase (10-84 %, 0.09-3.1 mm), amphibole (10-25%, 0.16-1.64 mm), clinopyroxene (7-20%, 0.37-0.77 mm), quartz (0-10%, 0.2-0.6 mm), biotite (0-5%, 0.81-1.63 mm), epidote (0-10%, 0.1-0.7 mm), piemontite (0-9%, 0.17-0.55mm), allanite (0-9%, 0.17-0.55 mm) and opaque iron ore (4-54%, 0.03-0.67 mm) as major constituents, and accessory apatite and zircon in a diktytaxitic-like and hypidiomorph granular texture.

The samples exhibit various disequilibrium textures, such as opacitic rims around amphibole and biotite, resorption surface in plagioclase and patchy zoning. Opacitic rims are common in hydrated minerals such as biotite or amphiboles in volcanic rocks. Amphibole breakdown can occur due to several factors, including (1) rising temperatures, (2) gradual magma ascent and decompression, and (3) reduced water content and oxygen fugacity in the melt (Ridolfi, 2008).

In an experimental work, (Feeley, 1996) suggest that the transformation of biotite phenocrysts into anhydrous minerals (e.g. plagioclase, magnetite) as a rim implies a rise in thermal conditions or a renewal of the magma chambers. The breakdown of biotite crystals and the development of reaction rims are suggested to be determined by the bulk composition and temperature of the surrounding lava, as well as the water content within the biotite crystals.

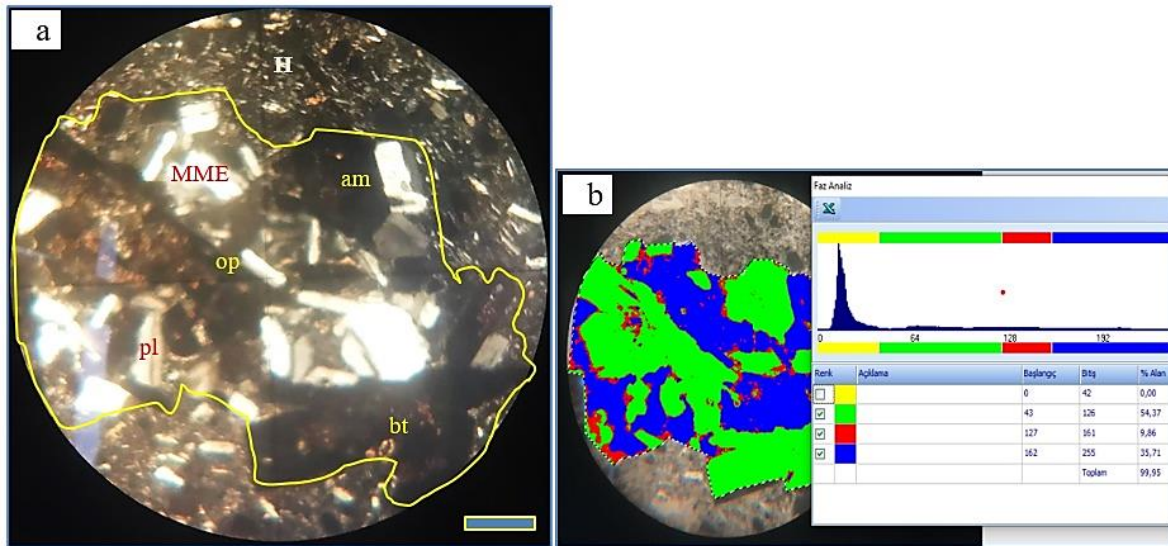


Figure 7. a) MME and host lava (h) a-b: polarised light, pl: plagioclase, bt: biotite, am: amphibole Scale bar is 0.2 mm. b) its modal analysis by kameras software. Green : opaque iron ore, biotite and amphibole. Blue: plagioclase.

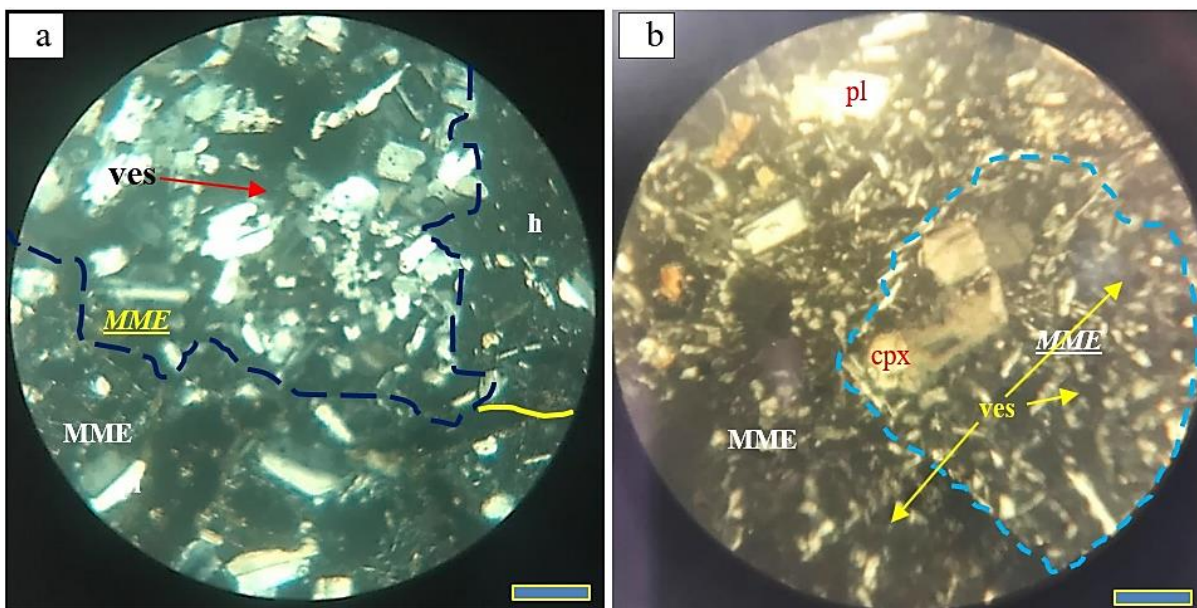


Figure 8. a) Contact between MME, host (h) and MME. b) Contact between MME and MME. cpx: clinopyroxene, pl: plagioclase. ves: vesicule. a-b: XN., The scale bar is 0.2 mm.

Resorption surfaces in plagioclase are widespread in volcanic and plutonic rocks, often followed by the crystallization of plagioclase with higher anorthite content. Major resorption surfaces and the subsequent increase in An content result from changes in crystallization conditions, such as increased temperature, higher water concentration in the melt, decreased pressure, or changes in magma composition. These changes are often induced by the intrusion of more mafic magma into the magma chamber where plagioclase crystallizes (Kocak, 2011; Shcherbakov, 2011).

The plagioclase exhibits patchy zoning which is believed to have developed through the dissolution of the crystal centre due to decompression, then subsequent feldspar crystallization adjusting to the new conditions (Vernon, 2004) or due to the interaction between two compositionally distinct systems, such as felsic and mafic magmas (L'Heureux, 1994), as well as due to elevated H₂O levels during the crystallization process of plagioclase (Cao, 2019). The plagioclase also shows euhedral to rounded sieved textures which are interpreted to be formed by magma mixing and mingling processes (Nakamura, 1998).

The samples contain epidote group minerals like epidote, orthite, and piemontite. Epidote is common in the Earth's crust, especially in metamorphic settings (Liou, 1993). It also occurs in skarns, altered volcanic rocks, and late-stage veins linked to silicic intrusions under lower-pressure hydrothermal conditions (Lindgren, 1933; Nakovnik, 1963). The composition of epidote, particularly its Fe³⁺ content, is significantly influenced by oxygen fugacity. Higher oxygen fugacity levels stabilize Fe-rich variants of epidote, whereas under reducing conditions approaching the quartz-fayalite-magnetite equilibrium, Al-rich epidote forms. Piemontite is rarely found in intermediate and acidic volcanic formations (Deer, 1986; Guild, 1935), and within active geothermal systems. Experimental studies and field observations highlight that high oxygen fugacity is crucial for stabilizing piemontite. Factors such as hydrothermal buffering and pre-existing minerals that maintain high oxygen levels influence this stability (Keskinen, 1987). Mineralogy of the samples suggests that the epidote group minerals in the samples are more likely to be formed by hydrothermal activities in high oxygen fugacity after the primary magmatic processes, rather than being a direct product of magma crystallization.

The extensive fine grain size in the enclaves and the lack of cumulate texture suggest they are not cumulate (Barbarin, 1992). These enclaves cannot be classified as restite due to the absence of minerals like sillimanite, andalusite, cordierite, garnet, or residual minerals formed through mica dehydration melting. Additionally, their distinct characteristics, such as subspherical in shape, existence of enclave in enclave (MME), contact morphologies (like phenocrysts of host lava partially enclosed in MMEs and the host lava magma), and igneous micro textures featuring abundant, strongly zoned, euhedral crystals and acicular apatite, may indicate that the MMEs may be fragments of a mafic component added continuously to intermediate or felsic magma chambers (Didier, 1991). The acicular apatite is frequently observed in dark-melt droplets that enter silica-rich magmas and are often regarded as indicators of cooling (Wyllie, 1962).

The enclaves tend to form when there are substantial variations in temperature and viscosity between the host and injected magmas, a higher ratio of silicic magma compared to mafic magma, and the injection of smaller volumes (Andrews, 2014). The existence of clear quenched margins on the enclaves indicates a substantial temperature contrast between mafic and host magma. The presence of chilled margins and numerous interstitial voids within the enclaves indicates that these enclaves were likely emplaced into the dacite as liquid masses (Clynne, 1999; Saito, 2003). These textures, however, also imply relatively rapid heat transfer and quenching. The high vesicularity observed suggests that they may be permeable to gas flow and melt percolation.

Enclave shapes suggest valuable information regarding the distance between the mixing site and the observation point. Angular enclaves are typically seen as solid blocks that have fragmented and been transported with minimal alteration in shape. In contrast, rounded enclaves are generally thought to originate from angular enclaves that have been rounded by the host magma, similar to how erosion works in sedimentary processes, and/or transported over considerable distances (Didier, 1987). Accordingly, (Chen, 1990) interpreted the roundness of enclaves as evidence of abrasion. However, a rounded enclave shape doesn't always come about just from mixing, rubbing, or altering the surrounding magma. It can also be an inherent characteristic of an enclave (Bedard, 1993). Coexistence of angular to rounded anclave may support this suggestion.

In summary MMEs suggest mingling processes perhaps during replenishment by a mafic magma into a felsic magma, possibly triggering a volcanic eruption. This is resulted by development of sieve texture, amphibole and biotite reaction rims and acicular apatite. The intrusion of denser basalt into a lighter reservoir probably generated viscous gravity currents along the floor. Forcible mafic intrusion into a felsic magma chamber can induce fountaining, correlating with increased local shear rates (Campbell, 1986). Recent experimental findings (Laumonier, 2014) indicate that under moderate-to-low shear rates, the presence of bubbles indicated by diktytaxitic-like texture in the samples, can significantly reduce the shear viscosity of magmas, with a 10% bubble volume fraction potentially lowering viscosity by up to four orders of magnitude.

Fluid dynamical analyses and observational data (Sparks, 1977; Bacon, 1986) suggest that in calc-alkaline reservoirs, mixing and mingling are most likely initiated by boundary layer instabilities (Eichelberger, 1980) at centimeter to decimeter wavelength scales (Bacon, 1986) or by the disintegration of injected magma dykes (Hodge, 2012), which is observed in the study area. The quenching process, characterized by skeletal and acicular microphenocrysts of plagioclase (Lofgren, 1974) and acicular apatite (Wyllie, 1962), which suggest rapid crystallisation under undercooled conditions (Coombs, 2003).

Orogenic settings are regions where mafic magmas from the mantle interact with the continental crust, allowing them to mix with felsic magmas from the crust (Donaldson, 2003). When these magmas interact and create a uniform blend, an intermediate hybrid magma is produced, a process known as mixing (Sklyarov, 2006; Kocak, 2016). Conversely, if the interaction leads to an uneven mixture, mafic magma bubbles, or microgranular enclaves, develop within the felsic magma, a process referred to as mingling (Kocak, 2006, 2011, 2016). The mafic enclaves come from earlier magmatic stages, such as intrusive bodies or cumulates in the magma chamber or reservoir and mix with the subsequent magma (Sellés, 2004; Buriánek, 2019; Sen, 2023) in subduction-related volcanic rocks.

5. Conclusions

Consequently, the injection of hotter mafic magmas (possibly basaltic) at the bottom of the dacitic-andesitic magma chamber in the lower crust may have triggered the eruptions of silicic domes scattered throughout the volcanic province, as evidenced by the widespread presence of mafic enclaves within these extrusive products with various disequilibrium textures. The eruption is initiated by an overpressure build-up, which is not solely caused by the expansion due to magma injection and felsic magma vesiculation in the chamber, but also by the release of volatile gases from the mafic layer, as evidenced by space developed in/around the MMEs.

Declaration of Ethical Standards

Author follows all ethical guidelines including authorship, citation, data reporting, and publishing original research.

Acknowledgements

In this study, the financial support was provided by Scientific Research Projects Coordination Office of Selcuk Uni. (No: 10401023)

References

- Andrews, B. J., & Manga, M. (2014). Thermal and rheological controls on the formation of mafic enclaves or banded pumice. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(1), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s00410-013-0961-7>
- Bacon, C. R. (1986). Magmatic Inclusions in Silicic and Intermediate Volcanic-Rocks. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 91(B6), 6091-6112. <https://doi.org/10.1029/JB091iB06p06091>
- Barbarin, B., & Didier, J. (1992). Genesis and Evolution of Mafic Microgranular Enclaves through Various Types of Interaction between Coexisting Felsic and Mafic Magmas. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh-Earth Sciences*, 83, 145-153.
- Bedard, L. P. (1993). Significance of Enclave Roundness - an Inherent Characteristic. *Journal of Geology*, 101(1), 121-125.

- Buriánek, D., & Kropác, K. (2019). Petrogenesis of Miocene subvolcanic rocks in the Western Outer Carpathians (southeastern Moravia, Czech Republic). *Journal of Geosciences*, 64(2), 105-125. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.286>
- Campbell, I. H., & Turner, J. S. (1986). The influence of viscosity on fountains in magma chambers. *Journal of Petrology*, 27(1), 1-30.
- Cao, M., Evans, N. J., Reddy, S. M., Fougereuse, D., Hollings, P., Saxey, D. W., McInnes, B. I. A., Cooke, D. R., McDonald, B. J., & Qin, K. (2019). Micro- and nano-scale textural and compositional zonation in plagioclase at the Black Mountain porphyry Cu deposit: Implications for magmatic processes. *American Mineralogist*, 104(3), 391-402. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6609>
- Chen, Y. D., Price, R. C., White, A. J. R., & Chappell, B. W. (1990). Mafic inclusions from the Glenbog and Blue Gum granite suites, southeastern Australia. *Journal of Geophysical Research*, 95(B11), 17757-17785. <https://doi.org/10.1029/JB095iB11p17757>
- Clynne, M. A. (1999). A complex magma mixing origin for rocks erupted in 1915, Lassen Peak, California. *Journal of Petrology*, 40(1), 105-132. <https://doi.org/10.1093/petrology/40.1.105>
- Coombs, M. L., Eichelberger, J. C., & Rutherford, M. J. (2003). Experimental and textural constraints on mafic enclave formation in volcanic rocks. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 119(1-4), 125-144.
- Deer, W. A., Howie, R., & Zussman, J. (1986). *Rock-Forming Minerals. Volume 1B. Disilicates and ring silicates*. London, Longman Scientific and Technical.
- Didier, J. (1987). Contribution of Enclave Studies to the Understanding of Origin and Evolution of Granitic Magmas. *Geologische Rundschau*, 76(1), 41-50.
- Didier, J., & Barbarin, B. (1991). *Enclaves and granite petrology*. Elsevier.
- Donaldson, C. H., Reavy, R. J., & O'Mahony, M. J. (2003). Plutonic Geology. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)* (pp. 491-508). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00588-3>
- Eichelberger, J. (1980). Vesiculation of mafic magma during replenishment of silicic magma reservoirs. *Nature*, 288(5790), 446-450.
- Feeley, T. C., & Sharp, Z. D. (1996). Chemical and hydrogen isotope evidence for in situ dehydrogenation of biotite in silicic magma chambers. *Geology*, 24(11), 1021-1024. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<1021:Cahief>2.3.Co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<1021:Cahief>2.3.Co;2)
- Guild, F. (1935). Piemontite in Arizona. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 20(10), 679-692.
- Hodge, K. F., Carazzo, G., & Jellinek, A. M. (2012). Experimental constraints on the deformation and breakup of injected magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 325, 52-62.
- Keskinen, M., & Liou, J. (1987). Stability relations of Mn-Fe-Al piemontite. *Journal of Metamorphic Geology*, 5(4), 495-507.
- Kocak, K. (2006). Hybridization of mafic microgranular enclaves: mineral and whole-rock chemistry evidence from the Karamadazi Granitoid, Central Turkey. *International Journal of Earth Sciences*, 95(4), 587-607. <https://doi.org/10.1007/s00531-006-0090-x>
- Kocak, K., & Zedef, V. (2016). Interaction of the lithospheric mantle and crustal melts for the generation of the Horoz pluton (Nigde, Turkey): whole-rock geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic evidence. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 65(3), 138-160. <https://doi.org/10.3176/earth.2016.14>
- Kocak, K., Zedef, V., & Kansun, G. (2011). Magma mixing/mingling in the Eocene Horoz (Nigde) granitoids, Central southern Turkey: evidence from mafic microgranular enclaves. *Mineralogy and Petrology*, 103(1-4), 149-167. <https://doi.org/10.1007/s00710-011-0165-7>

- Koçak, K. (2016). Geochemical characteristics of the mafic enclaves and their hosts from Neogene Erenlerdagı volcanites, around Yatagan village and Sağlık town (Konya), central Turkey. *14th Intern. Congress, Thessaloniki, May 2016 (1887-1894)*, Thessaloniki.
- L'Heureux, I., & Fowler, A. D. (1994). A nonlinear dynamical model of oscillatory zoning in plagioclase [Article]. *American Mineralogist*, 79(9-10), 885-891.
- Laumonier, M., Scaillet, B., Pichavant, M., Champallier, R., Andujar, J., & Arbaret, L. (2014). On the conditions of magma mixing and its bearing on andesite production in the crust. *Nature communications*, 5(1), 5607.
- Lindgren, W. (1933). *Mineral deposits*. McGraw-Hill Book Co.
- Liou, J. G. (1993). Stabilities of natural epidotes. *Abhand Geol Bund*, 49, 7-16.
- Lofgren, G. (1974). An experimental study of plagioclase crystal morphology; isothermal crystallization. *American Journal of Science*, 274(3), 243-273.
- Nakamura, M., & Shimakita, S. (1998). Dissolution origin and syn-entrapment compositional change of melt inclusion in plagioclase. *Earth and Planetary Science Letters*, 161(1), 119-133. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00144-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00144-7)
- Nakovnik, N. I. (1963). Vertical zonation of products of postmagmatic metasomatism, and the place in it of secondary quartz and prophyllites (in Russian). *Zap Vses Mineralog Obshch*, 92, 394-409.
- Ridolfi, F., Puerini, M., Renzulli, A., Menna, M., & Toulkeridis, T. (2008). The magmatic feeding system of El Reventador volcano (Sub-Andean zone, Ecuador) constrained by texture, mineralogy and thermobarometry of the 2002 erupted products. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(1), 94-106. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.03.003>
- Saito, G., Kohei, K., & Hiroshi, S. (2003). Volatile evolution of Satsuma-Iwojima volcano: Degassing process and mafic-felsic magma interaction. In *Developments in Volcanology* (Vol. 5, pp. 129-146). Elsevier.
- Sellés, D., Rodríguez, A., Dungan, M. A., Naranjo, J. A., & Gardeweg, M. (2004). Geochemistry of Nevado de Longaví Volcano (36.2 S): a compositionally atypical arc volcano in the Southern Volcanic Zone of the Andes. *Revista Geologica De Chile*, 31(2), 293-315.
- Sen, E., Aydar, E., Sen, P., & Gourgaud, A. (2023). Insight into a rift volcanism with the petrogenesis of ultramafic enclaves and the host basalts: Kula Volcanic Field, Western Anatolia, Turkey. *Italian Journal of Geosciences*, 142(2), 291-315. <https://doi.org/10.3301/Ijg.2023.16>
- Shcherbakov, V. D., Plechov, P. Y., Izbekov, P. E., & Shipman, J. S. (2011). Plagioclase zoning as an indicator of magma processes at Bezymianny Volcano, Kamchatka. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(1), 83-99. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0584-1>
- Sklyarov, E. V., & Fedorovskii, V. S. (2006). Magma mingling: tectonic and geodynamic implications. *Geotectonics* 40(2), 120-134.
- Sparks, S. R., Sigurdsson, H., & Wilson, L. (1977). Magma mixing: a mechanism for triggering acid explosive eruptions. *Nature*, 267(5609), 315-318.
- Vernon, R. (2004). Microstructures of deformed rocks. *A practical guide to rock microstructure*. Cambridge University Press, Cambridge, 295-474.
- Wyllie, P. J., Cox, K. G., & Biggar, G. M. (1962). The Habit of Apatite in Synthetic Systems and Igneous Rocks. *Journal of Petrology*, 3(2), 238-243. <https://doi.org/10.1093/petrology/3.2.238>

Süstitüe salisiliden Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

Synthesis and characterization of Schiff base metal complexes from substituted salicylidene

Ahmet Oral SARIOĞLU¹ , Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI^{2*} 

¹Gaziantep Üniversitesi, Naci Topçuoğlu MYO, Gaziantep, 27310, Türkiye

²Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Gaziantep, 27310, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 30.05.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 04.10.2024

Öz

2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit ve 4-floroanilin'in kondenzasyon reaksiyonundan 2-(((4-florofenil)imino)metil)-4-nitrofenol Schiff bazı sentezlenmiştir. Schiff bazı ligandının sırasıyla Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ ve Fe²⁺ asetat tuzlarıyla reaksiyonundan yeni Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ ve Fe²⁺ metal kompleksleri hazırlanmıştır. 2-(((4-florofenil)imino)metil)-4-nitrofenol ligandı ve metal tuzları ile hazırlanan kompleksler, (2:1) ligand:metal sitokiyometrik oranına sahiptir. Tüm bileşiklerin yapısal olarak karakterizasyonu FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR, molar iletkenlik, elektronik absorpsiyon spektrum, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Kompleksleşme azometin grubuna ait azot (N) donör atomu ve fenolik OH grubuna ait oksijen (O) donör atomu üzerinden koordine olarak gerçekleşmektedir. [CuL₂] kompleksi için kare düzlem yapı, [CoL₂], [FeL₂] ve [NiL₂].H₂O kompleksleri için ise tetrahedral yapı önerilmiştir. Molar iletkenlik değerleri incelendiğinde (2.37-3.42 µS/cm) yapıların iletkenlik özelliğinin olmadığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Karakterizasyon, Kondenzasyon, Metal kompleks, Schiff bazı

Abstract

2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-nitrophenol Schiff base was synthesized from the condensation reaction of 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde and 4-fluoroaniline. The new Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, and Fe²⁺ metal complexes were prepared by reacting the Schiff base ligand with Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, and Fe²⁺ acetate salts, respectively. Complexes prepared with 2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-nitrophenol ligand and metal salts have a ligand:metal stoichiometric ratio of (2:1). The compounds were structurally characterized using FT-IR, ¹³C- and ¹H-NMR, molar conductivity, electronic absorption spectra, magnetic susceptibility and elemental analysis techniques. Both the nitrogen (N) donor atom of the azomethine group and the oxygen (O) donor atom of the phenolic OH group are responsible for coordinating the complexation process. A square plane structure has been proposed for [CuL₂], and a tetrahedral structure has been proposed for [CoL₂], [FeL₂], and [NiL₂].H₂O complexes. When the molar conductivity values were examined (2.37-3.42 µS/cm), it was seen that the structures had no conductive properties.

Keywords: Characterization, Condensation, Metal complex, Schiff base

* Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI; hgcelikel@gantep.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Koordinasyon kimyası alanı ilerledikçe ve metal kompleksleri çok çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlarda giderek daha fazla kullanım alanı buldukça, inorganik kimyadaki modern ilerlemeler katlanarak büyüyen bir boyut kazanmıştır. Polidentat Schiff bazlarının çeşitli formlarının yapısı ve sentezi, metal kompleksleri ile birlikte fizikokimyasal, katalitik ve yapısal nitelikler de dahil olmak üzere geniş bir özellik yelpazesi göstermesi nedeniyle caziptir (Miroslaw, 2020). Bu sebepten dolayı, koordinasyon kimyasında araştırma ve geliştirmeyi teşvik etmektedir (Tientong vd., 2014; Kahani vd., 2015; Zeng vd., 2021; Kahani & Molaei, 2013; Xiong vd., 2018). En çok araştırılan koordinasyon moleküllerinden biri Schiff bazı metal kompleksleridir. (Ebrahimipour vd., 2015; Nqombolo & Ajibade, 2016; Wu vd., 2020; Ado vd., 2022; Ghiyasiyan vd., 2016; Miao vd., 2020; Gupta vd., 2020). 1834-1915 yılları arasında keşfedilen Schiff bazı bileşiklerinin isimlendirilmesi İtalyan-Alman bilim adamı Hugo Schiff'e atfedilmiştir. Schiff, 1864 yılında azometin ya da imin grubuna sahip ilk Schiff bazı bileşiğini sentezlemeyi başarmıştır. Bir kimyasal moleküldeki C=O grubu, Schiff bazı olarak da bilinen imin oluşumuyla sonuçlanan C=N grubuyla değiştirilmiştir (Badal vd., 2020). Özellikle, primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyonundan sentezlenen kimyasal bileşik ailesi olan Schiff bazları, birçok kullanım alanlarına sahip olması ve geçiş metal iyonlarıyla koordine olma yetenekleri nedeniyle çeşitli alanlardaki bilim insanlarının büyük ilgisini çekmiştir (Durairaj vd., 2024). Atmosferik koşullarda N, S ve O donör atomlarını içeren Schiff bazı ligandları metal komplekslerini oluşturabilmektedir (Bursal vd., 2021). Ligand olarak rollerine ek olarak, Schiff bazları imin nitrojen ve diğer donör atomlar yoluyla metal iyonları ile koordine olma potansiyeline sahiptir (Kosti vd., 2021). Schiff bazları, sentezlenmelerinin basit olması, esnek yapıya sahip olmaları ve kimya, biyoloji ve ticari alanlarda önemli uygulamaları bulunması nedeniyle metal komplekslerinin üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Krishnamoorthy vd., 2011; Kathiresan vd., 2017). Bu bileşikler, özellikle komplekslere özel nitelikler kazandıran geçiş metalleri ile kompleks oluşturduklarında, kataliz ve tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır (Middya vd., 2023; Lloret vd., 2008). Bundan dolayı, Schiff bazı geçiş metal komplekslerinin kimyası son birkaç yılda büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, Schiff bazı komplekslerinin ekonomik olması, ayrıca çok kararlı, ve kullanımının kolay olması yaygınlığını arttırmış, bu da Schiff bazları ve metal komplekslerini çok çeşitli uygulamalar için cazip olanaklar haline getirmiştir (Reddy vd., 2023). Özellikle tıbbi kimya, potansiyel biyolojik etkileri için birçok koordinasyon bileşiğini araştırmıştır. Farklı elektriksel yapıları nedeniyle, geçiş metalleri bir molekülün özelliklerini değiştirme potansiyeline sahiptir, bu da bazı durumlarda organik ilaçlara göre bir avantajdır (Mahurkar vd., 2023). Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri, reaktivitesi ve koordinasyon geometrisi, teşhis ve tedavi potansiyelini belirlemektedir (Sodhi & Paul, 2019). Schiff baz ligandı biyolojik sistemlerde bulunan metal iyonlarına (Zn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , VO^{2+}) bağlandığında, ligandın biyolojik aktivitesi önemli ölçüde artmaktadır (Omer vd., 2014). Anti-kanser (Kaya vd., 2021; Hassan vd., 2018), anti-fungal (Malik vd., 2019; Lam vd., 2016) ve anti-bakteriyel (Chemchem vd., 2020; Manhas vd., 2021) gibi ayırt edici biyolojik özellikleri nedeniyle Schiff bazlarına büyük ilgi duyulmaktadır.

Bu çalışmada, Schiff baz ligand ve metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Metal kompleksleri, 2-(((4-florofenil)imino)metil)-4-nitrofenol ile Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} asetat tuzlarının reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Qiu vd., 2019; van Dyk vd., 2023). Schiff baz ligandı (HL) ve geçiş metal komplekslerinin yapılarını belirlemek için NMR (ligand için), manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, FT-IR, elemental analiz ve elektronik absorpsiyon gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır.

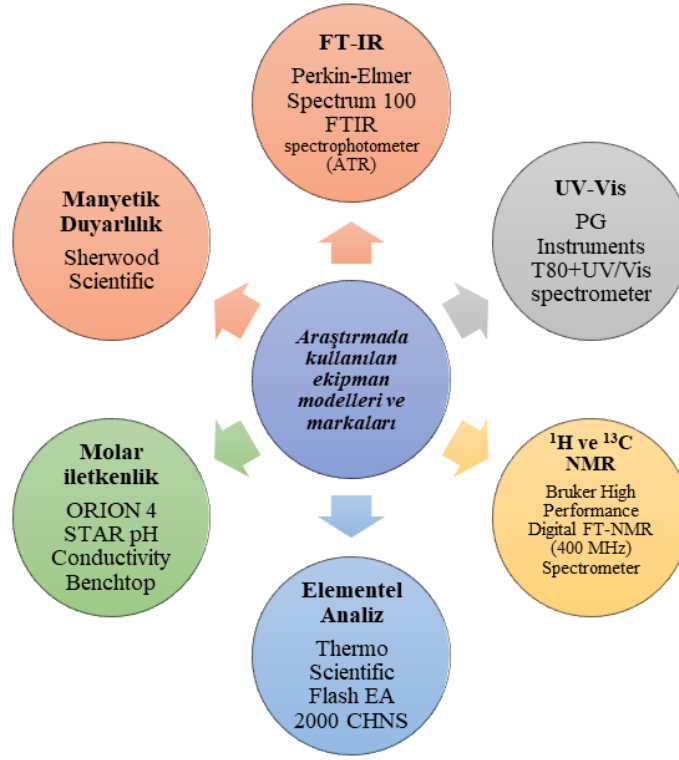
2. Deneysel Bölüm

2. Experimental Section

2.1. Materyal ve metot

2.1. Material and method

Deney sırasında kullanılan dietileter, DMSO, DMF, EtOH, MeOH, 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit, 4-floroanilin, $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$, $Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ve $Fe(AcO)_2$ gibi çözücüler ve kimyasallar analitik saflıkta olup, Sigma-Aldrich ve Merck'in Türkiye'deki distribütör firmalarından sağlanmış ve hiçbir saflaştırma tekniği uygulanmadan kullanılmıştır. Ayrıca deneyde kullanılan ekipmanların isimleri ve modelleri Şekil 1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

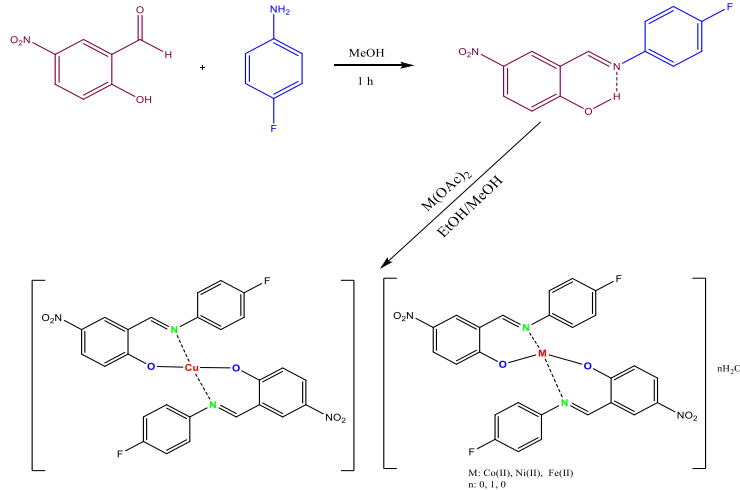


Şekil 1. Araştırmada kullanılan ekipman modelleri ve markaları
Figure 1. Equipment models and brands used in the study

2.2. Ligand sentez prosedürü (HL)

2.2. The procedure of ligand synthesis (HL)

2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit (167.2 mg, 1 mmol) ve 4-floroanilin (94.8 μ L, 1 mmol) 25 mL metanol içinde 65 °C'de bir saat geri soğutucu altında karıştırıldı (Şekil 2) (Qiua vd., 2019; van Dyk vd., 2023). Sarı renkli ligand çöktükten sonra süzüldü, metanol ve dietiler ile yıkandı ve tam bir gün boyunca vakumda kurumaya bırakıldı. M.A.: 260.22 g/mol; Verim = 69 %, E. N. = 173-175 °C. Elementel Analiz, $C_{13}H_9FN_2O_3$ (%); Hesaplanan: C, 60.00; H, 3.49; F, 7.30; N, 10.77 Bulunan (%): C, 59.73; H, 3.30; N, 10.29. IR ν ATR (cm^{-1}): 3066 (C-H), 2924 (C-H)_{alf.}, 1620 (C=N), 1521 (NO₂)_{asim.}, 1336 (NO₂)_{sim.}. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 14.15 (s, 1H, -OH), 9.14 (s, 1H, -CH=N), 8.67 (s, 1H, H-7), 8.27 (d_d, 1H, H-5, 4, 8 Hz), 7.14 (d, 1H, H-4, 8 Hz), 7.57-7.54 (m, 2H, H-9), 7.37-7.32 (m, 2H, H-10); ¹³C-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.74, 163.04, 161.80, 160.61, 143.68, 139.71, 128.78, 28.61, 123.96, 119.20, 118.57, 116.90, 116.68; UV-Vis λ_{max} (nm) in DMF: 430 (1.882), 370 (1.174), 340 (0.597), 310 (0.438).



Şekil 2. Ligand ve metal komplekslerinin sentez yolu
Figure 2. Synthesis route of ligands and metal complexes

2.3. Geçiş metallerinden komplekslerin sentezi

2.3. The synthesis of complexes out of transition metals

Genel prosedür: Ligandı (HL) (120 mg, 0,460 mmol) çözmek için 25 mL EtOH çözeltisi kullanıldı. Metal tuzları $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (46 mg, 0,230 mmol), $\text{Co}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (57 mg, 0.230 mmol), $\text{Ni}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (58 mg, 0.230 mmol) ve $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, (40 mg, 0.230 mmol) metanolde (10 mL) çözdükten sonra ligand çözeltisine ayrı ayrı ilave edildi. 65 °C'de 30 dk reaksiyon karışımı manyetik balık yardımı ile karıştırıldı. Çöken ürün süzme işleminden sonra, su ve dietil eter ile yıkandı ve bir gece vakumda kurutuldu.

[CuL₂] (L-Cu): Kahverengi. M.A.: 581.97 g/mol; Elementel Analiz, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CuF}_2\text{N}_4\text{O}_6$; Hesaplanan (%): C, 53.66; H, 2.77; N, 9.63; Bulunan (%): C, 53.86; H, 2.68; N, 9.19. Verim= 81 %, E.N= bozunma> 345 °C. IR ν ATR (cm^{-1}): 3074, 2900, 1614, 1554, 1388, 592, 489; μ_{eff} : 2.19 B.M. İletkenlik (10^{-3} M DMF (Λ_{M})): 2.51 $\mu\text{S/cm}$. UV-Vis λ_{max} (nm), DMF: 485 (0.115), 455 (0.537), 430 (0.686), 390 (1.113), 375 (1.202), 350 (0.820), 305 (0.347).

[CoL₂] (L-Co): Açık kahverengi. M.A.: 577.36 g/mol; Elementel Analiz, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CoF}_2\text{N}_4\text{O}_6$; Hesaplanan (%): C, 54.09; H, 2.79; N, 9.70; Bulunan (%): C, 53.93; H, 2.70; N, 9.51. Verim= 65 %, E.N= bozunma> 300 °C. IR ν ATR (cm^{-1}): 3072, 2910, 1598, 1546, 1379, 580, 487; μ_{eff} : 3.67 B.M. İletkenlik (10^{-3} M DMF (Λ_{M})): 3.42 $\mu\text{S/cm}$. UV-Vis λ_{max} (nm), DMF: 480 (0.205), 455 (0.542), 420 (0.948), 375 (1.450), 350 (0.950), 305 (0.445).

[NiL₂].H₂O (L-Ni): Yeşil. M.A.: 595.13 g/mol; Elementel Analiz, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{N}_4\text{NiO}_7$; Hesaplanan (%): C, 52.47; H, 3.05; N, 9.41; Bulunan (%): C, 52.23; H, 3.26; N, 9.48. Verim= 75 %, E.N= bozunma> 345 °C. IR ν ATR (cm^{-1}): 3439 (O-H), 3074, 2912, 1598, 1544, 1382, 584, 476; μ_{eff} : 3.40 B.M. İletkenlik (10^{-3} M DMF (Λ_{M})): 3.12 $\mu\text{S/cm}$. UV-Vis λ_{max} (nm), DMF: 480 (0.102), 450 (0.285), 405 (0.867), 395 (0.869), 305 (0.144).

[FeL₂] (L-Fe): Kırmızımsı kahverengi. M.A.: 574.27 g/mol; Elementel Analiz, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{FeN}_4\text{O}_6$; Hesaplanan (%): C, 54.38; H, 2.81; N, 9.76; Bulunan (%): C, 54.22; H, 2.94; N, 9.81. Verim= 72 %, E.N= bozunma> 350 °C. IR ν ATR (cm^{-1}): 3065, 2924, 1600, 1552, 1388, 586, 493; μ_{eff} : 3.53 B.M. İletkenlik (10^{-3} M DMF (Λ_{M})): 2.37 $\mu\text{S/cm}$. UV-Vis λ_{max} (nm), DMF: 530 (0.129), 490 (0.279), 455 (0.868), 420 (1.605), 370 (1.527), 340 (1.105), 310 (0.940).

3. Bulgular ve tartışma

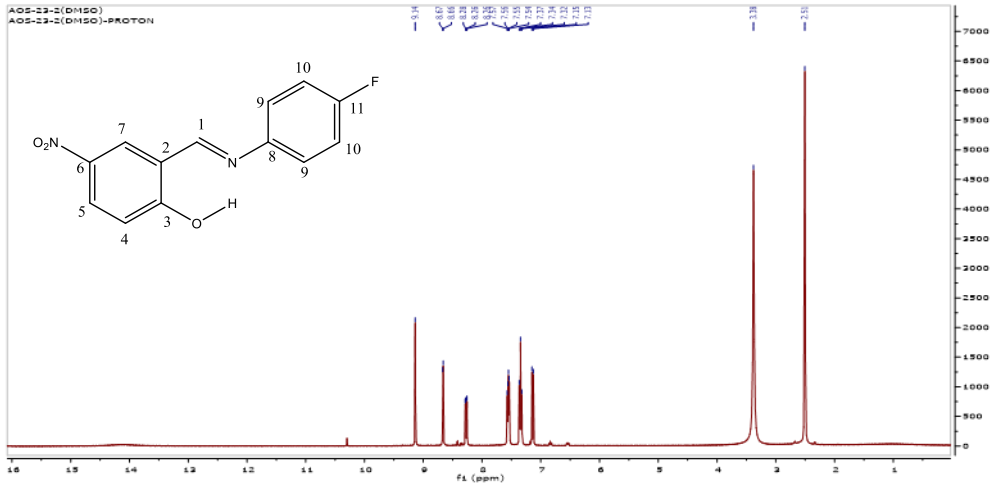
3. Results and discussion

Çözücü olarak MeOH kullanılarak, sentez işlemi boyunca 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ve 4-floroanilin 1:1 oranında karıştırılarak Schiff bazı (HL) (Qiu vd., 2019; van Dyk vd., 2023) ligandı sentezlendi. Elde edilen Schiff bazının (HL), $\text{M}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M= Ni, Cu, Co ve Fe; n= 4, 1, 4, 0) ile reaksiyona girmesiyle mononükleer metal(II) kompleks bileşikleri sentezlendi. Schiff bazı ligand metal kompleksinin elementel analiz sonuçları, komplekslerin metal-ligand (1:2) oranına sahip olduğunu gösteren tahmin edilen değerlerle uyumludur. Bidentat (iki dişli) formundaki tüm metal iyonları, koordinasyon sürecinde hem oksijen hem de azot atomları kullanılarak Schiff bazı ligandı (HL) ile koordine olmuştur. Ligand kloroform, DMSO, MeOH, DMF, asetonitril ve THF olmak üzere çeşitli çözücülerde çözünebilmektedir. Oda sıcaklığında, sentezlenen ligand ve metal kompleksleri katı halde son derece kararludur. Ligand ve kompleksler kristalize olsa bile hedef bileşiğin single kristali elde edilememiştir. Sentezlenen kompleksler, DMF'deki 10^{-3} M çözeltiler için gerçekleştirilen molar iletkenlik ölçümlerinin bulgularının da gösterdiği gibi, elektron salınımlarıyla sonuçlanan herhangi bir aktivite göstermemektedir. Değerler 2,37 ile 3,42 $\mu\text{S/cm}$ arasında değişmektedir.

3.1. ¹H- ve ¹³C-NMR

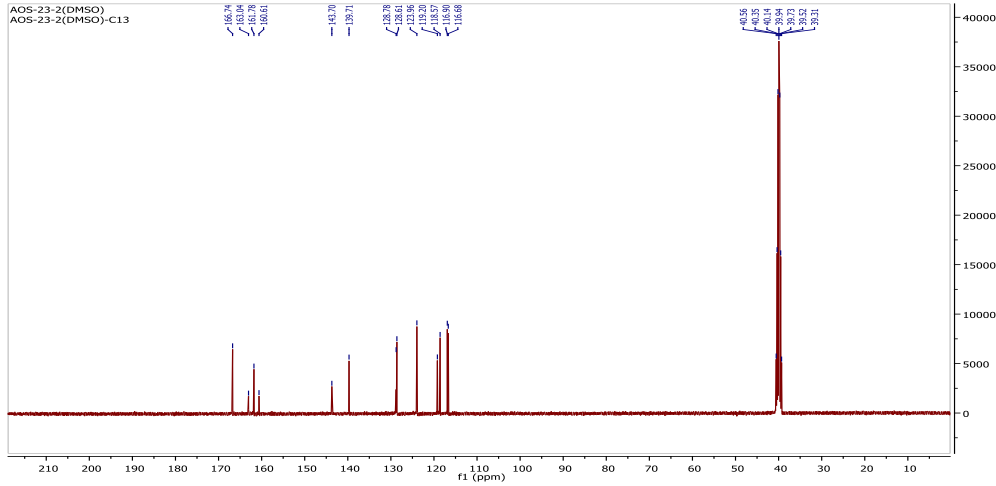
3.1. ¹H- and ¹³C-NMR

Ligandın (HL) ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları (Şekil 3 ve 4), döteryumlu bir çözücü olan *d*₆-DMSO'da kaydedilmiştir. HL'nin ¹H-NMR spektrumunda sırasıyla δ 10.30 ppm'de (1H) fenolik proton singlet olarak, δ 9.14 ppm'de (1H) singlet azometin grubu (-CH=N) protonu ve δ 8.67-7.32 ppm'de (7H) aromatik protonların multipliği görülmektedir. HL'nin ¹³C-NMR spektrumunda, 166.74 ppm'de C-3 karbonuna, 161.80 ppm'de azometin karbonuna (CH=N) ve 160.61-116.68 ppm'de aromatik karbonlara ait sinyaller görülmektedir (Ismail vd., 2012; Sönmez vd., 2014; Soğukömeroğulları vd., 2016).



Şekil 3. Ligandın ¹H-NMR spektrumu (HL)

Figure 3. ¹H-NMR spectrum of the ligand (HL)



Şekil 4. Ligandın ¹³C-NMR spektrumu (HL)

Figure 4. ¹³C-NMR spectrum of the ligand (HL)

3.2. FT-IR

3.2. FT-IR

[M(L)₂] (M: Cu, Ni, Co ve Fe) komplekslerinin kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması, ilgili koordinasyon titreşimlerinin ve konumlarının keşfedilmesini sağlamıştır. Ligand (HL) ve komplekslerinin [Fe(L)₂], [Cu(L)₂], [Co(L)₂] ve [Ni(L)₂].H₂O kızılötesi spektrumları Şekil 5-9'da gösterilmektedir. Tablo 1'de aromatik ν(C-H), alifatik ν(C-H) ve azometin (C=N) grubu için gerilme bantlarının değerleri verilmiştir. HL, [Cu(L)₂], [Ni(L)₂].H₂O, [Co(L)₂] ve [Fe(L)₂] için alifatik ν(C-H) gerilme bantları sırasıyla 2924, 2900, 2912, 2910 ve 2924 cm⁻¹ 'de görülmüştür (Demir vd., 2016). 3066 ile 3074 cm⁻¹ bölgesinin aromatik karbon absorpsiyon bantlarını içerdiği bulunmuştur (Sarioğlu vd., 2016a). Ayrıca, komplekslerin ([Fe(L)₂], [Cu(L)₂], [Co(L)₂] ve [Ni(L)₂].H₂O) ve 1600 ile 1614 cm⁻¹ dalga boyları bölgesinde azometin ν(C=N) grubu absorpsiyon bantları sergilediği bulunmuştur (Yalçın vd., 2015; Sarioğlu vd., 2016b). İmin grubu ile molekül içindeki fenolik OH grubu arasında bir hidrojen bağı oluşması nedeniyle, ligandın spektrumunda mevcut olan OH grubu sinyali gözlenememiştir (Sarioğlu vd., 2024). Metal komplekslerinde sırasıyla 580-592 cm⁻¹ ve 476-493 cm⁻¹'de ν(M-N) ve ν(M-O) titreşimleri için orta derecede yoğun bantlar sergilemektedir (Sarioğlu vd., 2024; Chioma vd., 2023). Bu kayma değerlerinden, ligand ve merkez metal atomu arasındaki etkileşimin kompleks oluşumuyla sonuçlandığı görülmüştür.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin pik alanlarına göre FT-IR bantları

Table 1. FT-IR bands assigned according to the peak areas of the synthesized compounds

Bileşikler	$\nu(\text{C-H}_{\text{(arom.)}})$	$\nu(\text{C-H}_{\text{(alif.)}})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
Ligand (HL)	3066	2924	1620	-	-
[Cu(L) ₂]	3074	2900	1614	592	489
[Ni(L) ₂].H ₂ O	3074	2912	1598	584	476
[Co(L) ₂]	3072	2910	1598	580	487
[Fe(L) ₂]	3065	2924	1600	586	493

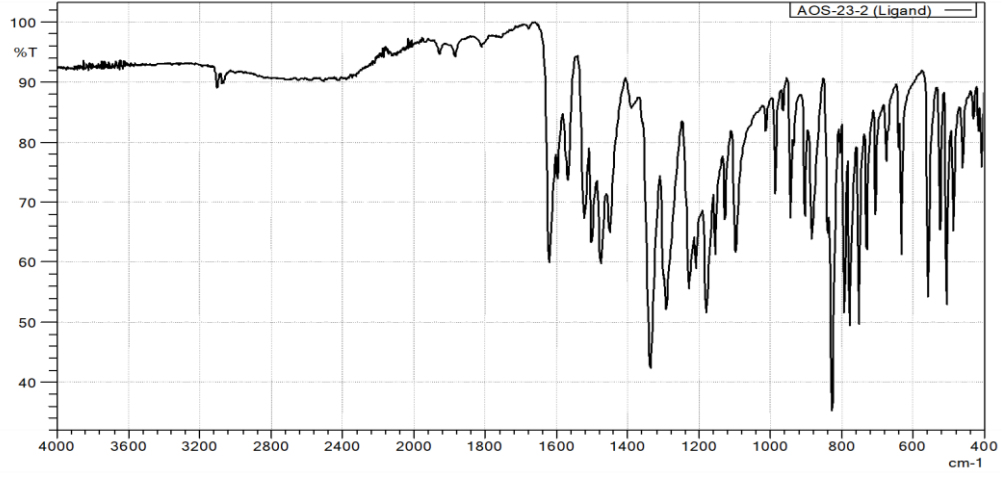
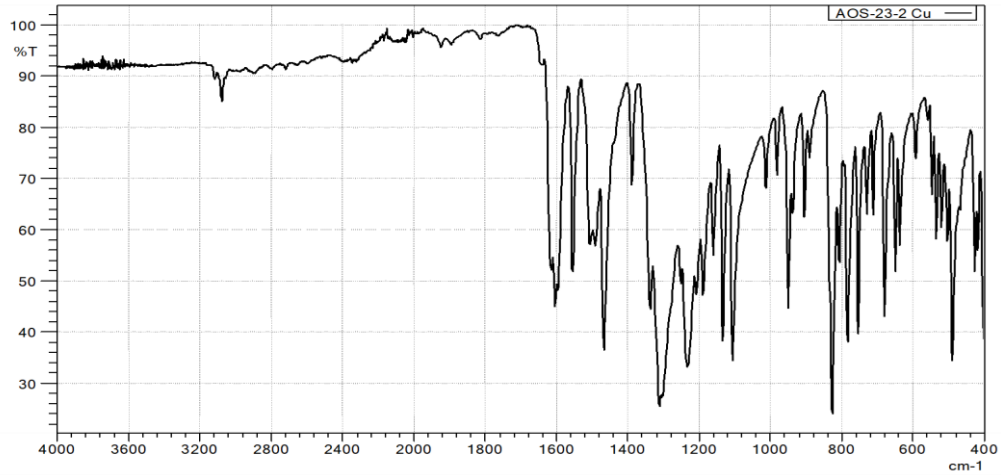
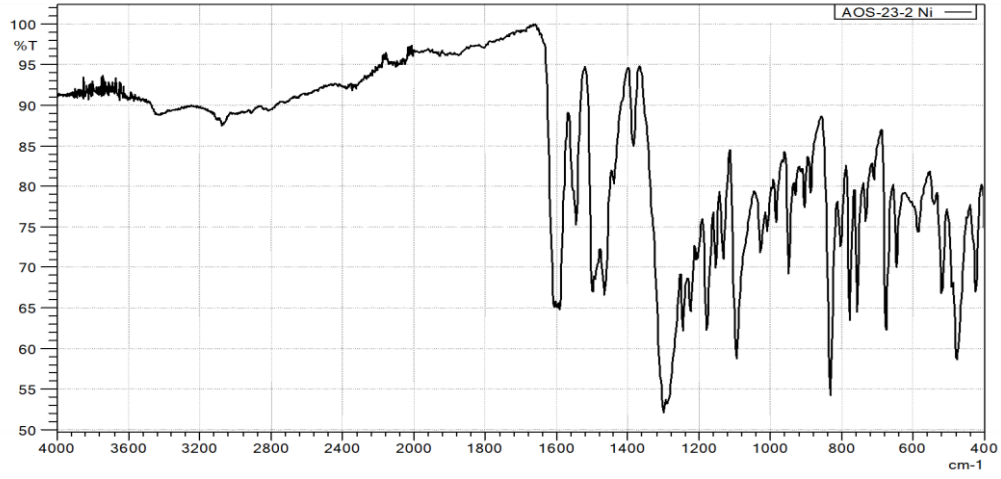
**Şekil 5.** Ligandın IR spektrumu (HL)

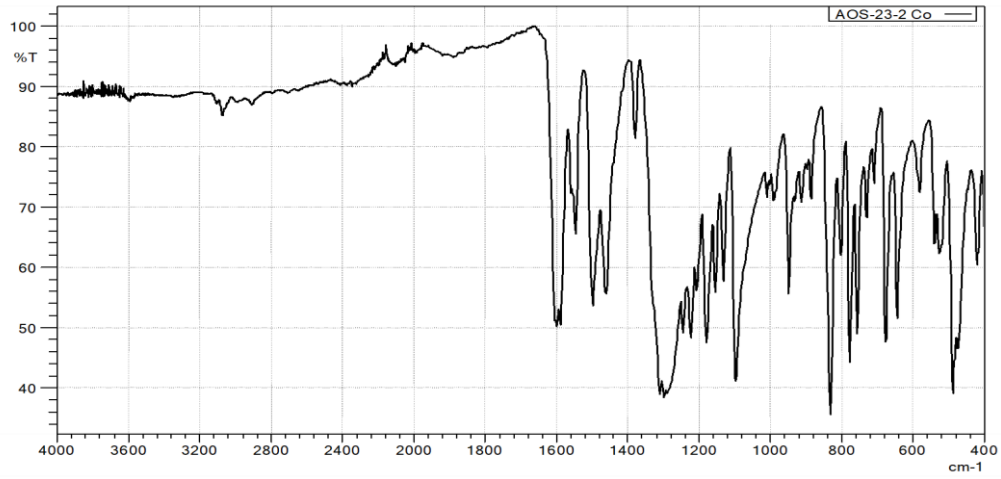
Figure 5. Ligand IR spectrum (HL)

**Şekil 6.** [CuL₂] IR spektrumuFigure 6. [CuL₂] IR spectrum



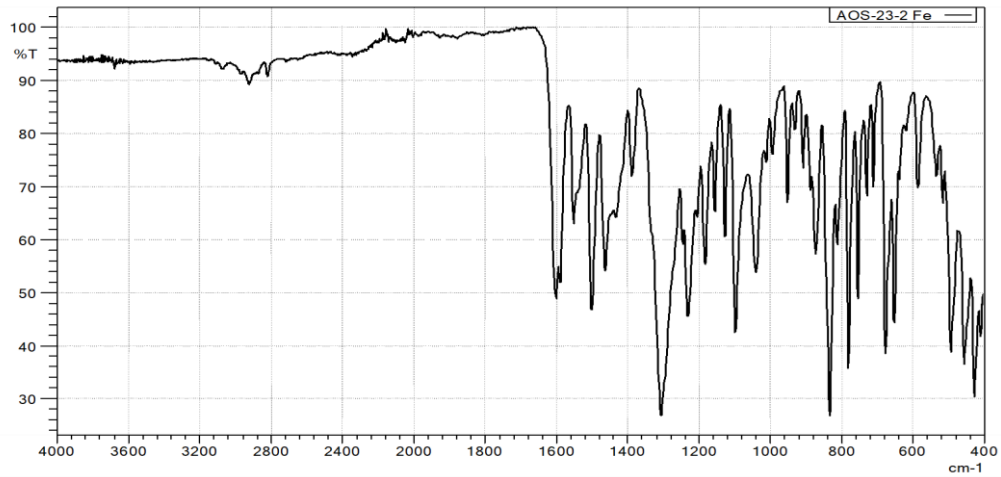
Şekil 7. $[\text{Ni}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ IR spektrumu

Figure 7. $[\text{Ni}(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ IR spectra



Şekil 8. $[\text{CoL}_2]$ IR spektrumu

Figure 8. $[\text{CoL}_2]$ IR spectra



Şekil 9. $[\text{FeL}_2]$ IR spektrumu

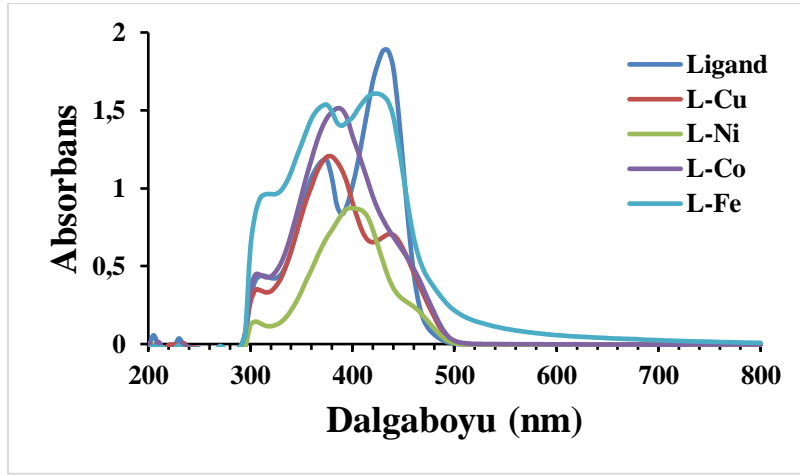
Figure 9. $[\text{FeL}_2]$ IR spectra

3.3. Elektronik spektrum

3.3. Electronic spectrum

190-1100 nm aralığındaki UV-Vis spektrumları DMF çözücüsü içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonunda elde edilmiştir (Şekil 10). Schiff bazı ligandı (HL) ile metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde,

[Ni(L)₂].H₂O, [Cu(L)₂], [Fe(L)₂] ve [Co(L)₂] komplekslerinde görülen 305-395 nm (Sogukomerogullari & Sarioğlu, 2023) bölgesindeki geçişlerin fenil halkalarına ait $\pi-\pi^*$ geçişleri olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, 430-455 nm (Sogukomerogullari vd., 2023) bölgesinde görülen soğurma bantlarının azometin grubu içinde meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri ile ilişkili olduğu görülmektedir. Komplekslerde 480 ile 530 nm aralığında yeni bantların ortaya çıktığı ve bu bantların yük transfer geçişlerinden kaynaklandığı görülmüştür (Sogukomerogullari vd., 2023). Gözlenen bu yeni bantların, ligand ile metal iyonunun etkileşmesi ile kompleks oluştuğunun göstergesidir. Komplekslerin manyetik duyarlılık ölçümleri oda koşullarında (298 K) gerçekleştirilmiştir. Manyetik duyarlılık değerleri incelendiğinde [Cu(L)₂] kompleksi için 2.19 B.M. değeri bulunmuş olup, yapı için kare düzlem geometri önerilmektedir (Abu-Dief vd., 2021). [Ni(L)₂].H₂O kompleksinin manyetik duyarlılık ölçümleri 3.40 B.M. olup bu değer tetrahedral yapı için oldukça uyumludur (Salib vd., 2003; Nadia vd., 2023). [Co(L)₂] kompleksinin ölçülen manyetik moment değeri (3,67 B.M.), sadece spin değeri (3,87 B.M.) ile hemen hemen aynıdır ve bu değer tetrahedral kompleksler için bildirilen değerlerle uyumludur (Aresta vd., 1969). Fe (II) iyonunun 3d⁶ elektronları paralel spinle yüksek enerjili orbitalleri doldurmuş olup, [Fe(L)₂] kompleksi için ölçülen değer 3.53 B.M. dir. Bu değer literatür ile uyumludur (Bian vd., 2023). Ayrıca, sentezlenen kompleksler için mononükleer yapılar önerilmiştir.



Şekil 10. Tüm bileşiklere ait UV-Vis spektrumu
Figure 10. UV-Vis spectra of all compounds

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Bu çalışma yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezini içermektedir: [CuL₂] (L-Cu), [CoL₂] (L-Co), [FeL₂] (L-Fe) ve [NiL₂].H₂O (L-Ni) sentezi tamamlanmıştır. Tüm bileşiklerin tam olarak yapılarını aydınlatmak için elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları (ligand için) gibi karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. [Co(L)₂], [Fe(L)₂] ve [Ni(L)₂].H₂O, kompleksleri için tetrahedral geometri gözlenirken, [Cu(L)₂] kompleksi için kare düzlem geometri gözlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin elektrolitik iletkenliğe sahip olmadığı belirlenmiştir.

Yazar katkıları

Author contribution

Ahmet Oral Sarioğlu: Araştırma, Metodoloji, Yazım-orijinal taslak, Doğrulama, Kavramsallaştırma. Hatice Gamze Sogukomerogullari: Veri küratörlüğü, Biçimsel analiz, Araştırma, Metodoloji, Yazım-orijinal taslak, Doğrulama, Kavramsallaştırma, Süpervizör.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul onayı ve/veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan eder.

Çıkar çatışması beyanı*Conflicts of interest*

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Kaynaklar*References*

- Abu-Dief, A. M., El-khatib, R. M., El Sayed S. M., Alzahrani, S., Alkhatib, F., El-Sarrag, G., & Ismael, M. (2021). Tailoring, structural elucidation, DFT calculation, DNA interaction and pharmaceutical applications of some aryl hydrazone Mn(II), Cu(II) and Fe(III) complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1244, 131017. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131017>
- Ado, I., Na'aliya, J., Haleelu, M.M., Sani, S., & Zayyan, R.S. (2022). Synthesis and Characterization of Bioactive Schiff Base Ligand Derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 4-aminobenzonitrile and its Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 23 (5), 1–8. <https://doi.org/10.9734/irjpac/2022/v23i530473>
- Aresta, M., Rossi, M., & Sacco, A. (1969). Tetrahedral complexes of cobalt (I), *Inorganica Chimica Acta*, 3, 227-231. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)92484-8](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)92484-8)
- Badal, M. M. R., Hossain, M. Z., Maniruzzaman, M., & Yousuf, M. A. (2020). Synthesis, identification and computational studies of novel Schiff bases N-(2, 6-dibenzylidenecyclohexylidene)-N'-(2, 4-dinitrophenyl) hydrazine derivatives. *SN Applied Sciences*, 2, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03745-4>
- Bian, J. Y., Gao, J. X., Duan, M. J., Chang, Y. F., & Wang, H. T. (2023). Spin-dependent transport properties of a tetra-coordinated Fe (II) spin-crossover complex. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 566, 170326. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170326>
- Bursal, E., Turkan, F., Buldurun, K., Turan, N., Aras, A., Çolak, N., Murahari, M., & Yergeri, M. C. (2021). Transition metal complexes of a multidentate Schiff base ligand containing pyridine: synthesis, characterization, enzyme inhibitions, antioxidant properties, and molecular docking studies. *Biometals*, 34, 393-406. <https://doi.org/10.1007/s10534-021-00287-z>
- Chemchem, M., Menacer, R., Merabet, N., Bouridane, H., Yahiaoui, S., Moussaoui, S., & Belkhiri, L. (2020). Green synthesis, antibacterial evaluation and QSAR analysis of some isatin Schiff bases, *Journal of Molecular Structure*, 1208, 127853. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127853>
- Chioma, F., Okpareke, O., Okafor, S. N., & Ezugwu, C. I. (2023). Antimicrobial, antioxidant, and in silico studies of divalent metal complexes of novel aminopyrimidine Schiff base chelators, *Journal of Molecular Structure*, 1291, 136070. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136070>
- Demir, S., Sarioğlu, A. O., Güler, S., Dege, N., & Sönmez, M. (2016). Synthesis, crystal structure analysis, spectral IR, NMR UV–Vis investigations, NBO and NLO of 2-benzoyl-N-(4-chlorophenyl)-3-oxo-3-phenylpropanamide with use of X-ray diffractions studies along with DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*, 1118, 316-324. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.042>
- Durairaj, P., Maruthavanan, T., Manjunathan, S., Subashini, S., Rokhum, S. L., & Baskar, G. (2024). Microwave assisted synthesis, characterization and bioactivity evaluation of a cobalt (II) complex with a novel Schiff base ligand derived from phenylacetyl urea and salicylaldehyde, *Journal of Molecular Structure*, 1295 (2), 136650. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136650>
- Ebrahimipour, S. Y., Sheikshoaie, I., Castro, J., Haase, W., Mohamadi, M., Foro, S., Sheikshoaie, M., & Esmaeili-Mahani, S. (2015). A novel cationic copper (II) Schiff base complex: Synthesis, characterization, crystal structure, electrochemical evaluation, anti-cancer activity, and preparation of its metal oxide nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, 430, 245-252. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.016>
- Ghiyasiyan-Arani, M., Masjedi-Arani, M., & Salavati-Niasari, M. (2016). Novel Schiff base ligand-assisted in-situ synthesis of Cu₃V₂O₈ nanoparticles via a simple precipitation approach, *Journal of Molecular Liquids*, 216, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.100>

- Gupta, B., Kumari, A., Belwal, S., Singh, R. V., & Fahmi, N. (2020). Synthesis, characterization of platinum(II) complexes of Schiff base ligands and evaluation of cytotoxic activity of platinum nanoparticles, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 50 (10), 914–925. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1728552>
- Hassan, A.S., Awad, H.M., Magd-El-Din, A.A., & Hafez, T.S. (2018). Synthesis and in vitro antitumor evaluation of novel Schiff bases, *Medicinal Chemistry Research*, 27(3), 915–927. <https://doi.org/10.1007/s00044-017-2113-5>
- Ismail, T. M. A., Saleh, A. A. & El Ghamry, M. A. (2012). Tetra- and hexadentate Schiff base ligands and their Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes. Synthesis, spectral, magnetic and thermal studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 276-288. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.10.037>
- Kahani, S.A., & Khedmati, M. (2015). Mechanochemical Preparation of Cobalt Nanoparticles through a Novel Intramolecular Reaction in Cobalt(II) Complexes, *Journal of Nanomaterials*, 2015, 8. <https://doi.org/10.1155/2015/246254>
- Kahani, S.A., & Molaei, H. (2013). Cobalt(III) ammine complexes as precursors in the synthesis of cobalt nanoparticles, *Journal of Coordination Chemistry*, 66 (24), 4430–4440. <https://doi.org/10.1080/00958972.2013.867034>
- Kathiresan, S., Mugesh, S., Annaraj, J., & Murugan, M. (2017). Mixed-ligand copper(ii) Schiff base complexes: the vital role of co-ligands in DNA/protein interactions and cytotoxicity, *New Journal of Chemistry, New Journal of Chemistry*, 41, 1267-1283. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03501A>
- Kaya, S., Erkan, S., & Karakas, D. (2021). Computational investigation of molecular structures, spectroscopic properties and antitumor-antibacterial activities of some Schiff bases, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 244, 118829. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118829>
- Kosti, P., Naikoo, G. A., Das, R., Mishra, N., & Kashaw, S. (2021). Biological and electrochemical studies of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ metal complexes of Schiff base ligand derived from 4-amino benzoic acid and isonicotinic hydrazide. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(7), 1773-1780. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02148-x>
- Krishnamoorthy, P., Sathyadevi, P., Senthilkumar, K., Thomas Muthiah, P., Ramesh, R., & Dharmaraj, N. (2011). Copper(I) hydrazone complexes: Synthesis, structure, DNA binding, radical scavenging and computational studies, *Inorganic Chemistry Communications*, 14(9), 1318-1322. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.05.004>
- Lam, P.-L., Lee, K.-K.-H., Kok, S.-H.-L., Gambari, R., Lam, K.-H., Ho, C.-L., Ma, X., Lo, Y.-H., Wong, W.-Y., Dong, Q.-C., Bian, Z.-X., & Chui, C.-H. (2016). Antifungal study of substituted 4-pyridylmethylene-4'-aniline Schiff bases, *RSC Advances*, 6, 104575–104581. <https://doi.org/10.1039/C6RA20186E>
- Lloret, F., Julve, M., Cano, J., Ruiz-García, R., & Pardo, E. (2008). Magnetic properties of six coordinated high-spin cobalt (II) complexes: theoretical background and its application, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 3432–3445. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.03.114>
- Mahurkar, N.D., Gawhale, N.D., Lokhande, M.N., Uke, S.J., & Kodape, M.M. (2023). Benzimidazole: A versatile scaffold for drug discovery and beyond – A comprehensive review of synthetic approaches and recent advancements in medicinal chemistry, *Results in Chemistry*, 6, 101139. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101139>
- Malik, M.A., Lone, S.A., Gull, P., Dar, O.A., Wani, M.Y., Ahmad, A., & Hashmi, A.A. (2019). Efficacy of Novel Schiff base Derivatives as Antifungal Compounds in Combination with Approved Drugs Against Candida Albicans, *Medicinal Chemistry*, 15(6), 648–658. <https://doi.org/10.2174/1573406415666181203115957>
- Manhas, N., Singh, P., Mocktar, C., Singh, M., & Koorbanally, N. (2021). Cytotoxicity and Antibacterial Evaluation of O-Alkylated/Acylated Quinazolin-4-one Schiff Bases, *Chemistry & Biodiversity*, 18(5), e2100096. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202100096>
- Miao, C., Xiao, X., Gong, Y., Zhu, K., Cheng, K., Ye, K., Yan, J., Cao, D., Wang, G., & Xu, P. (2020). Facile synthesis of metal–organic framework-derived CoSe₂ nanoparticles embedded in the N-doped carbon nanosheet array and application for supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 12(8), 9365-9375. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22606>

- Middya, P., Roy, D., & Chattopadhyay, S. (2023). Synthesis, structures and magnetic properties of end-on pseudo-halide bridged dinuclear copper(II) complexes with N,O-donor salicylalimine Schiff base blocking ligands: a review, *Inorganica Chimica Acta*, 548, 121377. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121377>
- Mirosław, B. (2020). Homo- and Hetero-Oligonuclear Complexes of Platinum Group Metals (PGM) Coordinated by Imine Schiff Base Ligands. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 3493. <https://doi.org/10.3390/ijms21103493>
- Nadia, A.A., Elkanzi, H. H., Hanan, S., Mha, A., Ali, M.A., & Aly, A. (2023). Synthesis, physicochemical properties, biological, molecular docking and DFT investigation of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of the 4-[(5-oxo-4,5-dihydro-1,3-thiazol-2 yl)hydrazono]methyl}phenyl-4-methylbenzenesulfonate Schiff-base ligand, *Polyhedron*, 230, 116219. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116219>
- Nqombolo, A., & Ajibade, P.A. (2016). Synthesis and Spectral Studies of Ni(II) Dithiocarbamate Complexes and Their Use as Precursors for Nickel Sulphides Nanocrystals, *Journal of Chemistry*, 2016, 9. <https://doi.org/10.1155/2016/1293790>
- Omer, M.A.S., Liu, J-C., Deng, W-T., & Jin, N-Z. (2014). Syntheses, crystal structures and antioxidant properties of four complexes derived from a new Schiff base ligand (N¹E,N²E)-N¹,N²-bis(1-(pyrazin-2-yl)ethylidene)ethane-1,2 diamine, *Polyhedron*, 69, 10-14, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.11.021>
- Qiu, Y., Chan, S.T., Lin, L., Shek, T.L., Tsang, T.F., Zhang, Y., Ip, M., Chan, P.K., Blan-chard, N., Hanquet, G., Zuo, Z., Yang, X., & Ma, C. (2019). Nusbiarylins, a new class of antimicrobial agents: Rational design of bacterial transcription inhibitors targeting the interaction between the NusB and NusE proteins, *Bioorganic Chemistry*, 92, 103203-103216. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103203>
- Reddy, G.N., Losetty, V., & Yadav, C.H. (2023). Synthesis of novel Schiff base metal complexes and their spectroscopic characterization, biological activity and molecular docking investigation, *Journal of Molecular Structure*, 1282, 135161. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135161>
- Salib, K. A.R., Saleh, A. A., El-Wafa, S. A., & El-Shafiy, H.F.O. (2003). Preparation and Characterization of Novel Asymmetrical Schiff-Base Ligands Derived from 2methyl-7-formyl-8-hydroxyquinoline and their Metal Complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 56(4), 283-298. <https://doi.org/10.1080/0095897031000069021>
- Sarioğlu, A. O., Bulut, Z., Kahraman, D. T., Güler, S., Güngör, Ö., Karaküçük-İyidoğan, A., & Oruç-Emre, E. E. (2024). Homoleptic metal complexes derived from hydrazones as ligand; synthesis, cytotoxic activity, photoluminescence properties and ADMET studies, *Journal of Molecular Structure*, 1303, 137496. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137496>
- Sarioğlu, A. O., Ceylan, Ü., Yalçın, Ş. P., Sönmez, M., Ceyhan, G., & Aygün, M. (2016a). Synthesis of a new ONNO donor tetradentate schiff base ligand and binuclear Cu(II) complex: Quantum chemical, spectroscopic and photoluminescence investigations, *Journal of Luminescence*, 176, 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.021>
- Sarioğlu, A. O., Tok, T. T., Akkurt, M., Tahir, M. N., & Sönmez, M. (2016b). Synthesis and structural properties of N-3,4-(dichlorophenyl)-3-oxo-3- phenyl-2-(phenylcarbonyl)propanamide and its Cu(II) complex, *Turkish Journal of Chemistry*, 40(1), 6. <https://doi.org/10.3906/kim-1501-32>
- Sodhi, R.K., & Paul, S. (2019). Metal complexes in medicine an overview and update from drug design perspective. *Cancer Therapy & Oncology International Journal*, 14(1), 25-32. [10.19080/CTOIJ.2019.14.555883](https://doi.org/10.19080/CTOIJ.2019.14.555883)
- Soğukömeroğulları, H. G., Başaran, E., Sarioğlu, A. O., Köse, A., & Akkoç, S. (2023). Synthesis, Characterization, Photoluminescence Properties and Antiproliferative Activity of New Pd(II), Ni(II) and Cu(II) Mixed Complexes Bearing Schiff Base Ligand and 1,10-phenanthroline. *ChemistrySelect*, 8 (24), e202301014 (1-6). <https://doi.org/10.1002/slct.202301014>
- Soğukömeroğulları, H. G., & Sarioğlu, A. O. (2023). New Mixed Ni(II), Cu(II), and Co(II) Complexes derived from 2-((2-mercaptophenylimino)methyl)-4-methoxyphenol and 1,10-Phenanthroline: Synthesis and Characterization, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(2), 350-358. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.1179269>
- Soğukömeroğulları, H. G., Sönmez, M., & Berber, İ. (2016). Synthesis, characterization, antioxidant and antimicrobial studies of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II) complexes with a new Schiff base ligand containing a pyrimidine moiety, *International Journal of PharmTech Research*, 9 (8), 391-398.

- Sönmez, M., Sogukomerogullari, H. G., Öztemel, F., & Berber, İ. (2014). Synthesis and biological evaluation of a novel ONS tridentate Schiff base bearing pyrimidine ring and some metal complexes, *Medicinal Chemistry Research*, 23, 3451-3457. <https://doi.org/10.1007/s00044-014-0925-0>
- Tientong, J., Garcia, S., Thurber, C.R., & Golden, T.D. (2014). Synthesis of nickel and nickel hydroxide nanopowders by simplified chemical reduction, *Journal of Nanotechnology*, 2014, 6. <https://doi.org/10.1155/2014/193162>
- van Dyk, H., Jacobs, F.J.F., Kroon, R.E., Makhafola, T.J., & Brink, A. (2023). Characterisation, structural investigations and biological activity of substituted salicylidene-based compounds, *Journal of Molecular Structure*, 1276, 134737, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134737>
- Wu, D., Guo, L., & Li, S.J. (2020). Synthesis, structural characterization and anti-breast cancer activity evaluation of three new Schiff base metal (II) complexes and their nanoparticles, *Journal of Molecular Structure*, 1199, 126938. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126938>
- Xiong, G., Chen, X. L., You, L. X., Ren, B. Y., Ding, F., Dragutan, I., Dragutan, V., & Sun, Y. G. (2018). La-metal-organic framework incorporating Fe₃O₄ nanoparticles, post-synthetically modified with Schiff base and Pd. A highly active, magnetically recoverable, recyclable catalyst for CC cross-couplings at low Pd loadings. *Journal of Catalysis*, 361, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.026>
- Yalçın, Ş. P., Ceylan, Ü., Sarioğlu, A. O., Sönmez, M., & Aygün, M. (2015). Synthesis, structural, spectral (FT-IR, ¹H and ¹³C NMR and UV-Vis), NBO and first order hyperpolarizability analysis of N-(4-nitrophenyl)-2,2-dibenzoylacetamide by density functional theory, *Journal of Molecular Structure*, 1098, 400-407. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.06.036>
- Zeng, Z., Peng, X., Zheng, J., & Xu, C. (2021). Heteroatom-Doped Nickel Oxide Hybrids Derived from Metal-Organic Frameworks Based on Novel Schiff Base Ligands toward High Performance Electrochromism, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (3), 4133-4145. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17031>

Derin öğrenme tabanlı yaklaşımlarla akciğer röntgen görüntüleri üzerinden COVID-19 ve bakteri kaynaklı zatürrenin otomatik teşhisi

Automatic diagnosis of COVID-19 and bacterial pneumonia from lung x-ray images with deep learning-based approaches

Ömer Faruk NASİP* 

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Tıp Eğitimi ve Bilişimi Anabilim Dalı, 60100, Tokat

• Geliş tarihi / Received: 20.05.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 04.10.2024

Öz

COVID-19 tüm dünyada yüksek ölüm oranına neden olan virüs kaynaklı bir hastalıktır. Virüsle enfekte olan hastalar kuru öksürük, nefes darlığı, ateş ve diğer semptomların yanı sıra belirgin radyografik görsel özelliklere sahiptir. Bununla birlikte benzer semptomları içeren bir başka hastalık ise zatürredir. COVID-19 ve zatürrenin doğru teşhisi, hekimlerin hastalara uygun tedavilerle müdahale etmesine yardımcı olmak için büyük önem taşımaktadır. Ters Transkripsiyon - Polimeraz Zincir Reaksiyonu (RT-PCR) testi, COVID-19 teşhisi için rutin olarak kullanılmasına rağmen maliyetli, zaman alıcı ve yanlış sonuçlara eğilimlidir. Bu nedenle teşhis için düşük maliyetli, hızlı ve başarılı sonuç veren tıbbi görüntüleme tabanlı bilgisayar destekli çalışmalar önemli bir alternatiftir. Bu çalışmada, COVID-19 hastaları, bakteri kaynaklı zatürre hastaları ve sağlıklı bireylerin akciğer röntgen görüntüleri üzerinden otomatik olarak teşhis edilmesini amaçlayan derin öğrenme tabanlı üç farklı yaklaşım önerilmiştir. İlk yaklaşımda öğrenme aktarımı, ikinci yaklaşımda öznitelik çıkarımı ve üçüncü yaklaşımda ise öznitelik seçimi yöntemi uygulanmıştır. Önceden eğitilmiş evrişimli derin sinir ağları Vgg19, ResNet50 ve DenseNet201 öğrenme aktarımı ve öznitelik çıkarımı amacıyla kullanılmıştır. Öznitelik çıkarımı ve öznitelik seçimi yaklaşımında sınıflandırıcı olarak Destek Vektör Makinesi tercih edilmiştir. Çalışmada Kaggle tarafından erişime sunulan ve herkese açık üç farklı akciğer röntgen görüntüsü veri tabanından elde edilen her bir sınıfa ait 1500 adet olmak üzere toplamda 4500 adet röntgen görüntüsü kullanılmıştır. Öğrenme aktarımı yaklaşımında ResNet50 ile %99.2, öznitelik çıkarımı yaklaşımında DenseNet201 ile %98.7, öznitelik seçimi yaklaşımında ise ResNet50 ile %98.3 doğruluk elde edilmiştir. Bunun yanı sıra önerilen öznitelik seçimi yaklaşımı sayesinde sınıflandırma doğruluğunda belirgin bir düşüş yaşanmadan sınıflandırma hızı yaklaşık beş kat artmıştır.

Anahtar kelimeler: Derin öğrenme, COVID-19, Zatürre

Abstract

COVID-19 is a virus-induced disease that causes a high mortality rate around the world. Patients infected with the virus have distinct radiographic visual features as well as dry cough, shortness of breath, fever, and other symptoms. However, another disease with similar symptoms is pneumonia. Accurate diagnosis of COVID-19 and pneumonia is of great importance to help physicians treat patients with appropriate treatments. Although Reverse Transcription - Polymerase Chain Reaction (RT-PCR) testing is routinely used for COVID-19 diagnosis, it is costly, time-consuming, and prone to false results. For this reason, medical imaging-based computer-aided studies that provide low-cost, fast and successful results for diagnosis are an important alternative. In this study, three different deep learning-based approaches are proposed, aiming to automatically diagnosis COVID-19 patients, bacterial pneumonia patients and healthy individuals through lung X-ray images. In the first approach, the learning transfer method was applied, in the second approach, feature extraction, and in the third approach, the feature selection method was applied. Pre-trained convolutional deep neural networks Vgg19, ResNet50 and DenseNet201 were used for learning transfer and feature extraction. Support Vector Machine was preferred as the classifier in the feature extraction and feature selection approach. A total of 4500 x-ray images, 1500 of each class obtained from three different publicly available lung x-ray image databases made available by Kaggle, were used in the study. In the learning transfer approach, 99.2% accuracy was achieved with ResNet50, in the feature extraction approach, 98.7% accuracy was achieved with DenseNet201, and in the feature selection approach, 98.3% accuracy was achieved with ResNet50. In addition, thanks to the proposed feature selection approach, the classification speed increased approximately five times without a significant decrease in classification accuracy.

Keywords: Deep learning, COVID-19, Pnomoni

* Ömer Faruk NASİP; omerfaruk.nasip@gop.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

COVID-19 2019 yılı Aralık ayında Çin'in Wuhan eyaletinde ortaya çıktı ve kısa sürede pandemi halini alarak dünya çapında bir sağlık sorunu haline geldi. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) istatistiklerine göre, 2024 yılının Ocak ayında 770 milyondan fazla onaylanmış COVID-19 vakası bulunurken bu vakaların 7 milyondan fazlası ölümlerle sonuçlanmıştır (WHO, 2024). COVID-19'a, β -koronavirüs ailesine ait olan SARS-Cov-2 adlı bir koronavirüs neden olur. Bu virüs, Orta Doğu solunum sendromuna (MERS-Cov) ve şiddetli akut solunum sendromuna (SARS-Cov) neden olan virüslere kıyasla oldukça bulaşıcıdır (Nanshan vd., 2020; Narin vd., 2021). Virüsün en yaygın bulaşma yolu, solunum damlacıkları ve yakın temastır. Semptomatik bir hasta öksürdüğünde veya hapşırıldığında solunum damlacıkları üretilir. Koronavirüs, ya bu solunum damlacıklarının solunmasıyla ya da enfekte olan yüzeye dokunulup ardından ağız, burun veya gözlere dokunulmasıyla bulaşır.

Vaka ve ölüm sayılarının artması, sağlık hizmetlerine binen ağır yüke ek olarak, sokağa çıkma kısıtlamaları, maske ve fiziksel mesafe gibi tedbirler nedeniyle hem sosyal hayatı hem de ekonomik hayatı olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle salgının önüne geçilmesi adına hastalığın erken dönemde ve doğru teşhisi büyük önem arz etmektedir. Gerçek Zamanlı Ters Transkripsiyon Polimeraz Zincir Reaksiyonu (RT-PCR) testi, COVID-19'u teşhis etmek için yaygın olarak kullanılır. Belirti gösteren kişiden boğaz sürüntüsü örneği alınarak yapılmaktadır. RT-PCR testinde sonuçların elde edilmesi birkaç saatten 48 saate kadar sürebilmektedir. Bu test yönteminin zaman alıcı, maliyetli ve hasta için huzursuz edici olmasının yanı sıra düşük duyarlılığı nedeniyle COVID-19'un hızlı ve doğru teşhisi için alternatif araçlara ihtiyaç duyulmaktadır (Kanne vd., 2020).

COVID-19 hastalığında enfekte bir kişinin solunum sisteminde meydana gelen hasar radyolojik görüntüleme yöntemleri ile teşhis edilebilmektedir. Akciğer röntgeni (CXR) ve bilgisayarlı tomografi (BT) bu yöntemlerin başlıcalarıdır. Röntgen, tomografi taramalarından daha hızlı, daha az maliyetli ve daha az radyasyona maruz bırakması sebebiyle, COVID-19 teşhisi için ideal görüntüleme yöntemidir (Abdelhamid vd., 2022). Bunun yanı sıra röntgen cihazlarının çoğu sağlık kuruluşunda bulunması ve ulaşılabilir olması da bir başka tercih sebebidir (Singh vd., 2022; Wong vd., 2020). Bununla birlikte röntgen görüntülerinin analizi ile teşhis edilen bir başka solunum yolu rahatsızlığı da zatürredir. Bu iki hastalığı birbirinden ayırt edebilmek için uzman radyologların röntgende bulunan radyolojik özellikleri analiz etmesi gerekir. Ancak artan hasta sayısı ile birlikte iş yüklerinin son derece artmış olması uzmanların teşhis sürelerini uzatabilmekte, bu da hastalar için ölümcül sonuçlara yol açabilmektedir. Bu durum radyolojik görüntüleri analiz etmek için bilgisayar destekli otomatik teşhis sistemlerinin gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Görüntü işleme, derin evrişimli sinir ağları ve karmaşık hesaplama algoritmaları sayesinde son yıllarda hızlı bir gelişim göstermiştir. Derin öğrenme, yapay zekâ alanında en popüler yöntemlerinden biridir. Özellikle evrişimli derin sinir ağları mimarisi, nesne tespiti, örüntü tanıma, segmentasyon ve sınıflandırma gibi problemlerin çözümünde uygulanmaktadır (Pławiak & Tadeusiewicz, 2014). Bu yöntemlerin klasik makine öğrenmesi tekniklerinden farkı, hesaplama açısından çok zaman alan bir aşama olan görüntü özelliklerinin iyi bir şekilde, otomatik olarak çıkarılması ve öğrenilmesidir. Paralel işlem yeteneğine sahip grafik işlemcilerin (GPU) geliştirilmesi eğitim sürelerini oldukça kısaltmaktadır. Büyük veri setlerine erişim iyi performans gösteren derin sinir ağlarının geliştirilmesine olanak sağlamaktadır (Korot vd., 2021; Kaissis vd., 2020).

Literatürde röntgen görüntüleri üzerinden COVID-19 ve zatürre teşhisi yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur. Rahaman vd. (2020) önceden eğitilmiş 15 farklı derin sinir ağ modelini transfer öğrenme yaklaşımı ile test ederek en uygun modeli bulmayı amaçlamışlardır. Kullandıkları veri seti 860 bireye ait (260 COVID-19, 300 zatürre, 300 normal) akciğer röntgen görüntüsünden oluşmaktadır. Öztürk vd. (2020) DarkNet ağının 17 katmanının her katmanına filtre ekleyerek bir model önermiştir. Bu model, 125 COVID-19, 500 zatürre ve 500 normal sınıfa ait röntgen görüntüsü veri seti ile test edilmiştir. Toraman vd. (2020) CapsNet adlı 11 katmanlı yapay sinir ağı ile 231'i COVID-19, 1050'si zatürre ve 1050'si normal sınıfa ait olan toplam 2331 röntgen görüntüsü kullanmışlardır. Wang vd. (2020) 358 COVID-19, 5538 zatürre ve 8066 normal kategorideki röntgen görüntülerini sınıflandıran COVID-Net adlı bir sinir ağı sunmuşlardır. Loey vd. (2020) dört sınıfa ait (COVID-19, bakteriyel zatürre, viral zatürre ve normal) toplam 306 röntgen görüntüsü ile çalışmışlardır. Çalışmada Alexnet, GoogleNet ve ResNet18 derin sinir ağları transfer öğrenme yöntemi ile kullanılmıştır. Çalışmanın ilk senaryosunda tüm sınıflar işleme alınarak, ikinci senaryoda üç sınıf (COVID-19, bakteriyel zatürre, normal) işleme alınarak, üçüncü senaryoda iki sınıf (COVID-19, normal) işleme alınarak sınıflandırma

yapılmıştır. [Sethy vd. \(2020\)](#) çalışmalarında 127 COVID-19, 127 zatürre, 127 normal kategoriye ait toplam 381 adet röntgen görüntüsü kullanmışlardır. ResNet50 ağını öznelik çıkarıcı, destek vektör makinesini (DVM) sınıflandırıcı olarak kullandıkları model ile sınıflandırma yapmışlardır. [Apostolopoulos ve Mpesiana \(2020\)](#) MobileNetV2 ağını transfer öğrenme yaklaşımı ile kullanarak üç kategoriye ait röntgen görüntüsünü sınıflandırmışlardır. [Marques vd. \(2020\)](#) üç sınıfa ait 500'er adet röntgen görüntüsü ile çalışmış, EfficientNet adını verdikleri derin sinir ağı ile sınıflandırma yapmışlardır. [Uçar ve Korkmaz \(2020\)](#) çalışmalarında önerdikleri Bayes-SqueezeNet yöntemi ile 1536 COVID-19, 1536 zatürre ve 1536 normal röntgen görüntüsünü kullanmışlardır. [Chowdhury vd. \(2020\)](#) çeşitli derin sinir ağlarını transfer öğrenme yaklaşımı kullanarak 423 COVID-19, 1485 viral zatürre, 1579 normal sınıfa ait röntgen görüntüleri ile çalışmışlardır. [Abiyev ve Ismail \(2021\)](#) 186 COVID-19, 1084 zatürre ve 1082 normal olmak üzere üç farklı sınıfa ait toplam 2352 akciğer röntgen görüntüsü kullanmıştır. Çalışmada veri seti evrişimli sinir ağı ve öğrenme aktarımı yöntemi ile test etmiştir. [Aggarwal vd. \(2022\)](#) 709 adet röntgen görüntüsü içeren veri seti ile DenseNet121 ağını öğrenme aktarımı yöntemi ile kullanarak işleme almışlardır. [Gopatoti ve Vijayalakshmi \(2022\)](#) genetik algoritmali optimizasyon (EGWO-GA) olarak adlandırılan optimal özellik seçim tekniği ile derin öğrenme evrişimli sinir ağlarını (DLCNN) kullanan üç aşamalı bir röntgen görüntü tabanlı COVID-19 sınıflandırma modeli önermişlerdir. Bakteri tabanlı zatürre, COVID-19 ve normal sınıf için sınıflandırma yapmışlardır. [Kaya ve Eriş \(2023\)](#) D3SENet adını verdikleri öznelik çıkarma yaklaşımı içeren ağ modeli önermişlerdir. Önerilen ağ modeli 1409 sağlıklı, 1210 COVID-19 ve 1345 zatürre sınıfına ait röntgen görüntüleri kullanılarak test edilmiştir.

Bu çalışmada COVID-19 ve bakteri kaynaklı zatürre hastalığının röntgen görüntüleri kullanılarak otomatik teşhisini amaçlayan derin öğrenme tabanlı modeller önerilmiştir. Önerilen modellerde önceden eğitilmiş evrişimli derin sinir ağlarından Vgg19, ResNet50 ve DenseNet201 kullanılmıştır. İlk modelde görüntüler öğrenme aktarımı yaklaşımı ile eğitilmiş ve sınıflandırılmıştır. İkinci modelde derin sinir ağları öznelik çıkarıcı olarak kullanılmış ve öznelikler farklı bir sınıflandırıcı ile sınıflandırılmıştır. Üçüncü modelde ise öznelikler öznelik seçim algoritması ile seçildikten sonra sınıflandırılmıştır. Çalışmada kullanılan veri seti Kaggle'de bulunan ve herkese açık üç farklı röntgen görüntüsü veri setindeki görüntülerin birleştirilmesi ile elde edilmiştir ([Kaggle, 2023](#)). Oluşturulan veri setinde COVID-19 hastası, bakteri kaynaklı zatürre hastası ve sağlıklı bireylere ait 1500'er adet, toplamda 4500 adet röntgen görüntüsü bulunmaktadır. Önerilen modeller ile elde edilen performans değerleri literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Literatürdeki benzer çalışmalara kıyasla çalışmada kullanılan veri setindeki toplam görüntünün sayıca fazla ve her bir sınıf için dengeli dağıtılmış olması sayesinde başarılı ve tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca önceden eğitilmiş derin sinir ağları kullanılarak elde edilen büyük boyutlu öznelik vektöründen farklı seçim algoritmaları ile en iyi/değerli olanları seçilerek sonuca etkisi olmayanlar çıkarılmış, boyutu küçültülen öznelik vektörü sayesinde modelin hesaplama karmaşıklığı önemli ölçüde azaltılarak sınıflandırma hızı artırılmıştır. Bu sayede insan gücü ve klinik uzmanlık gerektirmeden röntgen görüntülerini çok kısa sürede, yüksek başarı oranlarıyla sınıflandırma yeteneği ile klinikte ön tanı ve tanı süreçlerini hızlandırmaya yardımcı olacak modeller geliştirilmiştir.

2. Materyal ve yöntem

2. Material and method

2.1. Veri seti ve ön işleme

2.1. Data set and preprocessing

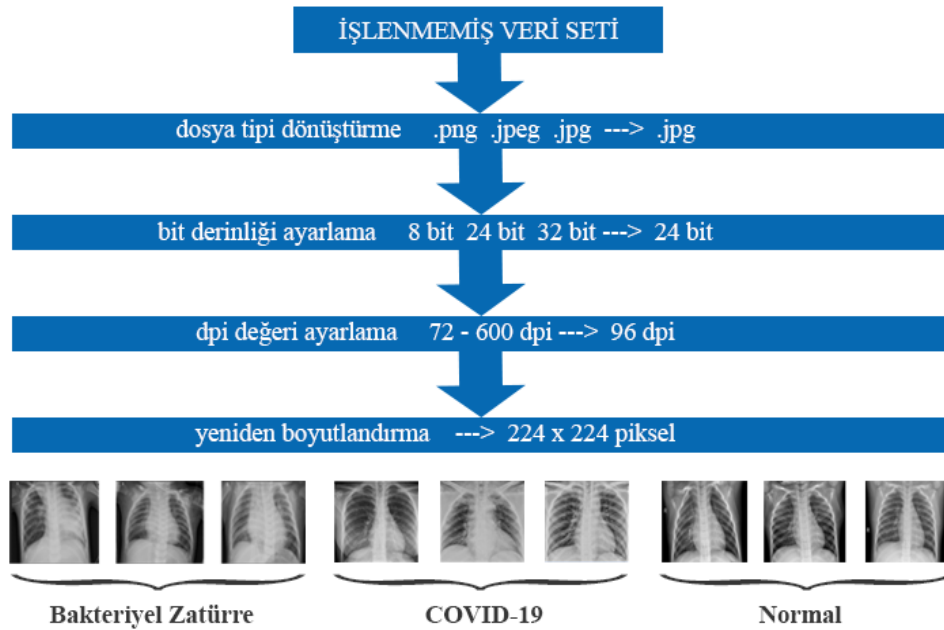
Bu çalışmada Kaggle tarafından erişime sunulan ve herkese açık üç farklı akciğer röntgen görüntüsü veri seti kullanılmıştır. Bunlardan ilki olan [Pneumonia & COVID-19 Image Dataset \(2023\)](#) veri seti COVID-19, bakteriyel zatürre, normal, viral zatürre olmak üzere dört farklı sınıfa ait görüntü içermektedir. Veri setinde bulunan görüntüler yine Kaggle'de bulunan farklı veri setlerinin birleştirilmesiyle elde edilmiştir ([Chest X-Ray Images \(Pneumonia\), 2023](#); [CoronaHack-Chest X-Ray-Dataset, 2023](#); [COVID-19 Radiography Database, 2023](#); [COVID-19 Detection X-Ray Dataset, 2023](#); [Covid-19 Image Dataset, 2023](#)). Çalışmada kullanılan ikinci veri seti olan [Classification of COVID viral bacterial pneumonia \(2023\)](#) veri setinde de ilk veri setinde olduğu gibi dört sınıfa ait röntgen görüntüleri bulunmaktadır. Kullanılan bir diğer veri seti olan [Chest X-ray Covid-19 & Pneumonia \(2023\)](#) ise COVID-19, zatürre (bakteriyel-viral karışık) ve normal olmak üzere üç sınıf bulunan röntgen görüntüleri içermektedir. Yine bu veri seti de çeşitli kaynaklardan elde edilen veri setlerinin birleştirilmesi ile elde edilmiştir ([Agchung, 2023](#); [Chest X-Ray Images \(Pneumonia\), 2023](#); [Covid-chestxray-](#)

dataset, 2023). Çalışmada bu üç veri setinde bulunan COVID-19, bakteriyel zatürre ve normal sınıfa ait görüntüler birleştirilmiştir. Veri setinde her bir sınıflara ait örnek sayısının dengeli olması oluşturulan modelin tutarlılığı ve performansı açısından önemlidir. Bu sebeple her bir sınıfa ait 1500 adet röntgen görüntüsü rasgele seçilerek toplamda 4500 adet görüntüden oluşan bir veri seti elde edilmiştir. Tablo 1’de çalışmada kullanılan veri setlerine ait sınıflar ve toplam görüntü sayıları ile oluşturulan veri setine dahil edilen görüntü sayıları ifade edilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan veri setlerindeki görüntü sayıları
Table 1. The number of images in the datasets used in the study

Sınıf	Pneumonia & COVID-19 Image Dataset	Classification of COVID-viral bacterial pneumonia	Chest X-ray (Covid-19 & Pneumonia)	Çalışmada Kullanılan
COVID-19	980	576	576	1500
Bakteriyel Zatürre	2727	2780	-	1500
Normal	1443	1583	1583	1500
Viral Zatürre	1512	1503	-	-
Zatürre	-	-	4273	-

Oluşturulan veri setindeki röntgen görüntüleri farklı kaynaklardan elde edildiği için teknik özellikleri farklılık gösterebilmektedir. Ön işleme aşamasında çeşitli görüntü işleme teknikleri kullanılarak görüntülerin tümünün aynı standarda sahip olması sağlanmıştır. Bu sayede veri setindeki görüntüler çalışmada kullanılan derin sinir ağları ile kullanıma uygun hale getirilmiştir. İşlenmemiş haldeki veri seti için uygulanan ön işleme adımları Şekil 1’de ifade edilmiştir.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan veri seti ön işleme adımları
Figure 1. Data set pre-processing steps used in the study

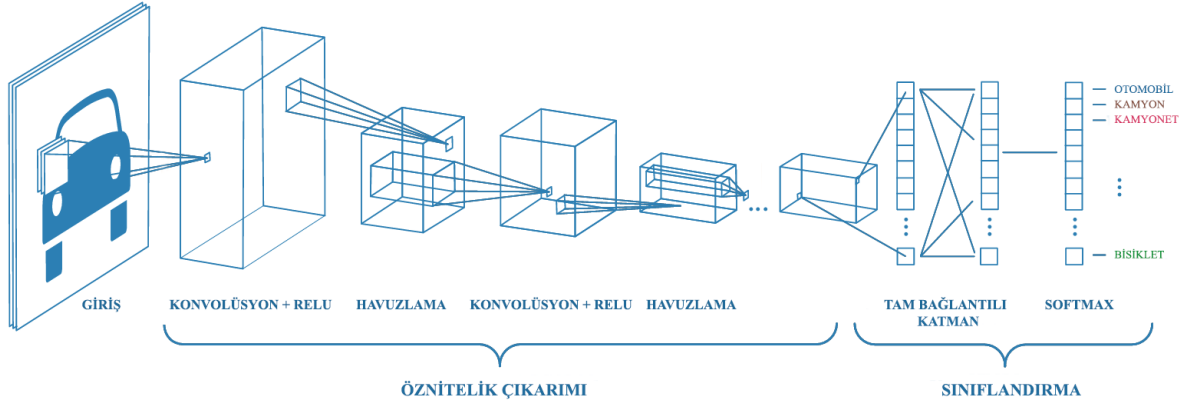
2.2. Derin öğrenme ve evrişimli sinir ağları

2.2. Deep learning and convolutional neural networks

Derin öğrenme biyolojik sinir ağ yapısının veri işleme yöntemlerinden esinlenen, yapay sinir ağları olarak bilinen yapıları kullanır. Derin öğrenmede makine öğrenmesinden farklı olarak çok katmanlı yapay sinir ağları kullanılmaktadır. Derin öğrenmeyi daha başarılı kılan da bu çok katmanlı yapay sinir ağlarından oluşmasıdır (Nasip & Zengin, 2018). Ağdaki katman sayısının fazla olması, modelin yüksek başarı oranlarıyla sonuç vermesine olanak tanır. Ancak katman sayısı arttıkça eğitim için gerekli işlem sayısı da logaritmik olarak

artmaktadır. Gelişen donanım teknolojisi paralel işlem yeteneğine sahip grafik işlemcilerin derin öğrenme alanında kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu sayede eğitim süreci için gereken süre makul seviyelere indirilmiştir.

Evrişimli Sinir Ağları (ESA), derin öğrenmenin en sık kullanılan mimarisidir. Görüntü ve videolar üzerinde işlem yapılan ESA iki bölüme ayrılmaktadır. Birinci bölümde girdilere ait özniteliklerin çıkarıldığı katmanlar, diğer bölümde ise sınıflandırmanın yapıldığı katmanlar bulunmaktadır. ESA hiyerarşik öznitelik çıkarma konusunda oldukça iyi sonuçlar üretmektedir. Diğer sinir ağları gibi, ESA’da bir giriş katmanına, bir çıkış katmanına ve bunların arasında bir çok gizli katmana sahiptir (Haryanto vd., 2017). Şekil 2’de ESA’nın temel mimarisi ifade edilmektedir.



Şekil 2. Temel ESA Mimarisi

Figure 2. Basic CNN Architecture

2.3. Öğrenme aktarımı, öznitelik çıkarımı ve öznitelik seçimi

2.3. Transfer learning, feature extraction and feature selection

Veri setine ait öznitelikler, sınıflandırma açısından büyük önem teşkil etmektedir. Eğer öznitelikler başarılı olarak ifade edilirse sınıflandırma işlemi de aynı şekilde başarılı olur. Önceden eğitilmiş derin sinir ağları, ImageNet gibi binlerce farklı kategorideki milyonlarca görüntü içeren veri setleri ile eğitilmiş ve belirli başarı oranlarının üzerinde sonuçlar veren derin sinir ağlardır (Marmanis vd., 2016). Ağlarda bulunan katman yapısı ve içerdikleri parametreler öznitelik çıkarma anlamında oldukça iyi sonuçlar vermektedir (Zhao vd., 2017). Bu çalışmada önceden eğitilmiş derin sinir ağlarından Vgg19, ResNet50 ve DenseNet201 kullanılmıştır (Simonyan & Zisserman, 2014; He vd., 2015; Huang vd., 2017). Tablo 2’de kullanılan önceden eğitilmiş derin sinir ağlarına ait özellikler verilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan önceden eğitilmiş derin sinir ağlarının özellikleri

Table 2. The properties of the pre-trained deep neural networks used in the study

Özellik	Vgg19	ResNet50	DenseNet201
Girdi Boyutu (piksel)	224x224x3	224x224x3	224x224x3
Derinlik	19	50	201
Katman Sayısı	47	177	708
Bağlantı Sayısı	46	192	805
Parametre Sayısı (milyon)	144	25,6	20

Önceden eğitilmiş bir ağın tüm katmanlarını veya bazı katmanlarını farklı görevler için kullanmaya öğrenme aktarımı adı verilir. Bazı alanlar için büyük miktarlarda veri toplama hem maliyetli hem de zaman alıcı olabilmektedir. Öğrenme aktarımı veri setinin yeterli büyüklükte olmadığı durumlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Tan vd., 2018). Öğrenmede aktarımında aktarılan bilgi katmanlardaki ağırlık değerleridir. Bu yaklaşım sayesinde bir ağı güncellemek ve yeniden eğitmek, genellikle ağı sıfırdan eğitmekten daha hızlı, kolay ve performanslıdır. Yaygın kullanım ağın son katmanlarının yeniden oluşturulması, ondan önceki katmanlarının ise olduğu gibi aktarılması şeklindedir (Zhuang vd., 2021).

Makine öğrenmesi ve derin öğrenme genel yapısı itibarıyla iki ana kısma ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi veri setine ait özniteliklerin elde edildiği öznitelik çıkarma aşaması, diğeri ise çıkarılan özniteliklere sınıflandırma işleminin uygulandığı sınıflandırma aşamasıdır. Öznitelik çıkarma, ham veri setinin işlenmek üzere daha yönetilebilir gruplara indirildiği bir boyut azaltma işlemidir. Ağın yapısına göre çeşitli katman, filtre ve parametreler kullanılarak uygulanan bu işlemlere ESA'dan örnek verecek olursak, giriş verisine hiyerarşik şekilde uygulanan konvolüsyon ve havuzlama katmanları sonrasında ilk aşamalarda veriyi temsil eden genel özellikler elde edilirken sonraki aşamalarda ise verinin ayırt edici öznitelikleri elde edilir. Matris formunda elde edilen öznitelik haritaları, son tam bağlı katman sayesinde tek boyutlu öznitelik vektörü haline alır. Burada öznitelik çıkarımı için kullanılan modellerin barındırdığı katman sayısı, katmanlardaki filtre boyutları ve parametrelerinin veri setine uygunluğu da büyük önem arz etmektedir. Aynı zamanda veri setinde bulunan verilerin sayısı ve nitelik bakımından ilgili veri setini iyi ifade etmesi yapılan işlemin doğru sonuçlar verebilmesi için önemlidir.

Öznitelik seçimi, kullanılan veri setini ifade eden öznitelikleri içeren öznitelik vektöründen temsil oranı en yüksek alt kümelerin seçimi şeklinde tanımlanmaktadır. Temsil oranı daha düşük olan özniteliklerin çıkarılmasıyla birlikte verinin boyutu ve işlem karmaşıklığı azalır. Dolayısıyla boyutu azaltılmış veriyi kullanan algoritmaların performansı artar (Chen vd., 2020). Öznitelik seçimi yöntemleri veri madenciliği de dahil olmak üzere birçok alanda uzun zamandır kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda büyük boyutlu veri setlerinden elde edilen öznitelik vektörlerinin boyutunun azaltılmasında önemli rol oynamaktadır. Özniteliklerin seçimi istatistiksel hesaplamalar yardımıyla yapılan filtreleme, özniteliklerin birbiri ile bağlantısının incelendiği sarmal ve içinde sınıflandırma algoritmasını da barındıran gömülü yöntemler olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır (Saeyns vd., 2007). Tablo 3'de çalışmada kullanılan filtre tabanlı iki öznitelik seçim algoritması ifade edilmiştir.

Tablo 3. Çalışmada kullanılan öznitelik seçim algoritmaları

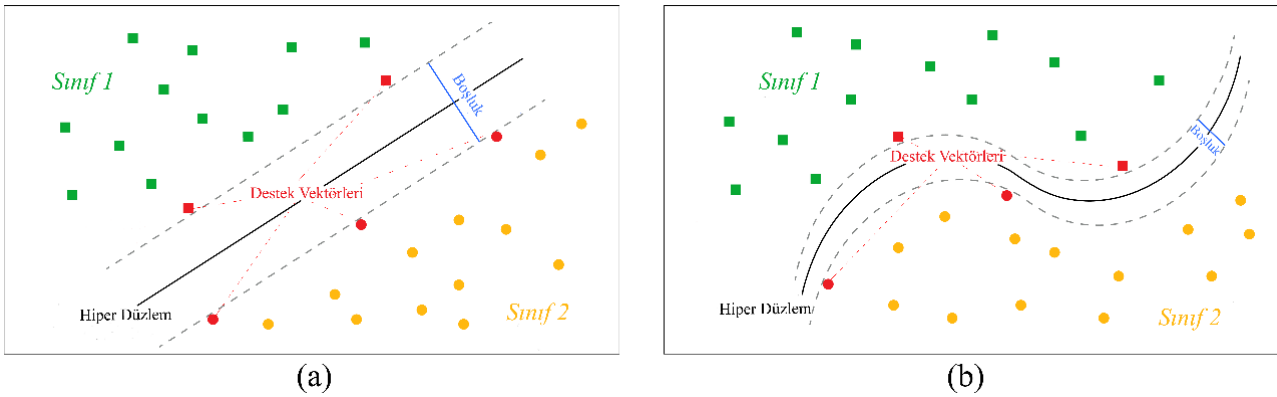
Table 3. Feature selection algorithms used in the study

Algoritma	Açıklama
Bilgi Kazancı (Omuya ve ark., 2021)	Her bir özneliğin rastgelelik, belirsizlik ve beklenmedik durumlarının oluşma olasılığını gösteren entropi hesaplama işlemi uygulanır.
Kazanç Oranı (Priyadarsini ve ark., 2010)	Her öznitelik için bölme bilgileri hesaplanır. Bir özneliğin bilgi kazanç değeri, o özneliğin bilgi kazanç değerinin bölme değerine bölünmesiyle elde edilir.

2.4. Destek vektör makinesi

2.4. Support vector machine

Destek Vektör Makinesi (DVM) çok boyutlu bir uzayda olası en iyi sınıflandırma için alanı bölen bir hiper düzlem bulur. İlk olarak ikili sınıflandırma amacıyla tasarlanan bu algoritma daha sonra çoklu sınıflandırma için de kullanılacak şekilde geliştirilmiştir (Wang vd., 2021; Azimi-Pour vd., 2020). Barındırdığı çekirdek fonksiyonuna bağlı olarak doğrusal ve doğrusal olmayan şekilde ifade edilebilen DVM'nin düzlem üzerinde ifadesi Şekil 3'de gösterilmektedir.



Şekil 3. (a) Doğrusal (b) Doğrusal olmayan destek vektör makinesi modeli

Figure 3. (a) Linear (b) Nonlinear support vector machine model

Büyük boyutlu uzaylarda işlem yapmak için DVM çeşitli çekirdek fonksiyonları yardımıyla daha başarılı sonuçlar verebilmektedir. Kullanılan verinin niteliğine göre belirlenen bu çekirdek fonksiyonların en yaygın kullanılanları polinomal, lineer, sigmoid, radyal tabanlı olarak ifade edilebilir (Kilicarslan vd., 2020). Eşitlik 1, 2, 3 ve 4’de bu çekirdek fonksiyonları verilmiştir.

$$F_{lineer}(x, y) = x^T y \quad (1)$$

$$F_{polinomal}(x, y) = (\gamma x^T y + r)^d \quad \gamma > 0 \quad (2)$$

$$F_{sigmoid} = \tanh(\gamma x^T y + r) \quad (3)$$

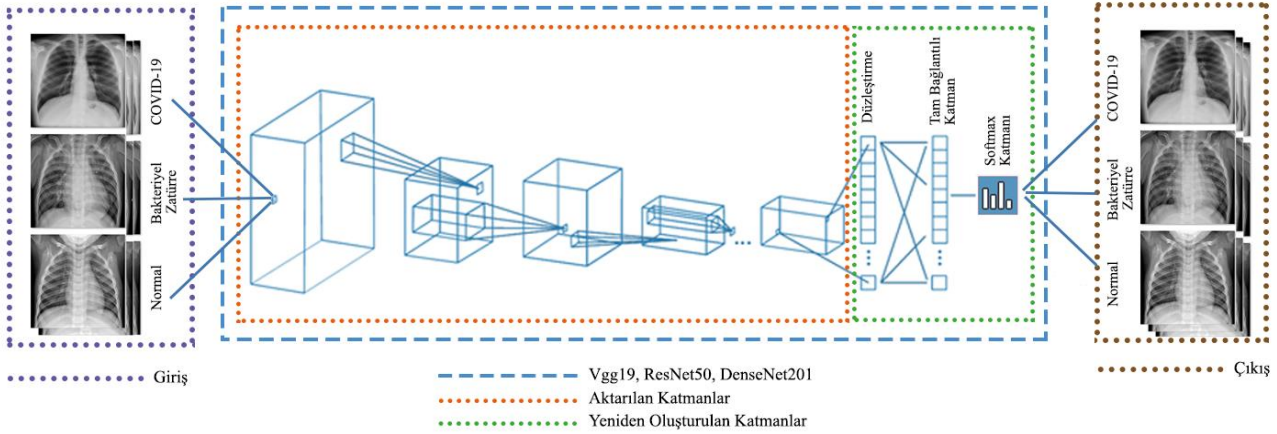
$$F_{radyal} = \exp(-\sigma|x - y|^2) \quad \sigma > 0 \quad (4)$$

Eşitlik (2)’de γ eğim, r sabit terim ve d polinom derecesidir. Bu çalışmada, çıkarılan ve seçilen öznelikleri sınıflandırmak için polinom derecesi üç olan DVM’nin polinomal çekirdek fonksiyonu kullanılmıştır. Bu fonksiyona kübik çekirdek fonksiyonu adı verilmektedir.

2.5. Önerilen yöntemler

2.5. Proposed methods

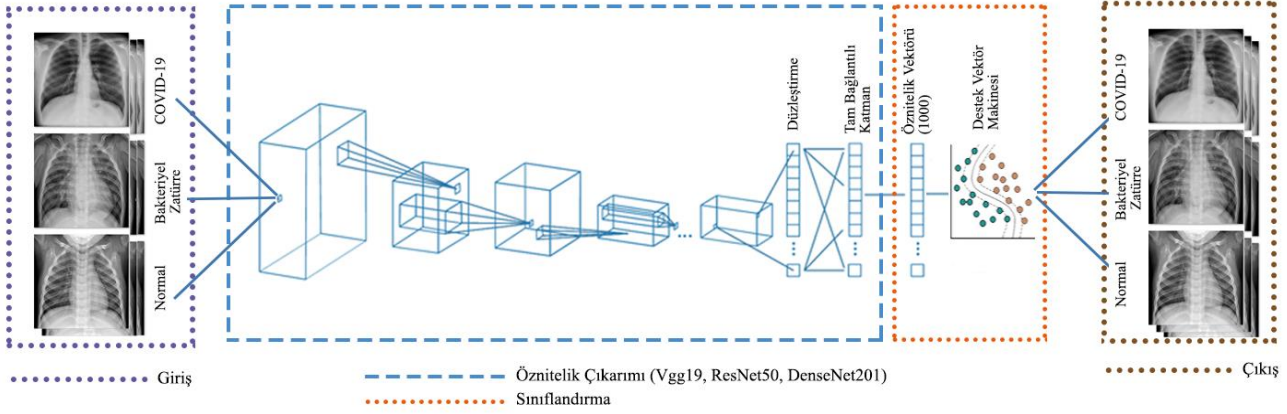
Çalışmada akciğer röntgen görüntülerini sınıflandırmak amacıyla üç farklı yaklaşım önerilmiştir. Tüm yöntemlerde önceden eğitilen Vgg19, ResNet50 ve DenseNet201 derin sinir ağlarından yararlanılmıştır. İlk yaklaşımda önceden eğitilmiş evrişimli sinir ağları öğrenme aktarımı yöntemi ile kullanılmıştır. Ağın son tam bağlı katmanına kadar olan kısmı olduğu gibi aktarılmış, son üç katmanı ise yeniden oluşturularak eğitim ve test işlemi gerçekleştirilmiştir. Veri setindeki görüntülerin %60’ı eğitim, %10’u validasyon, %30’u test için kullanılmıştır. Şekil 4’de bu yaklaşım görsel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4. Öğrenme aktarımı yaklaşımı

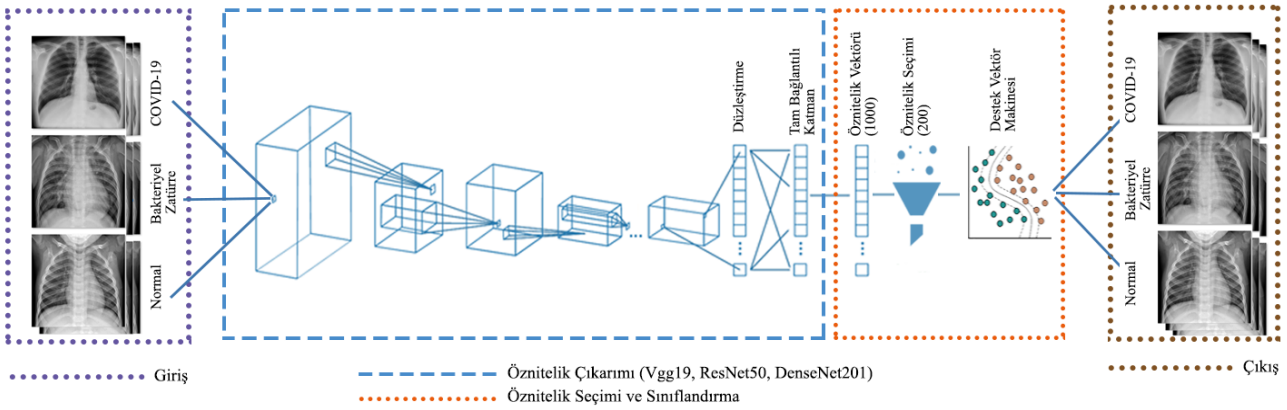
Figure 4. Transfer learning approach

İkinci yaklaşımda önceden eğitilmiş evrişimli derin sinir ağları öznelik çıkarma amacıyla kullanılmıştır. Ağın son tam bağlı katmanından elde edilen ve 1000 adet öznelik içeren öznelik vektörü, kübik çekirdek fonksiyonlu Destek Vektör Makinesi ile sınıflandırılmıştır. Veri setinin %70’i eğitim %30’u test için kullanılmıştır. Şekil 5’de bu yaklaşım görsel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 5. Öznitelik çıkarımı yaklaşımı
Figure 5. Feature extraction approach

Üçüncü yaklaşımda ise ikinci yaklaşımdaki yöntemle elde edilen ve 1000 adet öznitelik içeren öznitelik vektörü öznitelik seçim algoritmaları ile işleme alınmış ve veri setindeki temsil oranı en yüksek 200 öznitelik seçilmiştir. Seçilen bu öznitelikler ikinci yaklaşımda olduğu gibi kübik çekirdek fonksiyonlu Destek Vektör Makinesi ile sınıflandırılmıştır. Bu yaklaşımda da veri setinin %70'i eğitim %30'u test için kullanılmıştır. Şekil 6'da bu yaklaşım görsel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 6. Öznitelik seçimi yaklaşımı
Figure 6. Feature selection approach

3. Bulgular

3. Results

Önerilen modellerin performanslarını değerlendirmek için Eşitlik 5,6,7 ve 8'de belirtilen metrikler kullanılmıştır. Eşitliklerde belirtilen ifadeleri doğru-yanlış kavramı üzerinden açıklayacak olursak DP (Doğru Pozitif) doğru olan sınıfa doğru, DN (Doğru Negatif) yanlış olan sınıfa yanlış, YP (Yanlış Pozitif) doğru olan sınıfa yanlış, YN (Yanlış Negatif) yanlış olan sınıfa doğru olarak tahminde bulunma sayısıdır. Veri setinde bulunan eğitim, test ve validasyon için kullanılan görüntüler her deneme için rastgele olarak seçilerek işleme alınmıştır. Önerilen modeller için ifade edilen sonuçlar yapılan denemelerin ortalaması alınarak belirtilmiştir.

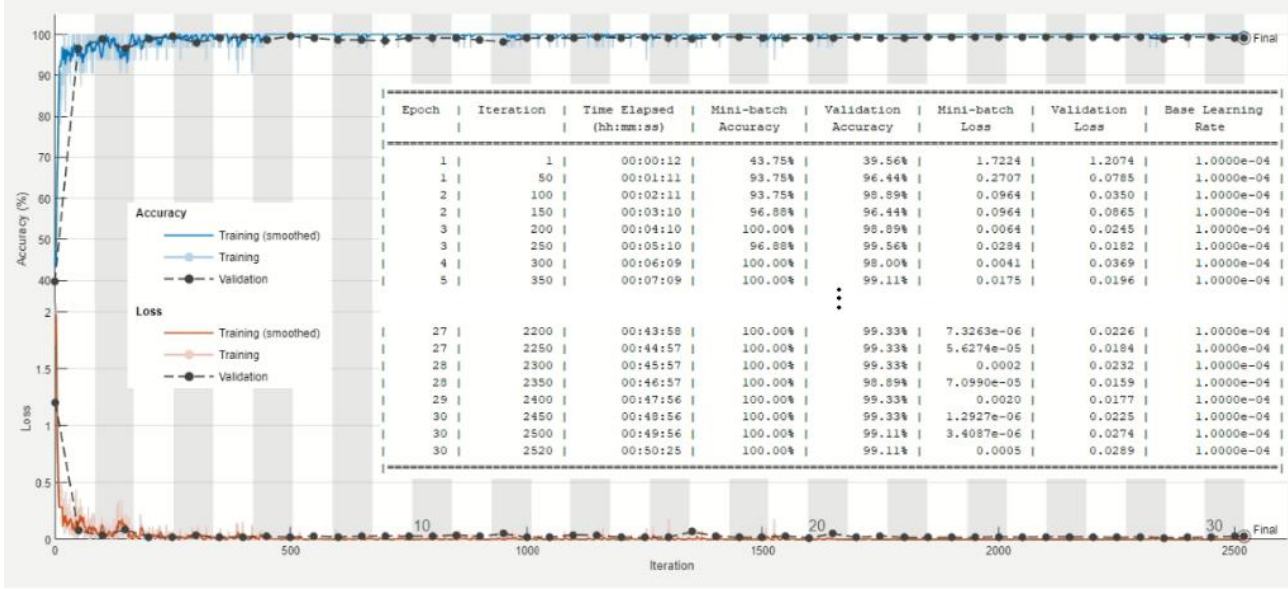
$$\text{Doğruluk} = \frac{DP + DN}{DP + DN + YP + YN} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Kesinlik} = \frac{DP}{DP + YP} \times 100 \quad (6)$$

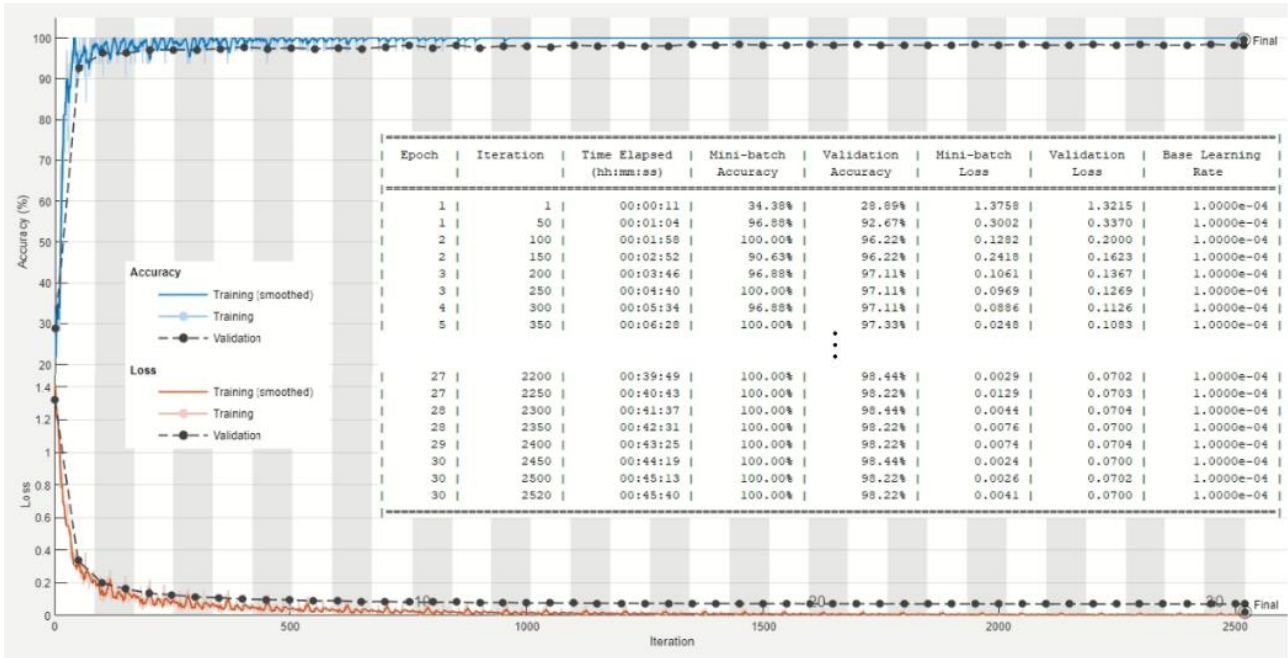
$$\text{Duyarlılık} = \frac{DP}{DP + YN} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{F1 Skoru} = 2x \frac{\text{Kesinlik} \times \text{Duyarlılık}}{\text{Kesinlik} + \text{Duyarlılık}} \times 100 \quad (8)$$

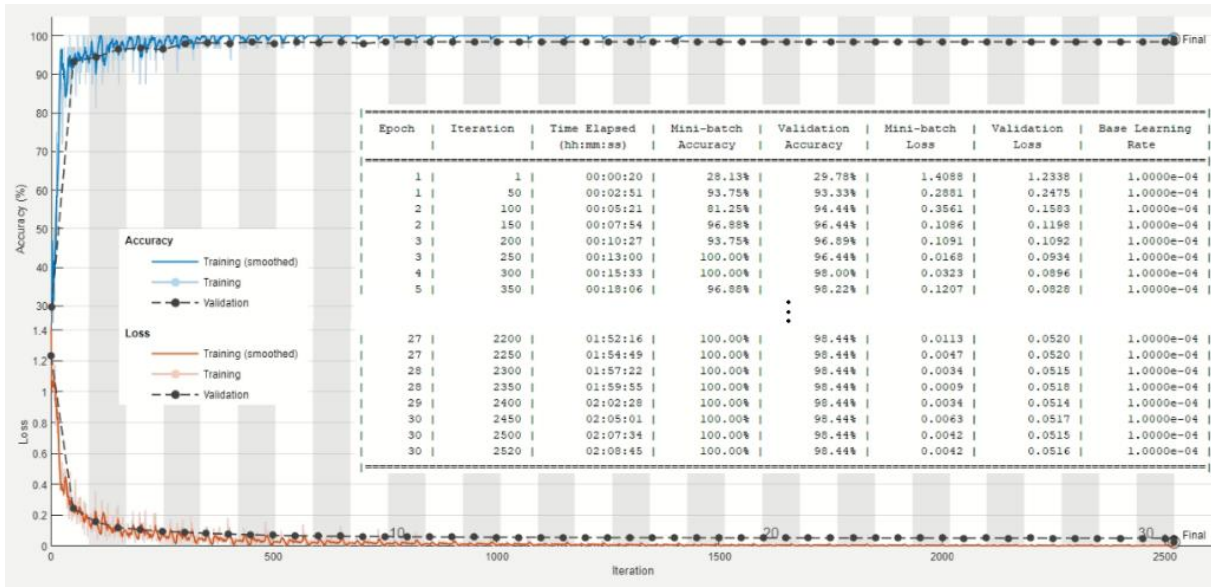
Öğrenme aktarımı yaklaşımı eğitim işlemine ait elde edilen örnek sonuçlar Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9’da gösterilmiştir. Eğitim işleminde parametreler optimizier ‘sgdm’, epoch sayısı ‘30’, InitialLearningRate ‘0.0001’, MiniBatchSize ‘32’, ValidationFrequency ‘50’ olarak belirlenmiştir. Modelin eğitimi Vgg19 için ortalama 50 dakika, ResNet50 için ortalama 45 dakika, DenseNet201 için ortalama 128 dakikada tamamlanmıştır.



Şekil 7. Öğrenme aktarımı yaklaşımı ile Vgg19 ağınnın eğitimi
Figure 7. Training of Vgg19 network with transfer learning approach



Şekil 8. Öğrenme aktarımı yaklaşımı ile ResNet50 ağınnın eğitimi
Figure 8. Training of ResNet50 network with transfer learning approach



Şekil 9. Öğrenme aktarımı yaklaşımı ile DenseNet201 ağının eğitimi

Figure 9. Training of DenseNet201 network with transfer learning approach

Öğrenme aktarımı yaklaşımı ile eğitilen modeller test veri setinde bulunan görüntüler ile test edilmiş ve elde edilen ortalama performansları Tablo 4’de gösterilmiştir. ResNet50 ağı kullanılarak oluşturulan model diğer iki modele göre daha başarılı sonuçlar vermiştir.

Tablo 4. Öğrenme aktarımı yaklaşımı ile eğitilen modellerin test sonuçları

Table 4. Test results of models trained with the transfer learning approach

Model	Sınıf	Duyarlılık (%)	Kesinlik (%)	F1-Skoru (%)	Doğruluk (%)
VGG19	Bakteriyel Zatürre	98.44	99.11	98.77	
	COVID-19	99.33	99.78	99.55	99.11
	Normal	99.56	98.46	99.01	
ResNet50	Bakteriyel Zatürre	98.22	99.55	98.88	
	COVID-19	99.78	99.78	99.78	99.19
	Normal	99.56	98.25	98.90	
DenseNet201	Bakteriyel Zatürre	97.78	98.88	98.32	
	COVID-19	99.78	99.78	99.78	98.74
	Normal	98.67	97.58	98.12	

Öznitelik çıkarımı yaklaşımı ile önceden eğitilmiş derin sinir ağında bulunan son tam bağlı katmandan elde edilen 1000 adet özneliğin kübik çekirdek fonksiyonlu Destek Vektör Makinesi ile eğitimi sonucu elde edilen test sonuçları Tablo 5’de ifade edilmiştir. Bu yaklaşımda DenseNet201 ağı kullanılarak elde edilen sonuçlar diğer ağlara kıyasla daha başarılıdır.

Tablo 5. Öznitelik çıkarımı yaklaşımı ile elde edilen test sonuçları

Table 5. Test results obtained with the feature extraction approach

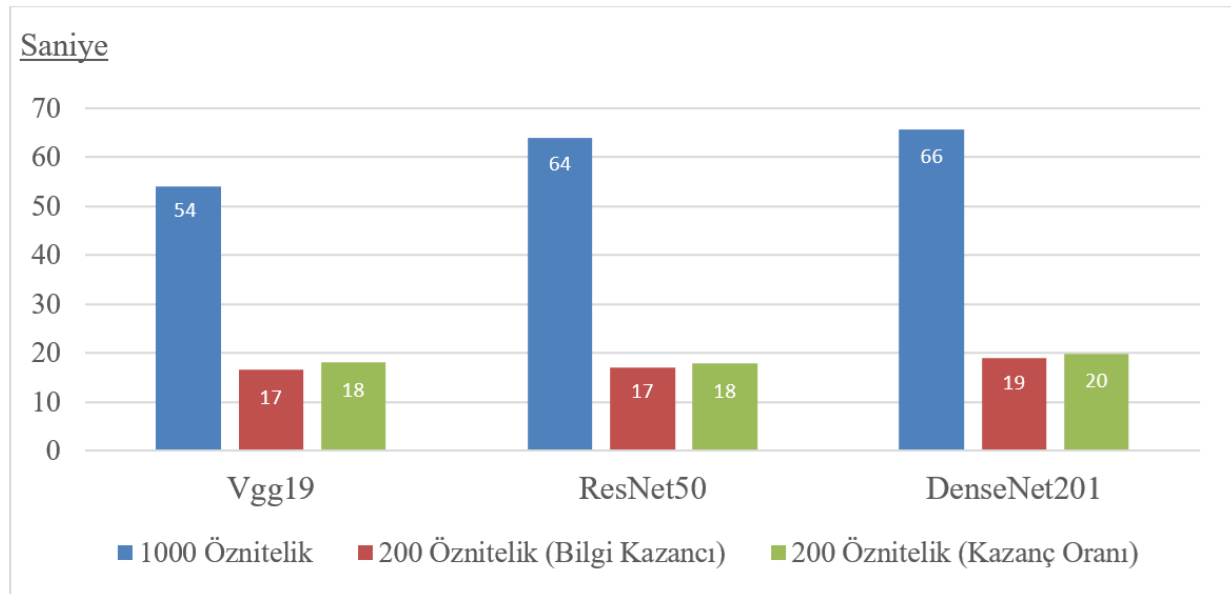
Model	Sınıf	Duyarlılık (%)	Kesinlik (%)	F1-Skoru (%)	Doğruluk (%)
VGG19	Bakteriyel Zatürre	97.33	97.12	97.23	
	COVID-19	98.89	100.00	99.44	98.07
	Normal	98.00	97.14	97.57	
ResNet50	Bakteriyel Zatürre	98.00	97.78	97.89	
	COVID-19	99.33	100.00	99.67	98.44
	Normal	98.00	97.57	97.78	
DenseNet201	Bakteriyel Zatürre	97.11	99.54	98.31	
	COVID-19	99.56	99.56	99.56	98.67
	Normal	99.33	96.96	98.13	

Önceden eğitilmiş derin sinir ağında bulunan son tam bağlı katmandan elde edilen 1000 adet özneliğin öznelik seçim algoritması ile temsil oranı en yüksek 200 adedinin belirlenerek kübik çekirdek fonksiyonlu destek vektör makinesi ile eğitimi sonucu elde edilen ortalama test değerleri Tablo 6'da ifade edilmiştir. Bu yaklaşımda en başarılı sonuçlar ResNet50 ağı ve Kazanç Oranı seçim algoritması kullanılarak elde edilmiştir.

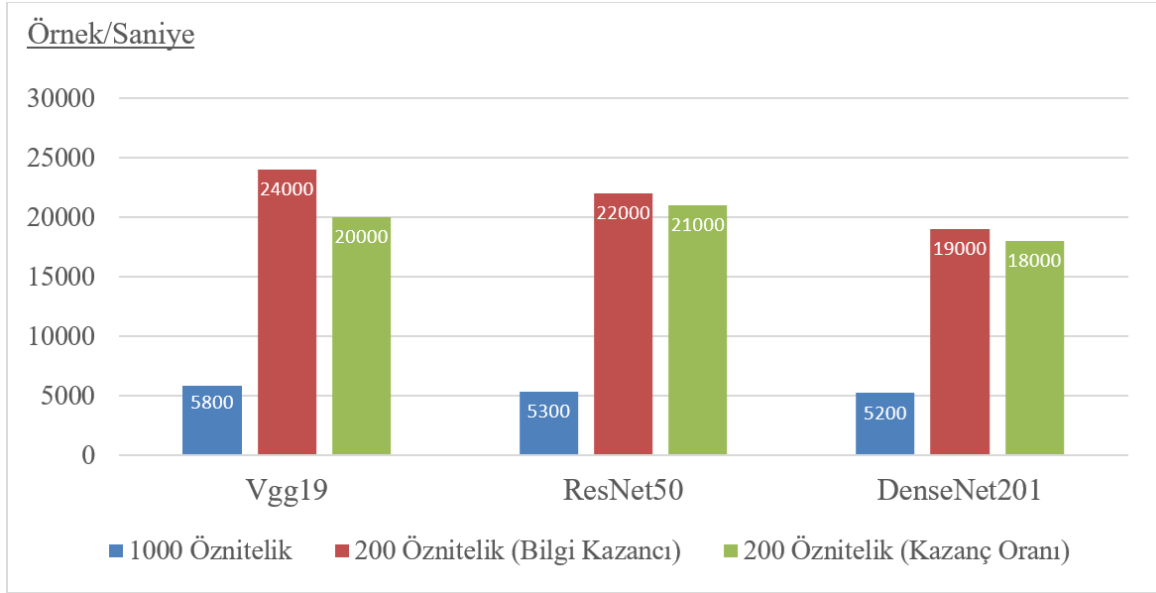
Tablo 6. Öznelik seçimi yaklaşımı ile elde edilen test sonuçları
Table 6. Test results obtained with the feature selection approach

Algoritma	Model	Sınıf	Duyarlılık(%)	Kesinlik(%)	F1-Skoru(%)	Doğruluk(%)
Bilgi Kazancı	VGG19	Bakteriyel Zatürre	96.89	96.89	96.89	97.70
		COVID-19	98.44	100	99.22	
		Normal	97.78	96.28	97.02	
	ResNet50	Bakteriyel Zatürre	97.33	96.26	96.8	97.68
		COVID-19	99.11	100	99.55	
		Normal	96.63	96.88	96.77	
	DenseNet201	Bakteriyel Zatürre	96	98.86	97.41	98.07
		COVID-19	99.78	99.34	99.56	
		Normal	98.44	96.1	97.26	
Kazanç Oranı	VGG19	Bakteriyel Zatürre	96.89	97.11	97	97.93
		COVID-19	98.89	100	99.44	
		Normal	98	96.71	97.35	
	ResNet50	Bakteriyel Zatürre	98	97.14	97.57	98.30
		COVID-19	99.56	100	99.78	
		Normal	97.33	97.77	97.55	
	DenseNet201	Bakteriyel Zatürre	95.78	97.96	96.85	97.72
		COVID-19	99.33	99.56	99.44	
		Normal	98.1	95.66	96.82	

Öznelik çıkarımı yaklaşımı sayesinde 1000 adet öznelikten 200 adedi seçilerek öznelik vektör boyutu beş kat küçültülmüştür. Bu sayede tüm özneliklerin kullanıldığı modele kıyasla işlem karmaşıklığı azaltılmış, hesaplama süresi kısalmış ve sınıflandırma hızı artmıştır. Bu işlem sonrasında modelin sınıflandırma başarısında ise belirgin bir düşüş yaşanmamıştır. Şekil 10'da bu modellerin ortalama eğitim süresi, Şekil 11'de ortalama sınıflandırma hızlarının karşılaştırıldığı grafikler ifade edilmiştir. Grafiklerde belirtilen süreler ve sınıflandırma hızları kullanılan donanıma göre değişebilmekle birlikte, yaklaşımlar birbiri ile kıyaslandığında oransal olarak benzer sonuçlar elde edilmektedir.



Şekil 10. Öznelik çıkarımı ve öznelik seçimi yaklaşımı ortalama eğitim süresi
Figure 10. Average training time for feature extraction and feature selection approach



Şekil 11. Öznitelik çıkarımı ve öznitelik seçimi yaklaşımı ortalama sınıflandırma hızı
Figure 11. Average classification speed for feature extraction and feature selection approach

Çalışmada önerilen yaklaşımlar ile elde edilen sonuçların literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırması Tablo 7’de ifade edilmiştir (C: COVID-19, Z: Zatürre, N: Normal). Tabloda da görüldüğü gibi kullanılan görüntü sayısı, görüntülerin sınıflara dengeli dağılımı itibariyle çalışmada anlamlı sonuçlar elde edildiği söylenebilir.

Tablo 7. Çalışmada elde edilen sonuçların literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması
Table 7. Comparison of the results obtained in the study with other studies in the literature

Çalışma	Görüntü Sayısı (C ; Z ; N)	Yöntem	Doğruluk (%)
(Rahaman vd., 2020)	260; 300; 300	Öğrenme Aktarımı/Vgg19	89.3
(Öztürk vd., 2020)	125; 500; 500	DarkCOVIDNet	87
(Toraman vd., 2020)	231; 1050; 1050	CapsNet	84.2
(Wang vd., 2020)	358; 5538; 8066	COVID-Net	83.5
(Loey vd., 2020)	69; 79; 79	Öğrenme Aktarımı/AlexNet	85.2
(Sethy vd., 2020)	127; 127; 127	Öznitelik Çıkarımı/ResNet50 + DVM	95.3
(Apostolopoulos & Mpesiana, 2020)	224; 714; 504	Öğrenme Aktarımı/MobileNetV2	94.7
(Marques vd., 2020)	500; 500; 500	EfficientNet	96.7
(Uçar & Korkmaz, 2020)	1536; 1536; 1536	Bayes-SqueezeNet	98.3
(Chowdhury vd., 2020)	423; 1485; 1579	Öğrenme Aktarımı/DenseNet201	97.9
(Narin & İşler, 2021)	219; 1345; 1341	Öğrenme Aktarımı/ResNet50	97.3
(Tiwari & Jain, 2021)	219; 1345; 1341	VGG-CapsNet	92
(Abiyev & Ismail, 2021)	186; 1084; 1082	Öğrenme Aktarımı/CNN	98.3
(Aggarwal vd., 2022)	209; 250; 250	Öğrenme Aktarımı/DenseNet121	97
(Gopatoti & Vijayalakshmi, 2022)	Belirtilmemiş	DLCNN +EGWO-GA	97.05
(Kaya & Eriş, 2023)	1210; 1345; 1409	D3SENet	98.74
Bu Çalışma	1500; 1500; 1500	Öğrenme Aktarımı/ResNet50	99.2
Bu Çalışma	1500; 1500; 1500	Öznitelik Çıkarımı/DenseNet201+DVM	98.7
Bu Çalışma	1500; 1500; 1500	Öznitelik Seçimi/ResNet50 + DVM	98.3

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

COVID-19 salgını günümüzde hala etkinliğini sürdürmektedir. RT-PCR testi gibi teşhis yöntemleri özellikle maliyet, zaman ve sonuç duyarlılığı bakımından alternatif yöntemlerin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte bakteri kaynaklı zatürre de belirtileri bakımından bu hastalıkla karıştırılabilmektedir. Bu çalışmada COVID-19 hastaları, bakteri kaynaklı zatürre hastaları ve sağlıklı bireyleri ait akciğer röntgen görüntüleri üzerinden otomatik olarak sınıflandıran derin öğrenme tabanlı üç farklı yaklaşım önerilmiştir. İlk yaklaşımda öğrenme aktarımı yöntemi ve ResNet50 ağı kullanılarak geliştirilen model ile %99.2 sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. İkinci yaklaşımda önceden eğitilmiş derin sinir ağı öznelik çıkarıcı olarak kullanılmıştır. DenseNet201 ağı ile elde edilen öznelik vektörünün Destek Vektör Makinesi ile sınıflandırıldığı model ile %98.7 sınıflandırma doğruluğuna ulaşılmıştır. Üçüncü yaklaşımda öznelik çıkarıcı olarak kullanılan önceden eğitilmiş derin sinir ağından elde edilen öznelik vektörü öznelik seçim işlemine tabi tutulmuştur. ResNet50 ağı ile elde edilen ve boyutu beş kat küçültülen öznelik vektörü Destek Vektör Makinesi ile sınıflandırılarak %98.3 doğruluk elde edilmiştir. Çalışma sonunda değerli özneliklerin seçilerek öznelik vektörünün boyut küçültülmesinin hem modelin eğitim süresini kısalttığı hem de modelin sınıflandırma hızına katkı sağladığı görülmüştür. Aynı zamanda önerilen öznelik seçimi yaklaşımı sayesinde sınıflandırma doğruluğunda belirgin bir kayıp yaşanmamıştır. Çalışma sınıflara ait toplam görüntü sayısı, bu görüntülerin eşit dağılımı, öznelik çıkarımı ve seçimi yaklaşımları bakımından literatürdeki nadir çalışmalardandır. Çalışmada önerilen modeller, akciğer röntgen görüntüleri üzerinden COVID-19 ve zatürre hastalığının tespitinde umut verici sonuçlar sunmuş olup, erken teşhis ve tedavi noktasında uzmanlara yardımcı olabilir. Yüksek sınıflandırma hızı ve doğruluğu sayesinde özellikle gerçek zamanlı karar destek sistemleri için kullanılabilir.

Yazar katkısı

Author contribution

Çalışmanın tüm aşamaları ilgili yazar tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu makale 8-10 Mayıs 2024 tarihleri arasında Tokat'ta düzenlenen "Uluslararası Tıp, Eczacılık, Tarım, Gıda, Ormancılık, Çevre ve Mühendislikte Bilişim Teknolojileri Kongresi (INFTEC-2024)" adlı etkinlikte yazar tarafından sözlü bildiri olarak sunulan "Derin öğrenme tabanlı yaklaşımlarla akciğer röntgen görüntüleri üzerinden COVID-19 ve bakteri kaynaklı zatürrenin otomatik tespiti" başlıklı bildirinin tamamlanmış halidir.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Kaynaklar

References

- Abdelhamid, A.A., Abdelhalim, E., Mohamed, M.A., & Khalifa, F. (2022). Multi-classification of chest x-rays for Covid-19 diagnosis using deep learning algorithms. *Applied Sciences*, 12(4):2080. <https://doi.org/10.3390/app12042080>
- Abiyev, R. H., & Ismail, A. (2021). Covid-19 and pneumonia diagnosis in x-ray images using convolutional neural networks. *Mathematical Problems in Engineering*, 2021, 14 pages. <https://doi.org/10.1155/2021/3281135>
- Agchung. (2023, December 21). <https://github.com/agchung>

- Aggarwal, S., Gupta, S., Alhudhaif, A., Koundal, D., Gupta, R., & Polat, K. (2022). Automated Covid-19 detection in chest X-ray images using fine-tuned deep learning architectures. *Expert Systems*, 39(3), <https://doi.org/10.1111/exsy.12749>
- Apostolopoulos, I. D., & Mpesiana, T. A. (2020). Covid-19: automatic detection from X-ray images utilizing transfer learning with convolutional neural networks. *Physical and Engineering Sciences in Medicine*, 43(2), 635–640. <https://doi.org/10.1007/s13246-020-00865-4>
- Azimi-Pour, M., Eskandari-Naddaf, H., & Pakzad, A. (2020). Linear and non-linear SVM prediction for fresh properties and compressive strength of high volume fly ash self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, vol 230. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117021>
- Chen, C. W., Tsai, Y. H., Chang, F.R., & Lin, W.C. (2020). Ensemble feature selection in medical datasets: Combining filter, wrapper, and embedded feature selection results. *Expert Systems*, 37(5). <https://doi.org/10.1111/exsy.12553>
- Chest X-ray (Covid-19 & Pneumonia). (2023, December 21). <https://www.kaggle.com/prashant268/chest-xray-covid19-pneumonia>
- Chest X-Ray Images (Pneumonia). (2023, December 21). <https://www.kaggle.com/datasets/paultimothymooney/chest-xray-pneumonia>
- Chowdhury, M., Rahman, T., Khandakar, A., Mazhar, R., Kadir, M., Mahub, Z., Islam, K., Khan, M. S., Iqbal, A., Al-Emadi, N., Reaz, M.B.I., & Islam, M. (2020). Can AI help in screening viral and Covid-19 pneumonia?. *IEEE Access*. 8. 132665 -132676. doi: 10.1109/ACCESS.2020.3010287
- Classification of COVID viral bacterial pneumonia. (2023, December 21). <https://www.kaggle.com/sriramthakur/classification-of-covid-viral-bacterial-pneumonia>
- CoronaHack-Chest X-Ray-Dataset. (2023, December 21). <https://www.kaggle.com/datasets/praveengovi/coronahack-chest-xraydataset>
- COVID-19 Detection X-Ray Dataset. (2023, December 21). <https://www.kaggle.com/datasets/darshan1504/covid19-detection-xray-dataset>
- COVID-19 Radiography Database. (2023, December 21). <https://www.kaggle.com/datasets/tawsifurrahman/covid19-radiography-database>
- Covid-19 Image Dataset (2023, December 21). <https://www.kaggle.com/datasets/pranavraikokte/covid19-image-dataset>
- Covid-chestxray-dataset. (2023, December 21). <https://github.com/ieee8023/covid-chestxray-dataset>
- Gopatoti, A., & Vijayalakshmi, P. (2022). CXGNet: A tri-phase chest X-ray image classification for Covid-19 diagnosis using deep CNN with enhanced grey-wolf optimizer. *Biomedical Signal Processing and Control*, Vol. 77, 103860, ISSN 1746-8094. <https://doi.org/10.1016/j.bspc.2022.103860>.
- Haryanto, T., Wasito, I., & Suhartanto, H. (2017). Convolutional neural network (CNN) for gland images classification. *11th International Conference on Information & Communication Technology and System (ICTS)*, pp. 55-60. doi: 10.1109/ICTS.2017.8265646.
- He, K., Zhang, X., Ren, S., & Sun J. (2015). Deep residual learning for image recognition. *arXiv:1512.03385v1*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1512.03385>
- Huang, G., Liu, Z., Maaten, L.V.D., & Weinberger, K.Q. (2017). Densely connected convolutional networks. *IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, 2261-2269. doi: 10.1109/CVPR.2017.243
- Kaggle. (2023, December 5). <https://www.kaggle.com>
- Kaissis, G.A., Makowski, M.R., Rückert, D., & Braren, R.F. (2020). Secure, privacy-preserving and federated machine learning in medical imaging. *Nature Machine Intelligence* 2, 305-311. <https://doi.org/10.1038/s42256-020-0186-1>
- Kanne, J.P., Little, B.P., Chung, J.H., Elicker, B.M., & Ketai, L.H. (2020). Essentials for radiologists on Covid-19: An Update-Radiology Scientific Expert Panel. *Radiology*, 296(2). <https://doi.org/10.1148/radiol.2020200527>

- Kaya, M., & Eris, M. (2023). D3SENet: A hybrid deep feature extraction network for Covid-19 classification using chest X-ray images. *Biomedical Signal Processing and Control*, Vol. 82, 104559, ISSN 1746-8094. <https://doi.org/10.1016/j.bspc.2022.104559>
- Kilicarslan, S., Adem, K., & Celik, M. (2020). Diagnosis and classification of cancer using hybrid model based on ReliefF and convolutional neural network. *Medical Hypotheses*, 137, 109577. <https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.109577>
- Korot, E., Guan, Z., Ferraz, D., Wagner, S.K., Zhang, G., Liu, X., Faes, L., Pontikos, N., Finlayson, S.G., Khalid, H., Moraes, G., Balaskas, K., Denniston, A.K., & Keane, P.A. (2021). Code-free deep learning for multi-modality medical image classification. *Nature Machine Intelligence* 3, 288-298. <https://doi.org/10.1038/s42256-021-00305-2>
- Loey, M., Smarandache, F., & Khalifa, N.E. (2020). Within the lack of chest Covid-19 X-ray dataset: A novel detection model based on GAN and deep transfer learning. *Symmetry*, 12(4), 651. <https://doi.org/10.3390/sym12040651>
- Marmanis, D., Datcu, M., Esch, T., & Stilla, U. (2016). Deep learning Earth observation classification using ImageNet pretrained networks. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters*, 13(1), pp. 105-109. doi: 10.1109/LGRS.2015.2499239
- Marques, G., Agarwal, D., & de la Torre Diez, I. (2020). Automated medical diagnosis of COVID-19 through EfficientNet convolutional neural network. *Applied soft computing*, 96, 106691. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2020.106691>
- Chen, N., Zhou, M., Dong, X., Qu, J., Gong, F., Han, Y., Qiu, Y., Wang, J., Liu, Y., Wei, Y., Xia, J., Yu, T., Zhang, X., & Zhang, L. (2020). Epidemiological and clinical characteristics of 99 cases of 2019 novel coronavirus pneumonia in Wuhan, China: a descriptive study. *Lancet (London, England)*, 395(10223), 507–513. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30211-7](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30211-7)
- Narin, A. & Isler, Y. (2021). Detection of new coronavirus disease from chest x-ray images using pre-trained convolutional neural networks. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36(4):2095-2107. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.827921>
- Narin, A., Kaya, C., & Pamuk, Z. (2021). Automatic detection of coronavirus disease (COVID-19) using X-ray images and deep convolutional neural networks. *Pattern Analysis and Applications : PAA*, 24(3), 1207–1220. <https://doi.org/10.1007/s10044-021-00984-y>
- Nasip, Ö.F., & Zengin, K. (2018). Deep learning based bacteria classification. *2nd International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies (ISMSIT), Ankara, Turkey*, pp. 1-5. doi: 10.1109/ISMSIT.2018.8566685
- Omuya, E.O., Okeyo, G.O., & Kimwele, M.W. (2021). Feature selection for classification using principal component analysis and information gain. *Expert Systems with Applications*, 174(11):114765. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2021.114765>
- Ozturk, T., Talo, M., Yildirim, E.A., Baloglu, U.B., Yildirim, O., & Acharya, U.R. (2020). Automated detection of Covid-19 cases using deep neural networks with X-ray images. *Computers in Biology and Medicine*, 121:103792. <https://doi.org/10.1016/j.compbimed.2020.103792>
- Pławiak, P. & Tadeusiewicz, R. (2014). Approximation of phenol concentration using novel hybrid computational intelligence methods. *International Journal of Applied Mathematics and Computer Science*, 24, 165-181. doi: 10.2478/amcs-2014-0013
- Pneumonia & COVID-19 Image Dataset. (2023, December 21). <https://www.kaggle.com/gibi13/pneumonia-covid19-image-dataset>
- Priyadarsini, R.P., Valarmathi, M.L., & Sivakumari, S. (2010). Gain ratio based feature selection method for privacy preservation. *ICTACT Journal on Soft Computing* 01(04):201-205. doi: 10.21917/ijsc.2011.0031
- Rahaman, M.M., Li, C., Yao, Y., Kulwa, F., Rahman, M.A., Wang, Q., Qi, S., Kong, F., Zhu, X., & Zhao, X. (2020). Identification of Covid-19 samples from chest X-Ray images using deep learning: A comparison of transfer learning approaches. *Journal of X-ray Science and Technology*, 28(5), 821–839. <https://doi.org/10.3233/XST-200715>

- Saeys, Y., Inza, I., & Larranaga, P. (2007). A review of feature selection techniques in bioinformatics. *Bioinformatics*, 23(19):2507-17. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btm344>
- Sethy, P.K., Behera, S.K., Ratha, P.K., & Biswas, P. (2020). Detection of coronavirus disease (Covid-19) based on deep features and support vector machine. *International Journal of Mathematical, Engineering and Management Sciences*, 5(4), 643-651. <https://doi.org/10.33889/IJMEMS.2020.5.4.052>
- Simonyan, K. & Zisserman, A. (2014). Very deep convolutional networks for large-scale image recognition. *arXiv*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1409.1556>
- Singh, D., Kumar, V., Kaur, M., & Kumari, R. (2022). Early diagnosis of Covid-19 patients using deep learning-based deep forest model. *Journal of Experimental & Theoretical Artificial Intelligence*. <https://doi.org/10.1080/0952813X.2021.2021300>.
- Tan, C., Sun, F., Kong, T., Zhang, W., Yang, C., & Liu, C. (2018). A survey on deep transfer learning. *arXiv*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1808.01974>
- Tiwari, S. & Jain, A. (2021). Convolutional capsule network for Covid-19 detection using radiography images. *International Journal of Imaging Systems and Technology*, 31(2):525-539. <https://doi.org/10.1002/ima.22566>
- Toraman, S., Alakus, T.B., & Turkoglu, I. (2020). Convolutional capsnet: A novel artificial neural network approach to detect Covid-19 disease from X-ray images using capsule networks. *Chaos, Solitons & Fractals*, Vol. 140, 110122, ISSN 0960-0779. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2020.110122>
- Ucar, F. & Korkmaz, D. (2020). COVIDiagnosis-Net: Deep Bayes-SqueezeNet based diagnosis of the coronavirus disease 2019 (COVID-19) from X-ray images. *Medical Hypotheses*, Vol. 140, 109761, ISSN 0306-9877. <https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.109761>
- Wang, L., Lin, Z.Q., & Wong, A. (2020). COVID-Net: A tailored deep convolutional neural network design for detection of Covid-19 cases from chest X-ray images. *Scientific Reports*, 10, 19549. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76550-z>
- Wang, L., Johnson, D., & Lin, Y. (2021). Using EEG to detect driving fatigue based on common spatial pattern and support vector machine. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*; 29(3): 1429-1444. <https://doi.org/10.3906/elk-2008-83>
- WHO COVID-19 Dashboard. (2024, February 10). <https://covid19.who.int>
- Wong, H.Y.F., Lam, H.Y.S, Fong, A.H., Leung, S.T., Chin, T.W., Lo, C.S.Y., Lui, M.M., Lee, J.C.Y., Chiu, K.W., Chung, T.W., Lee, E.Y.P., Wan, E.Y.F., Hung, I.F.N., Lam, T.P.W., Kuo, M.D., & Ng, M.Y. (2020). Frequency and distribution of chest radiographic findings in patients positive for Covid-19. *Radiology*. 296(2), E72–E78. <https://doi.org/10.1148/radiol.2020201160>
- Zhao, B., Huang, B., & Zhong, Y. (2017). Transfer learning with fully pretrained deep convolution networks for land-use classification. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters*, 14(9), pp. 1436-1440. doi: 10.1109/LGRS.2017.2691013
- Zhuang, F., Qi, Z., Duan, K., Xi, D., Zhu, Y., Zhu, H., Xiong, H., & He, Q. (2020). A comprehensive survey on transfer learning. *Proceedings of the IEEE*, pp. 1-34. doi: 10.1109/JPROC.2020.3004555

Highway application control enhanced by algorithm-based new interface software

Algoritma tabanlı yeni arayüz yazılımı ile karayolu uygulaması kontrolünün artırılması

Sina ATABEY*¹ , Şeref ORUÇ² 

¹Avrasya Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 61000, Trabzon

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon

• Received: 14.03.2024

• Accepted: 04.10.2024

Abstract

One of the significant challenges encountered during the implementation of highway projects today is the inability to perform accurate and timely inspections. This results in both loss of time and the potential for uncontrolled construction at various points due to insufficient control capabilities at every site. During the preparation of highway projects, cross-sections of only specific points can be obtained, which limits the scope of inspection during implementation. The ability to inspect points outside these cross-sections and control the areas beyond the axis line of the cross-section points during the project execution would provide a significant advantage. Additionally, this approach would result in time and cost savings, enabling the swift execution and control of construction at points outside the cross-section axis line according to project requirements. In this context, an algorithm has been designed to instantly calculate the distance of any point from the starting point, its distance from the road axis, and the required elevation along the designed elevation profile. This algorithm has been utilized to develop a computer program (interface software) to instantly calculate all relevant data for any given point during the project construction phase. For instance, in a completed highway project, using this interface facilitated the analyses of cost benefits achieved.

Keywords: Algorithm, Earthwork, Highway, Optimization, Software, Vertical alignments

Öz

Günümüzde karayolu projelerinin uygulanması sırasında karşılaşılan en önemli problemlerden birisi, karayolu proje denetimlerinin doğru ve kısa sürede yapılamayıdır. Bu yüzden hem zaman kaybı söz konusu olmakta hem de her noktada tam kontrol imkânı bulunmadığından; kontrol dışı yapımlar söz konusu olabilmektedir. Karayolu projeleri hazırlanırken sadece belirli noktaların enkesitleri alınabilmektedir. Bu kapsamda uygulama sırasında sadece belirli noktaların kontrolü mümkündür. Bu enkesit noktalarının dışındaki noktaların kontrol edilebilmesi ve projedeki enkesit noktalarının yol genişliğince eksen hattı dışındaki noktaların kontrolünü sağlayabilmek önemli bir avantaj kazandıracaktır. Bunun yanında hem zaman ve maliyet tasarrufu sağlanması, hem de çok kısa sürede uygulama sırasında projeye uygun şekilde enkesit eksen hattı dışında kalan noktalardaki imalatların yapımı ve kontrolünün sağlanabilmesi önemli kolaylık getirecektir. Bu bağlamda, herhangi bir noktanın ilk önce başlangıç noktasına uzaklığı (kilometrajını) ve aynı zamanda o noktanın yol eksenine olan uzaklığını hem de o noktaya ait kırmızı çizgisi üzerinde olması gereken yükseklik kotunu anında hesaplanabilmesi için bir algoritma tasarlanmıştır. Bu çalışma sonunda, elde edilen algoritma sayesinde bir bilgisayar programı (arayüz yazılımı) tasarlanmıştır. Proje yapım aşamasında bu arayüz kullanılarak herhangi bir nokta için, anında o noktaya ait tüm veriler gösterilebilmektedir. Örnek olarak; inşaatı tamamlanmış bir karayolu projesinde, bu arayüz kullanıldığı takdirde maliyet açısından ne kadar kar edildiğine dair analizler gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Algoritma, Toprak işleri, Karayolu, Optimizasyon, Yazılım, Kırmızı çizgi

*Sina ATABEY; sina.atabey@avrasya.edu.tr

1. Introduction

The road body consists of two parts: infrastructure and the superstructure. Infrastructure refers to subsoil, which is the part under the leveling surface that is formed per the project at the end of earthworks (cutting and filling). The performance of the superstructure is directly related to the physical properties and condition of the subsoil. In this regard, the subsoil must always meet the requirements. The superstructure is a layered system that distributes traffic loads to the subsoil. It is designed to carry traffic throughout its economic life without experiencing significant deformation or cracks while withstanding environmental and climatic conditions (Sütaş & Güven, 1986).

In a road study, some solutions were produced through a computer for the quick inspection and control of certain critical points, and some problems that might arise during the application were avoided thanks to these solutions. Tangential alignment for a highway has a significant impact on road safety, construction costs, and operating costs. The importance of the optimum design concept has been recognized and studied since the 1960s, with the increase in the use of computers (Özkan, 2013).

Theoretically, there are an infinite number of alternatives to evaluate the horizontal alignment optimization problem. In some previous applications, the cost functions of the optimization problem were formulated ambiguously. Thus, it is inevitable to use fast and efficient search algorithms to solve such a problem (Kim et al., 2005).

Chew and others used numerical research in calculating the amounts of basic cross-section earthworks in their work (Chew et al., 1989).

In the other study, the volume of the land was calculated only on the length section and without using a cross section. Some of these studies include step-by-step genetic algorithms (Kim et al., 2005; Kim et al., 2003; Kim et al., 2007; Jha & Schonfeld, 2004).

Easa presented a cross-section template with the help of a linear program to calculate the land volumes in his studies on vertical alignment (Easa, 1988).

There are some other estimates for the optimization of the vertical alignments so that earthworks can be minimized. For example, (Moreb, 1996; Goh et al., 1988) have performed some studies on dynamic programming and state parameterization models with linear programming, (Fwa et al., 2002) on genetic algorithms, (Goktepe et al., 2005) on vertical alignment optimization with dynamic programming.

The excavation amount calculated from the profile is only an approximation and can sometimes cause serious errors in analysis. In order to achieve more efficient results, Göktepe et al. proposed the "Weighted Ground Line Method" for vertical alignment optimization studies (Goktepe & Lav, 2003; Goktepe & Lav, 2004; Goktepe et al., 2005; Goktepe et al., 2009).

Li & Shi, 2016 used the Visual Basic for Applications (VBA) program to complete a large number of height calculations in vertical curves, since the elevation calculation in the design of vertical and horizontal curves was a large workload and very tedious.

(Che, 2017) provided automatic calculation of the coordinates of the middle pile points of the road using the Excel VBA program in highway design. The results showed that this fast and accurate calculation method has strong practicality and generality and can be used as a reference for highway construction personnel.

A Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm enhanced with Genetic Algorithm elements is proposed for optimizing 3D highway alignments. The model accounts for construction and environmental constraints and is tested using MATLAB and Digital Terrain Model data (Bosurgi et al., 2013).

The optimization of highway vertical alignment was achieved using the Colliding Bodies Optimization (CBO) algorithm, which demonstrated superior performance compared to Genetic Algorithm (GA) and Particle Swarm Optimization (PSO) in reducing earthwork costs (Ghanizadeh & Heidarabadizadeh, 2018).

Evaluating Genetic Algorithm (GA) and Particle Swarm Optimization (PSO) for optimizing vertical road alignments, this research focuses on cost reduction and design constraints. Both algorithms enhance alignment quality and lower earthwork costs compared to manual methods, with GA proving most effective for cost optimization and smoothness (Babapour et al., 2018).

As can be seen from the literature to date, only optimizations made in a highway design are described. However, achieving the best result in road construction is not possible by design alone. Implementation of optimized designs, application of each point of the project to the ground, and capability of mobile inspection and control are also very important in the construction phase of a project. In this context, it was decided to conduct this study based on the inspection and control of every point desired in the application.

The results given by the designed Highway Full Control Algorithm regarding the inspection of the application control points were found to be very satisfactory. Software coding was performed to instantly make calculations through this algorithm. Thanks to this algorithm, a computer program (interface software) was designed at the end of this study.

2. Material and method

It is well-known that, a project is first designed manually or through a computer program in the construction of highways. Therefore, all details of the road to be built, that is, all routes and the slopes of the vertical alignments and the details of all horizontal and vertical curves, are made according to the highway specifications.

2.1. Fixed details of the project

A highway plan consists of tangents (straight sections) and horizontal curves. The coordinates of any point considered for inspection of the design are read through the total station device. Then, the kilometerage of that point must be found according to the project starting point in the design. Therefore, for every project, all calculations regarding the project, including some details and dimensions, must be made on the approved maps prior to the commencement of the project and kept constant during the construction phase of the project. The road plan and initial coordinates consisting of tangent and horizontal curves are shown in Figure 1.

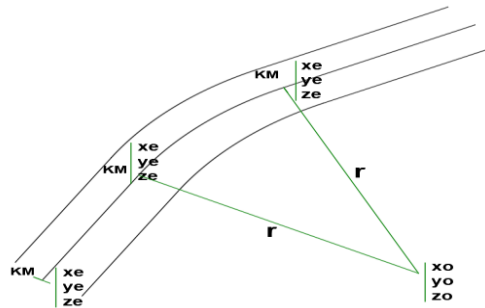


Figure 1. Initial coordinates of the tangent and horizontal curve parts of the road on the plan

The coordinates of any necessary point on the highway project are read through the total station device to obtain the coordinates (x, y, z) of that point. To find the kilometerage of that point with the help of these coordinates, the boundaries corresponding to the tangent or horizontal curve are found on the design according to the coordinate system of that point and kept constant until the completion of the road construction. The tangent and curve start kilometer points, the coordinates of each point, the radii of the curves, and the center coordinates of the curves were used in the algorithm that was designed to be fixed until the end of the project.

2.2. Angle in the project according to the trigonometric circle and trigonometric functions

If the point where the kilometer is desired to be determined (point C) is in the tangent part of the road, calculations were made using the formulas (1-3) given below, as shown in Figure 2.

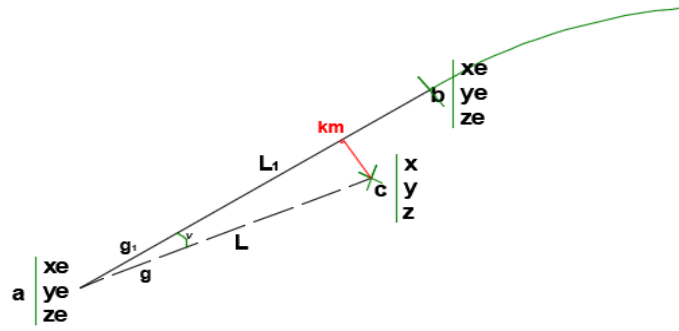


Figure 2. Point C on the tangent

$$L = \sqrt{(x - xe)^2 + (y - ye)^2} \quad (\text{The coordinate of point C } (x, y, z), \text{ the coordinate of the road axis } (xe, ye, ze)) \quad (1)$$

$$V = \arctan \left| \frac{x-xe}{y-ye} \right| \quad (2)$$

- If in first zone: $g \text{ ve } g1 = a'$ (The azimuths of any point, g and $g1$)
- If in second zone: $g \text{ ve } g1 = 180 - a'$
- If in third zone: $g \text{ ve } g1 = 180 + a'$
- If in fourth zone: $g \text{ ve } g1 = 360 - a'$ (3)

Action will be taken according to the zone of the coordinate system where the amount (a') is found. That is, (g) or ($g1$) is calculated as shown in Figure 3.

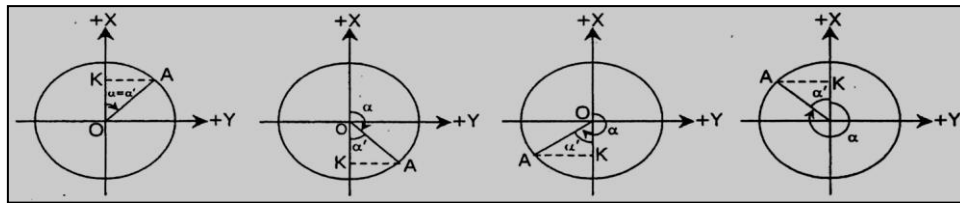


Figure 3. Four zones in a trigonometric unit circle

If the point whose kilometer we want to find (point C) is in the section with a horizontal curve, it is found through the formulas (4-5) given below, as in Figure 4.

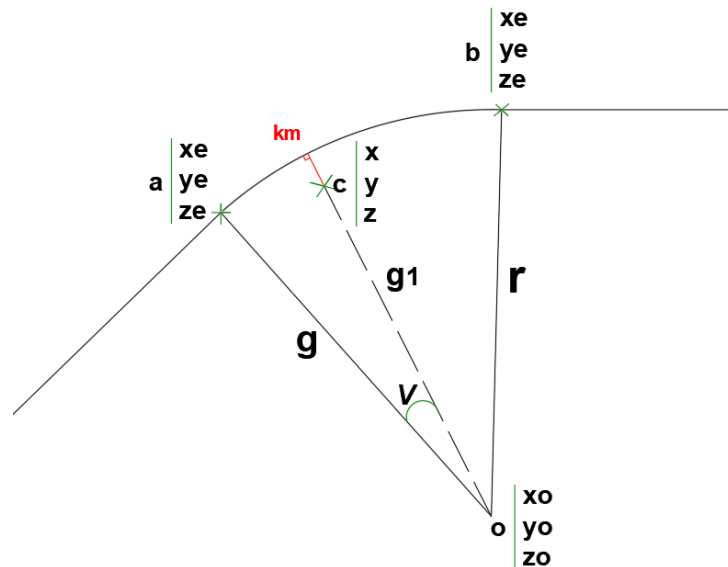


Figure 4. Point C on a horizontal curve

$$V = \arctan \left| \frac{x-xe}{y-ye} \right| \tag{4}$$

- If in first zone: $g \text{ ve } g1 = a'$
 - If in second zone: $g \text{ ve } g1 = 180 - a'$
 - If in third zone: $g \text{ ve } g1 = 180 + a'$
 - If in fourth zone: $g \text{ ve } g1 = 360 - a'$
- (5)

The action will be taken based on the zone of the coordinate system where the value (a') is located. Specifically, the details labeled (g) or (g1) were calculated as illustrated in Figure 3.

2.3. The distance of the road to the starting point (in kilometer)

The kilometer of a sample point C given in Figure 2 with the calculations given above, which corresponds to the tangent part of the road axis, is found through the following formula based on the start of the highway project.

$$km_c = (L \times \cos (g1 - g)) + km_a \tag{6}$$

The kilometer of point C, situated within the horizontal curve area and corresponding to the road axis, is calculated using the following formula based on the starting point.

$$km_c = (g - g1) \times \frac{\pi}{180} \times r + km_a \tag{7}$$

2.4. Distance to the road axis

After finding the kilometer of any desired point in the road construction, the distance of that point to the road axis at that kilometer (Figure 5) is calculated by the formulas (8-9) below.

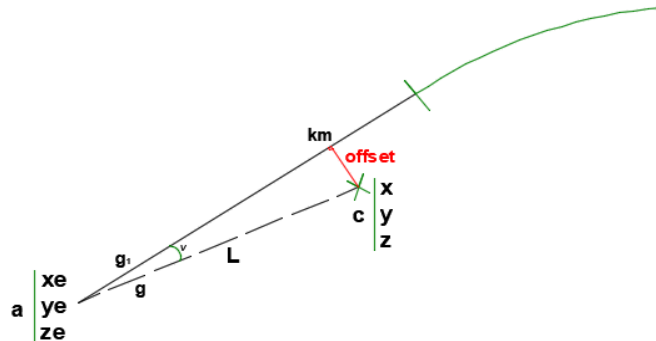


Figure 5. Distance to the axis

$$L = \sqrt{(x - xe)^2 + (y - ye)^2} \tag{8}$$

$$\text{Offset} = L \times \sin(g1 - g) \tag{9}$$

2.5. Height of any point on the axis

During the implementation of a highway project, the kilometer of any point is found according to the road axis, and then the elevation of that point can be obtained. To this end, some information is kept constant during the construction phase. Therefore, these figures and information are written in an Excel file and read by the Matlab program to find the elevation of any point. In other words, the required level of that point on the vertical alignments is found, and it can be thoroughly examined according to the final (at the moment of control) state of the project. In the construction phase of a highway project, the numerical values of certain critical points are kept constant. For example, the straight alignment sections of the project consist of one slope, and the vertical curve sections consist of two slopes (Figure 6).

If it is in the alignment section, its elevation on the axis:

$$H = km \times \frac{g_1}{100} + h \quad (\text{km: the kilometer of the starting point, h: the elevation of the starting point}) \quad (10)$$

If it is in the vertical curve section, its elevation on the axis:

$$H = \left(\frac{g_2 - g_1}{2(km_2 - km_1)} \times km_1^2 + (g_1 \times km_1) \right) \div 100 + h_1 \quad (\text{km1 and km2: start and end of the horizontal curve}) \quad (11)$$

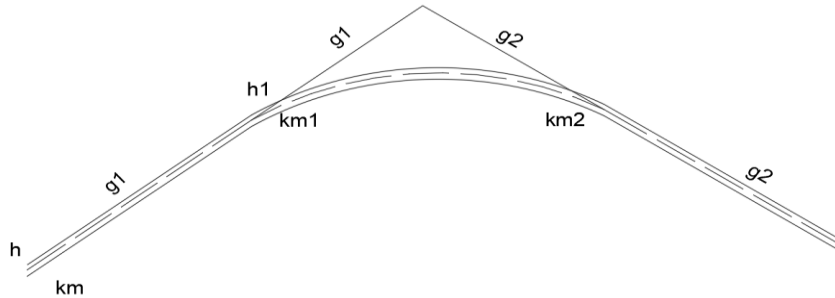


Figure 6. Alignment and vertical curve parts

2.6. Elevation of any point outside the axis

The elevation calculated in formulas 10 and 11 is the elevation of the kilometer corresponding to the axis of any point on the design. To determine the elevation of any point on the vertical alignments, it is essential first to calculate the elevation at the specified kilometer mark on the axis. Following this, the slope on both the right and left sides of the road, the lengths of these sides, and the elevations at their endpoints must be considered. Additionally, the slope ratios on the right and left sides of the road, as illustrated in Figure 7, should be taken into account. Using the formulas (12-14) provided below, the elevation of any point on the vertical alignments can then be calculated based on the distance from the axis.

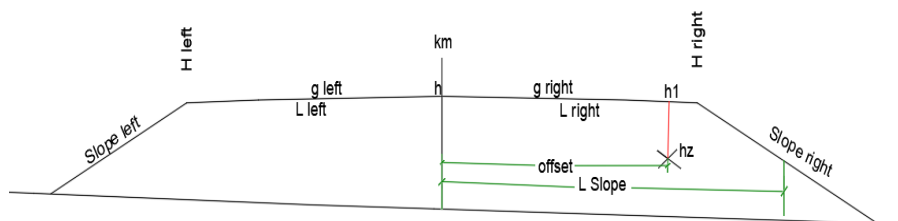


Figure 7. Elevation on the axis

$$H \text{ right} = (L \text{ right} \times g \text{ right}) + h \quad (\text{h: height, L: length, g: slope}) \quad (12)$$

$$h_1 = (\text{offset} \times g \text{ right}) + h \quad (\text{offset: distance from the axis}) \quad (13)$$

$$L \text{ Slope} = L \text{ right} + (h_1 - h_z) \times \text{Slope right} \quad (\text{Slope: gradients of the road slopes}) \quad (14)$$

3. Findings and examination

For the study, a kilometer calculation algorithm was designed to allow for instant calculation of the distance from any point to the starting point during the construction phase. The straight and horizontal curve flow chart for the designed kilometer calculation algorithm is given in Figures 8 and 9. Then, an algorithm was designed to find the distance of the point at which a kilometer was found to the road axis as well as the design elevation of any point (Figure 10). Thanks to these algorithms, one of the most important steps in determining the distance of any point to the road axis at any given stage, as well as the necessary elevation required by the end of the project, has been revealed. Consequently, the infrastructure (flow diagram) for comprehensive control and inspection at each point and stage of the arrangement has been established.

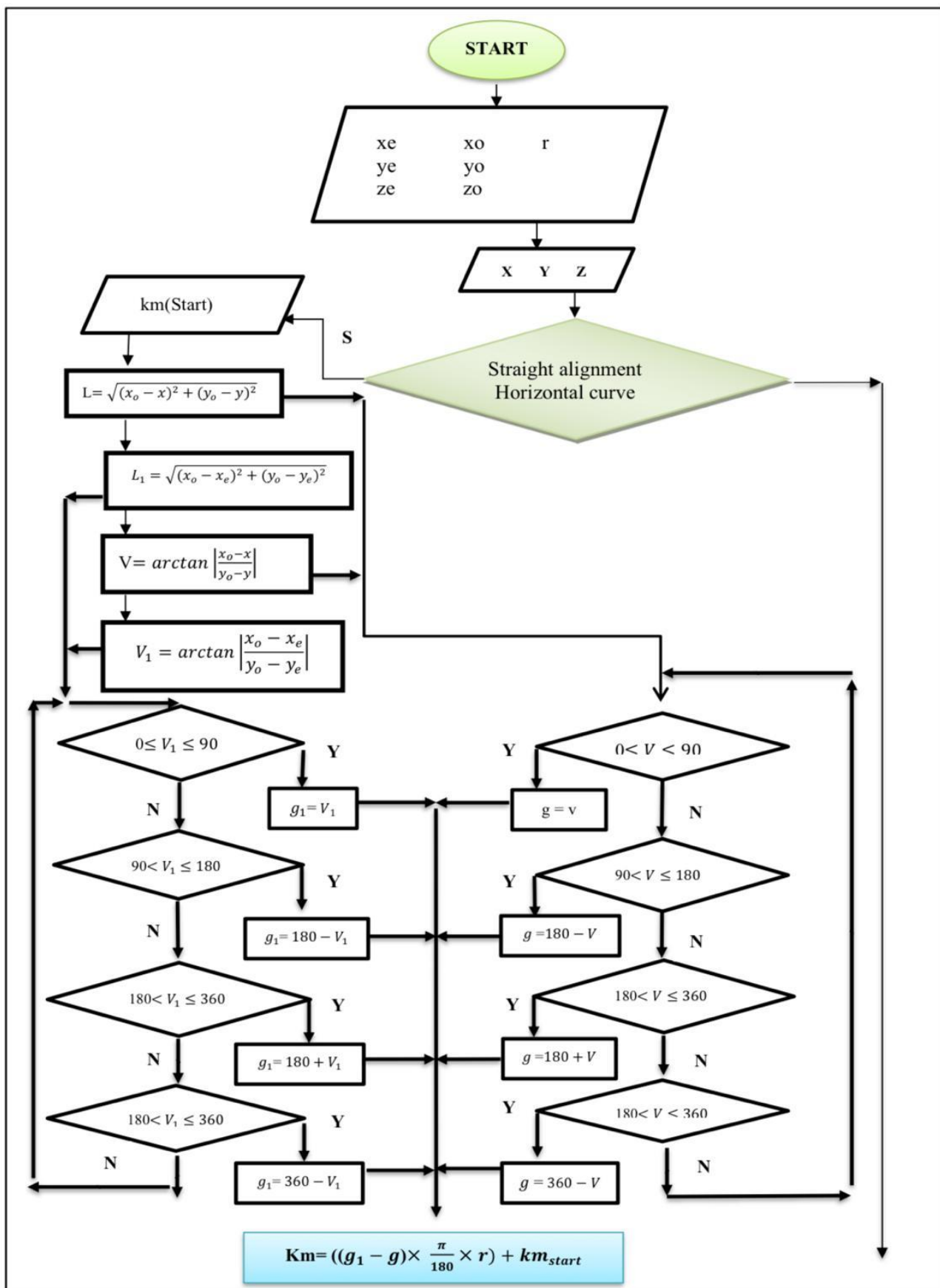


Figure 8. Algorithm for calculating the distance to the road axis and the elevation on the vertical alignments

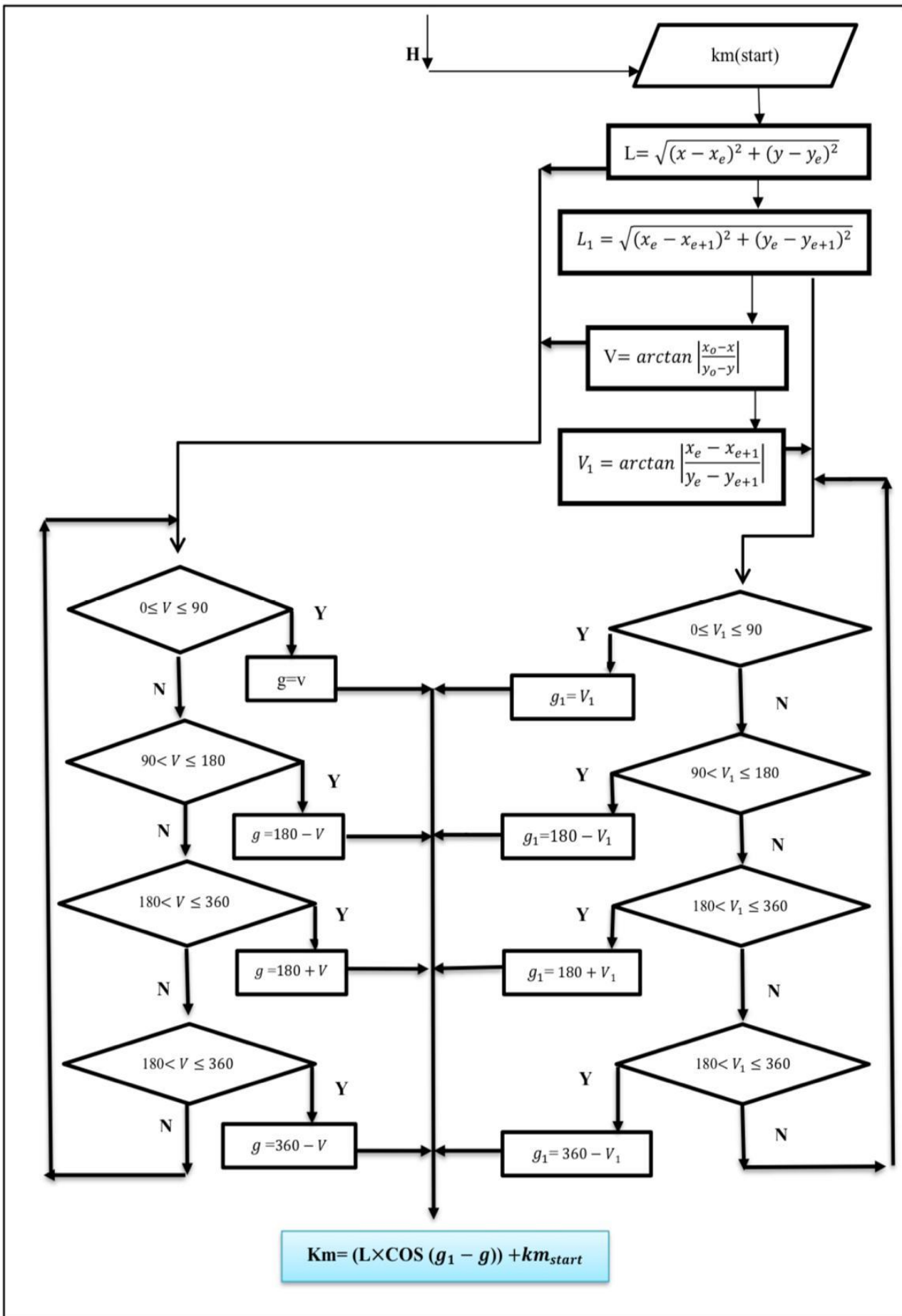


Figure 9. Kilometer calculation algorithm on a horizontal curve

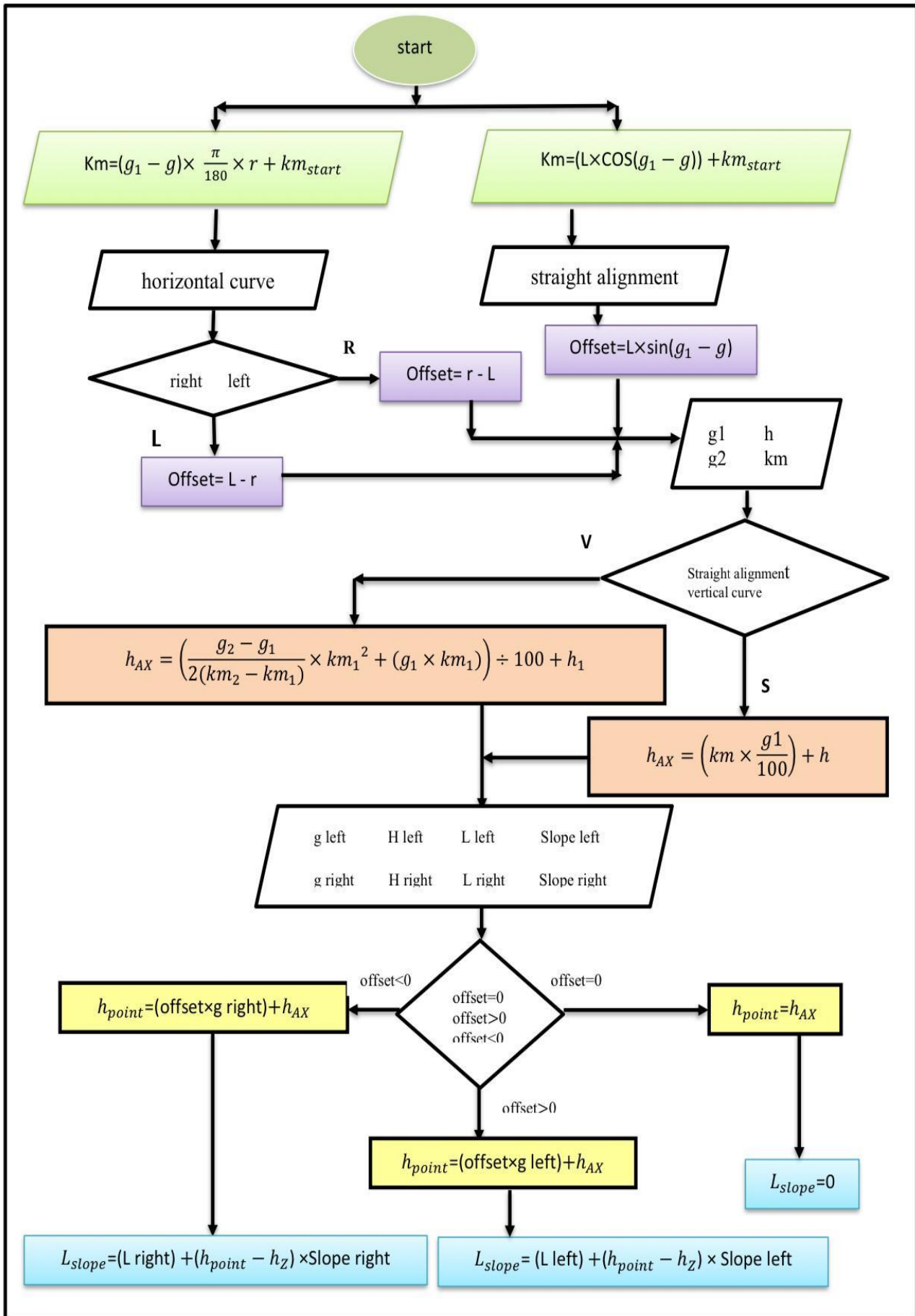


Figure 10. Algorithm for distance to the road axis and elevation on the vertical alignments

3.1. Interface design

It is a fact that the coordinates and elevation of each point required in the implementation of a highway project are read through the total station device and compared with the elevations on the cross-sections and longitudinal sections. In summary, the accuracy of a highway project is ensured by minimizing errors through the verification of cutting and filling operations after each earthwork application. This is achieved by systematically comparing the existing land elevations with the designed elevations along the road's vertical alignments. In a typical highway project, only the coordinates of the designated kilometers along the axis are provided to the design firm responsible for the implementation. Thus, any point is made correctly can be checked by many mathematical and measurement formulas. Consequently, within the scope of this study, the interface program developed using Matlab-based software is capable of rapidly computing all relevant mathematical formulas and simultaneously determining the kilometer location of any given point. Therefore, this program allows you to access all the information on that point very easily.

After entering the coordinates of any point in the required field, all details of that point can be viewed through this interface by pressing the keys shown in Figure 11. Table 1 shows the functions of these keys.

Table 1. Description of the keys pressed

<i>Key Name</i>	<i>Description</i>
<i>Left</i>	Distance from axis in left side
<i>Right</i>	Distance from axis in right side
<i>Ax</i>	Elevation on the axis
<i>H</i>	The current elevation
<i>S.KM</i>	Starting kilometer
<i>C.KM</i>	Current kilometer
<i>Offset</i>	The distance of the point to the road axis according to its elevation
<i>E D</i>	Elevation difference
<i>Start</i>	Button for displaying gradients of profiles and cross-sections
<i>Clear</i>	Deleting all screens

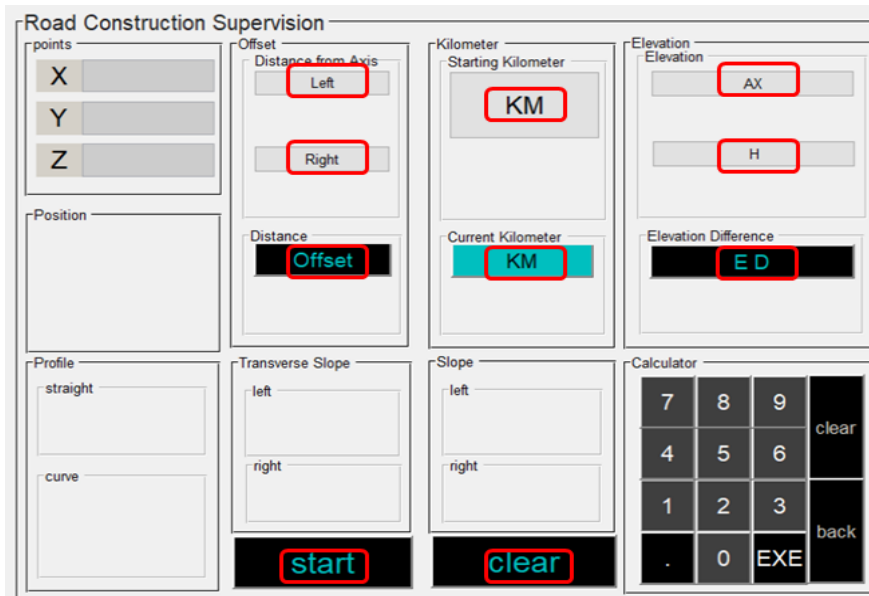


Figure 11. The locations of the keys that can be pressed

4. Discussion

Although modern design software such as AutoCAD 3D and NetCAD are highly professional in design capabilities, they fall short in ensuring the same level of professionalism during the implementation of a

highway project designed for optimal performance in all aspects. These programs primarily allow for the control of a limited number of cross-sections points rather than facilitating a comprehensive implementation process. None of the aforementioned programs allows for controlling all other points (points between cross-sections) except for cross-sectioned points. During the road construction works, the operators and supervisors can inspect and control kilometers with determined cross-sections only. So, for example, let's make a simple calculation: if the elevations are constructed with an average error of 5 mm in a 2-lane road with a width of 12 meters and a length of 1 kilometer, the resulting volume deficiency could amount to approximately 60 cubic meters per layer. Such a discrepancy would likely go undetected. This is because only cross-section points are controlled, while the parts between cross-sections are controlled very roughly. Today, to minimize this error, leica company added the interface software named Roadworks 3D to its TS09 series Total Station devices in the leica version and made it available for a certain fee. Even this available interface does not give the data of the road platform at any point along the road, but only the elevation on the road axis line. However, it does not account for all relevant data at any point along the road platform outside of the designated cross-sections, such as road width, transverse slopes, slope curves, and key points like skirt and crest. Addressing this issue requires the development of an algorithm and corresponding software to control points beyond the designated cross-sections.

All details obtained by running this interface program on a highway project taken as an example within the scope of this study are explained below, step by step. This example highway project consists of approximately 1.5 kilometers of the project implemented on a first-class highway in Iran. Specifically, the study covers the segment between KM 71+242.93 and 72+353.99 (Figure 12). Furthermore, a horizontal curve between these kilometer points passes between two-line segments, and approximately four vertical curves are located between these kilometer points.

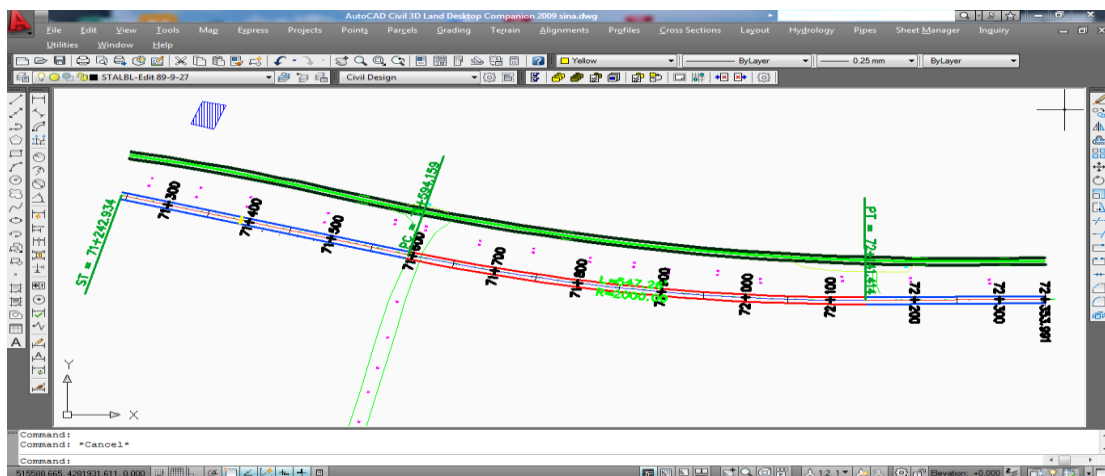


Figure 12. An exemplary road project in AutoCAD Civil 3D environment

The coordinates of a point we read randomly were written in the required place in Figure 13 according to Table 2 with the help of a calculator. The coordinates of this point are shown below.

X = 514968,892
Y = 4281672,468
Z = 998,000

Table 2. The coordinates required for the calculator

<i>No</i>	<i>Description</i>
1	Calculator
2	X-Coordinate
3	Y-Coordinate
4	Z-Coordinate

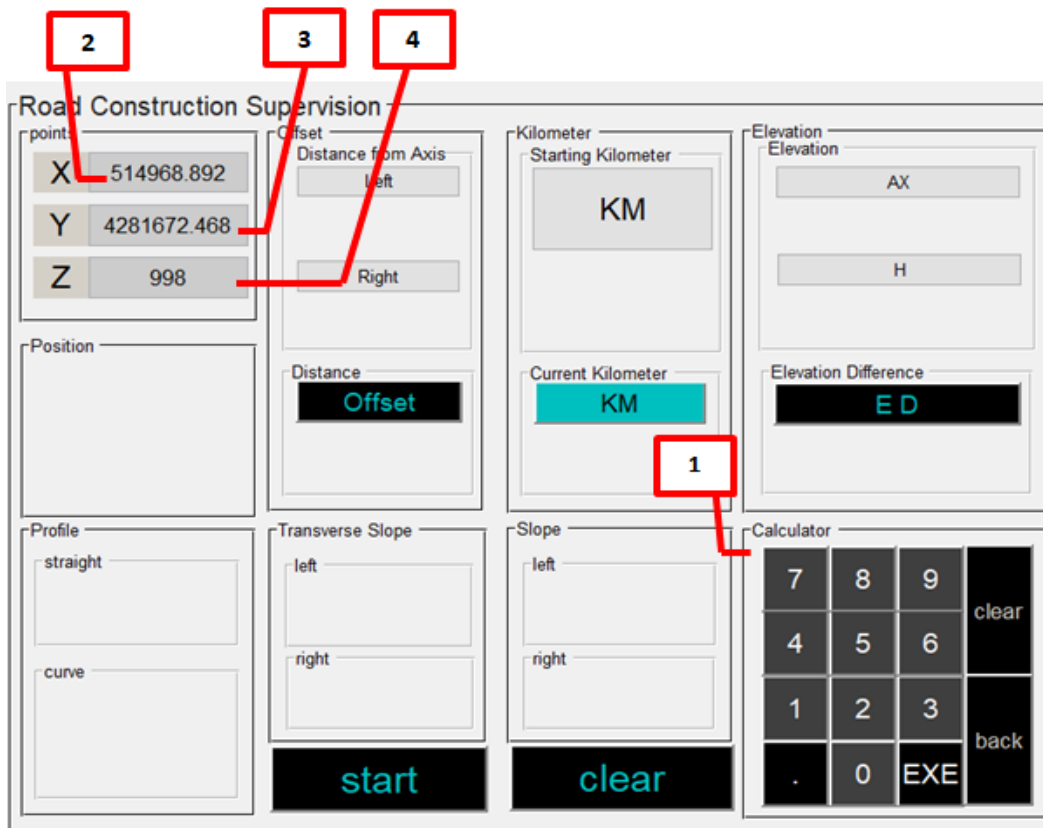


Figure 13. The place to write the coordinates

By pressing the keys named left and right first, the point is on the right or left edge of the road axis in the field, and the distance of that point to the road axis is also seen. Then, by pressing the key named the current KM, the kilometer of the point at its perpendicular intersection with the road axis can be seen. Additionally, by pressing the button called the start KM, the starting kilometer of that point on the straight or horizontal curve can be seen. An example point from the project has been analyzed using both AutoCAD Civil 3D software (Figure 14) and the interface developed within the scope of this study (Figure 15). The comparison indicates that the results are reliable.

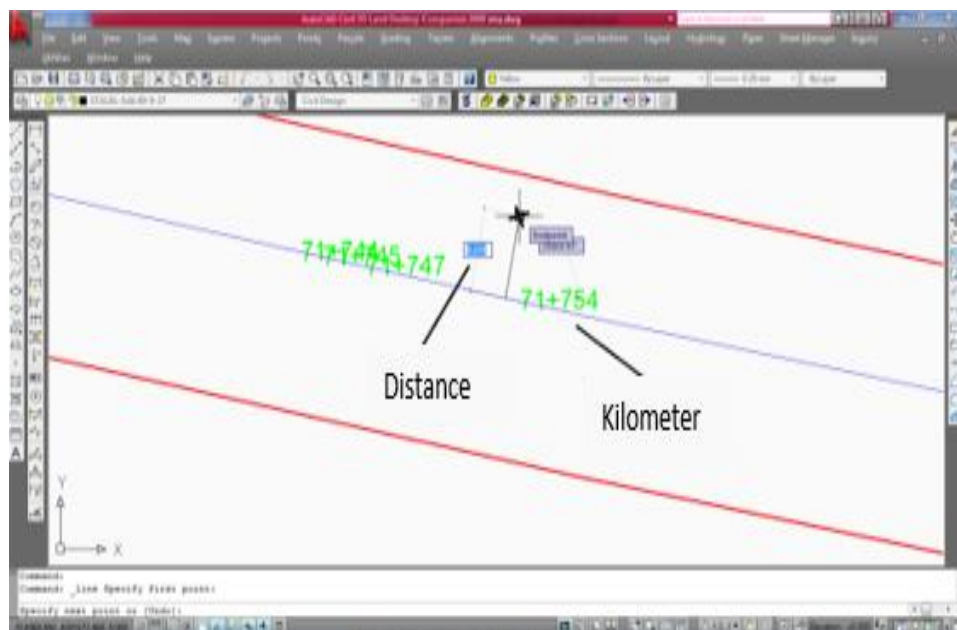


Figure 14. A kilometer of the point and its distance to the axis in AutoCAD Civil 3D program

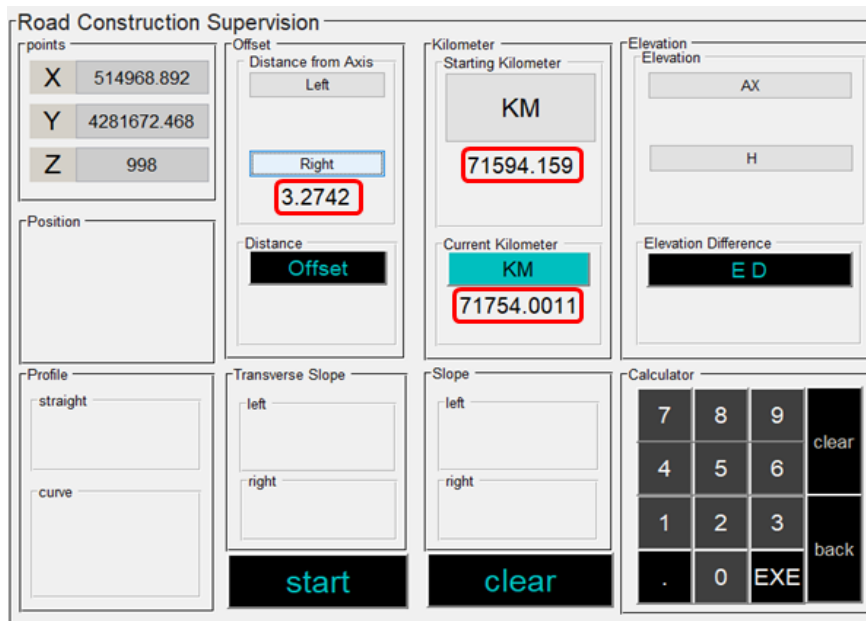


Figure 15. A kilometer of the point and its distance to the axis viewed in the Matlab interface

After finding the kilometer of the determined point and its distance to the road axis, the elevation of that kilometer point on the road axis is calculated by pressing the button named AX. Furthermore, it will be sufficient to press the button named H to calculate the distance of that point to the road axis and its elevation on the vertical alignments, considering the cross-section and longitudinal slopes. Thus, the status of the project at the time of control is compared according to the elevation at the end of the project, and it is always instantly learned how close the project is to the end. The accuracy of these calculations is verified by drawing the cross-section in AutoCAD Civil 3D (Figure 16) and comparing it with the results obtained from the interface.

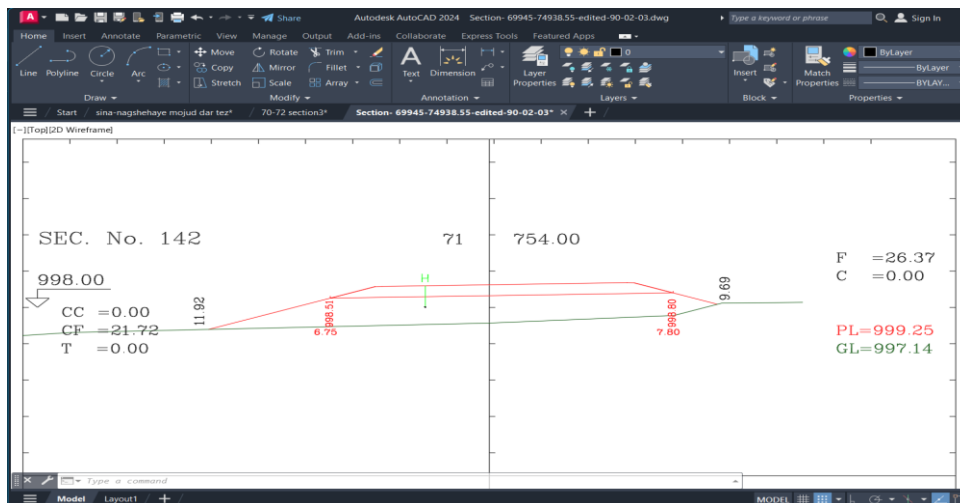


Figure 16. Elevation of the point relative to the vertical alignments in AutoCAD Civil 3D

The randomly selected point's distance to the road axis is 3.274 meters. Since this point is on the right side of the road, it is evident from the cross-section that the slope is -0.020. Thus, the elevation of the road at this point on the vertical alignments is 999.25. The method used to calculate this elevation via the interface is illustrated in Figure 17. Therefore, as demonstrated in the computational analysis below, the interface program also produces the same result. Figure 17 shows this interface.

$$\begin{aligned}
 H &= (3.274 \times (-0.02)) + AX \\
 H &= (-0.06548) + 999.2482 = 999.1827 \\
 H D &= 998 - 999.1827 = -1.1827
 \end{aligned}$$

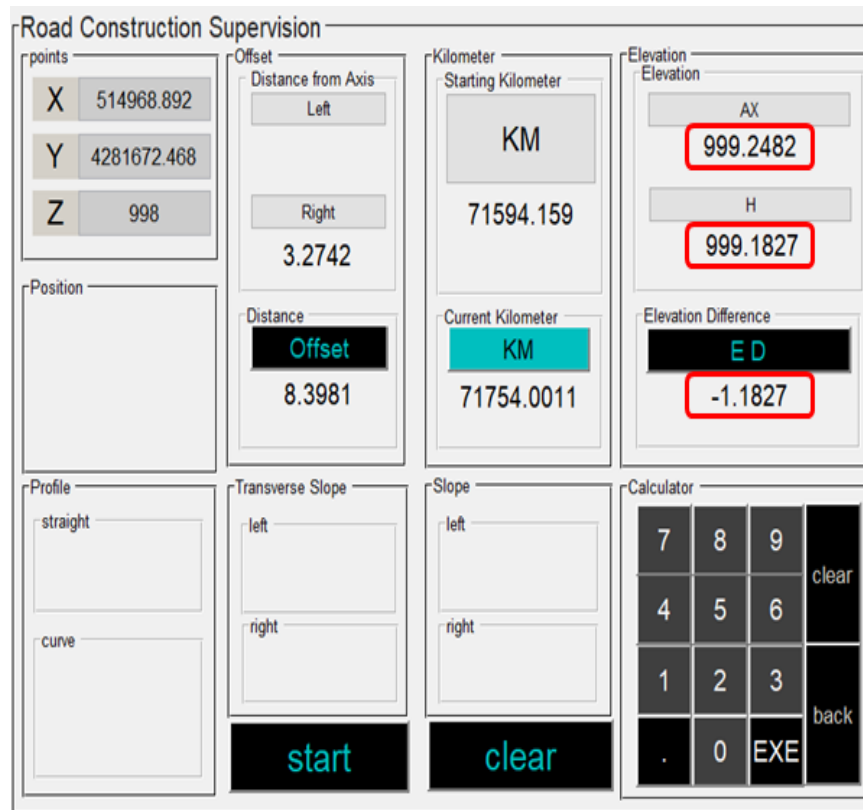


Figure 17. Elevation calculation in Matlab interface

After comparing the elevation of the found point with the elevation of the same point on the vertical alignments, if the difference between these two elevation numbers is plus, it means that the status of the project at the time of control refers to cutting. If it is negative, filling is required to the extent of the negative value. If the elevation difference is negative, the road width should be increased. The length of this distance (Figure 18) shown in the AutoCAD Civil 3D program can be instantly viewed by pressing the Offset button in the designed interface (Figure 19).

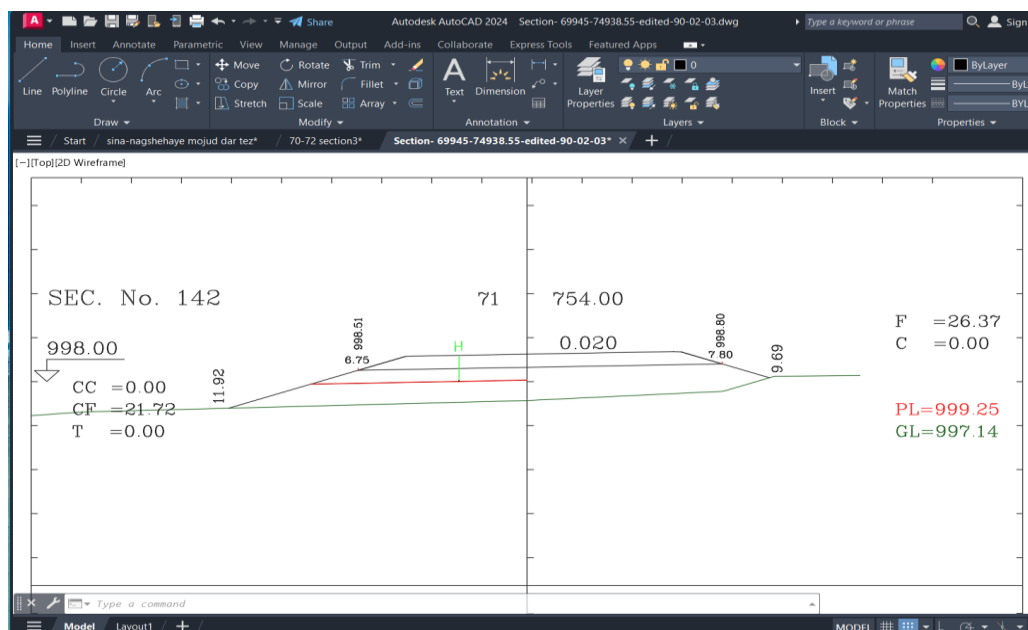


Figure 18. The distance of the point to the road axis according to its elevation

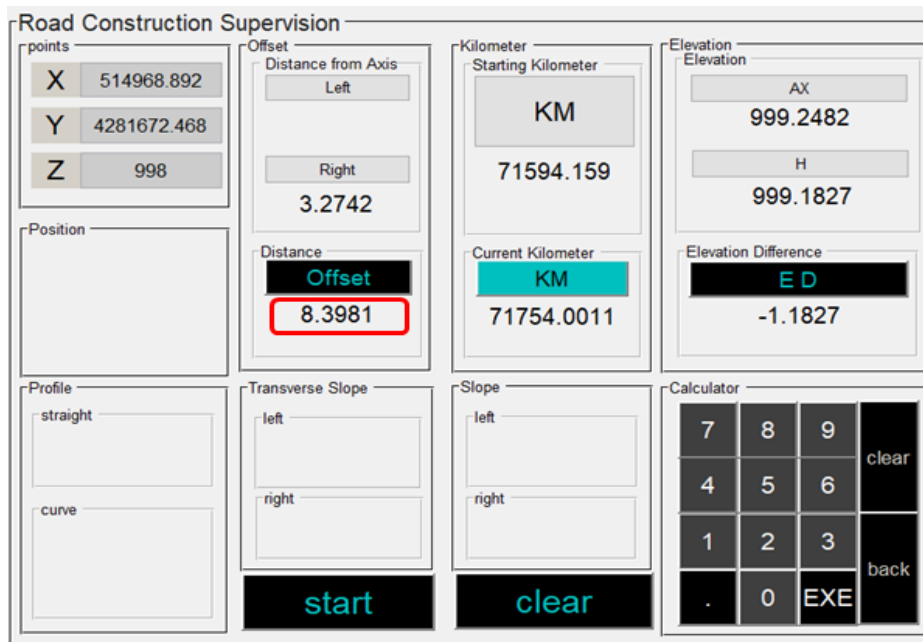


Figure 19. The required distance of the point to the road axis with the help of Matlab interface

When the START button is pressed on the interface created with the software program to access all the information of any point on the project, specific details related to that point can be displayed. For example, the point's position on the plan, the radius length if it is on a horizontal curve, the cross-section slope, and the road's slope (gradients) can be viewed. Subsequently, the position and slope of the point on the longitudinal section are displayed. Figure 20 shows all these details displayed on the screen after pressing the Start button.

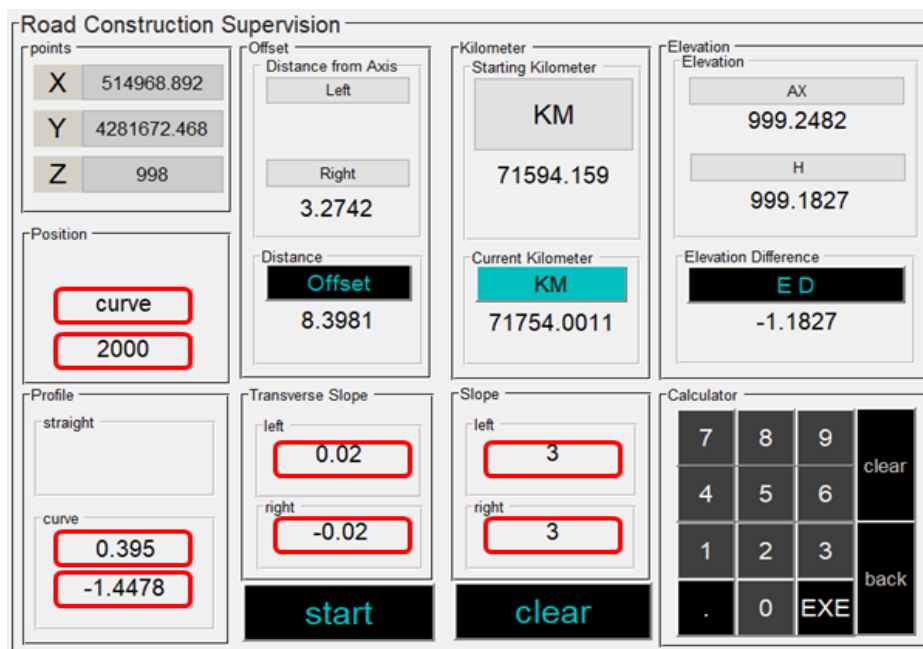


Figure 20. The location and gradients of the point

Finally, the CLEAR button on this interface has the feature of deleting all screens to check the coordinates of other control points.

In conclusion, a person who has this interface program can get all the details listed in Table 3 only by entering the coordinates of a random point in the required spaces and individually pressing the keys shown in Figure 21.

Table 3. All details obtained as a result

No	Description
1	Current distance to the left of the axis
2	Current distance to the right of the axis
3	Starting kilometer
4	The current elevation
5	Elevation on the axis
6	Elevation difference
7	Current kilometer
8	Left slope
9	Right slope
10	Left transverse slope
11	Right transverse slope
12	Vertical curve slopes
13	Slope of the stright part on the profile
14	The distance of the point to the road axis according to its elevation
15	Location of point

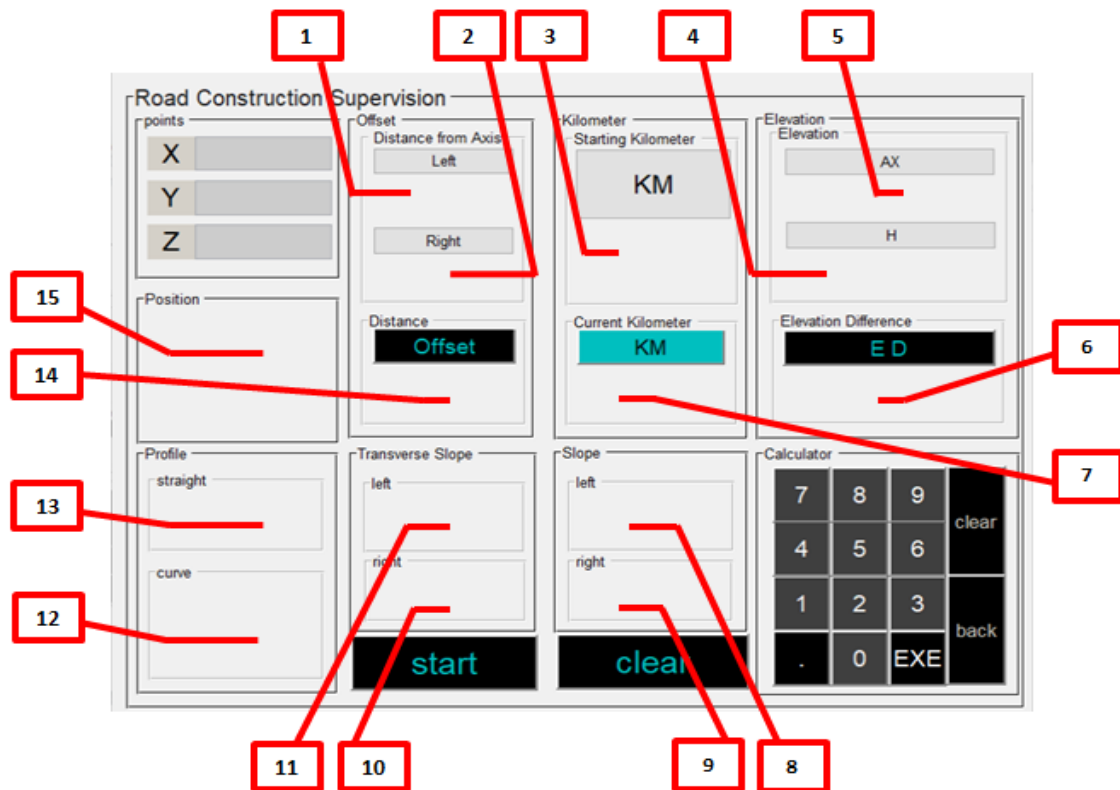


Figure 21. All the data related to road construction inspection

5. Conclusions

In recent years, the standards for road transportation between cities and countries, which have become a significant global issue, have been implemented at the highest level, leading to the construction of more comfortable roads. Therefore, the aim is to ensure the most optimal construction of projects with less material and greater economic efficiency through fast and efficient inspections. In this context, a study was undertaken to develop a fast, efficient, and easy method for inspection and control during highway construction. As part of this effort, an interface program was developed, and an application was implemented based on a sample

project transferred to the AutoCAD Civil 3D program. The results obtained in the study can be summarized as follows:

1. To perform any operation on a specific point within the project, the kilometer location of that position on the project is first obtained by simply pressing a button in the interface. The kilometer of the point can be calculated with an error of one millimeter, as described in the findings section.
2. The distance of the point, the kilometer of which was found, to the road axis can be obtained with almost zero error. Furthermore, this interface displays the position of that point, namely the right or left side relative to the road axis.
3. After determining the distance of the point from the road axis, the slopes on the right and left sides of the road cross-section are precisely defined.
4. The slope of the point on the cross-section is displayed on the designed interface screen.
5. After determining the cross slopes and embankment slopes of the road section, the elevation of any point measured by the total station device is identified. Subsequently, the final elevation that this point is expected to reach at the end of the project, corresponding to the red line, can be instantly calculated by pressing a single button on the interface program.
6. Once the elevation is found, it is very easy to decide whether is cutting or filling. Therefore, if the elevation difference is plus, it refers to the cutting, and if it is minus, it refers to filling.

The current height of the point read by the total station device is compared with the elevation of the vertical alignments at the end of the project. The interface program displays how many centimeters the point should be from the road axis to the slope, depending on the gradients.

Typically, a limited number of cross-sections are included in highway designs. Therefore, practitioners may not be able to fully control every point during the implementation phase. However, by using the interface developed within the scope of this study, it will be possible to draw cross-sections for every millimeter of the project and access the numerical data of these sections. In this context, the use of the interface will enable more comprehensive inspection and control at every point of the road project, thereby providing the opportunity to achieve a much more economical project in terms of excavation and filling. Furthermore, during the pavement phase of the project, it will be possible to save on the amount of asphalt to be used. Thus, the smoothness of the road surface can be achieved more effectively. The more important a highway design project is, the more important is the implementation of the same project with the least error. The designed interface will be installed on a tablet and connected wirelessly to the total station device, making it possible to achieve the desired results instantly. In this context, an EXE file has been prepared to transform the designed interface into a program that can run independently. Therefore, highway operators and supervisors will be able to contribute to the most efficient and economical implementation of projects in terms of time and cost by reaching the results instantly using this interface.

Author contribution

Sina ATABEY was involved in the data collection, application, and writing stages of the study, while Şeref ORUÇ contributed to the writing process, topic identification, and problem definition, providing consultancy support.

Declaration of ethical code

The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethics committee approval and/or legal-special permission.

Conflicts of interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

References

Babapour, R., Naghdi, R., Ghajar, I., & Mortazavi, Z. (2018). Forest road profile optimization using meta-heuristic techniques. *Applied Soft Computing*, 64, 126-137.

- Bosurgi, G., Pellegrino, O., & Sollazzo, G. (2013). A PSO highway alignment optimization algorithm considering environmental constraints. *Advances in Transportation Studies*, 31, 23-32.
- Che, G. W. (2017, May). Highway middle pile coordinate automatic calculation based on combine of Excel and Excel VBA program. In *2017 2nd International Conference on Materials Science, Machinery and Energy Engineering (MSMEE 2017)* (pp. 1690–1696). Atlantis Press.
- Chew, E. P., Goh, C. J., & Fwa, T. F. (1989). Simultaneous optimization of horizontal and vertical alignments for highways. *Transportation Research Part B: Methodological*, 23(5), 315-329.
- Easa, S. M. (1988). Selection of roadway grades that minimize earthwork cost using linear programming. *Transportation Research Part A: General*, 22(2), 121-136.
- Fwa, T. F., Chan, W. T., & Sim, Y. P. (2002). Optimal vertical alignment analysis for highway design. *Journal of Transportation Engineering*, 128(5), 395-402.
- Ghanizadeh, A. R., & Heidarabadizadeh, N. (2018). Optimization of vertical alignment of highways in terms of earthwork cost using colliding bodies optimization algorithm. *International Journal of Optimization in Civil Engineering*, 8(4), 657-674.
- Goh, C. J., Chew, E. P., & Fwa, T. F. (1988). Discrete and continuous models for computation of optimal vertical highway alignment. *Transportation Research Part B: Methodological*, 22(6), 399-409.
- Goktepe, A. B., & Lav, A. H. (2003). Method for balancing cut-fill and minimizing the amount of earthwork in the geometric design of highways. *Journal of Transportation Engineering*, 129(5), 564-571.
- Goktepe, A. B., & Lav, A. H. (2004). Method for optimizing earthwork considering soil properties in the geometric design of highways. *Journal of Surveying Engineering*, 130(4), 183-190.
- Goktepe, A. B., Lav, A. H., & Altun, S. (2005). Dynamic optimization algorithm for vertical alignment of highways. *Mathematical and Computational Applications*, 10(3), 341-350.
- Göktepe, A. B., Altun, S., & Ahmedzade, P. (2009). Optimization of vertical alignment of highways utilizing discrete dynamic programming and weighted ground line. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 33(2), 105-116.
- Jha, M. K., & Schonfeld, P. (2004). A highway alignment optimization model using geographic information systems. *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, 38(6), 455-481.
- Kim, E., Jha, M. K., & Son, B. (2003). A stepwise highway alignment optimization using genetic algorithms. In *Proceedings of the 82nd Annual TRB Meeting* (pp. 03-4158).
- Kim, E., Jha, M. K., & Son, B. (2005). Improving the computational efficiency of highway alignment optimization models through a stepwise genetic algorithms approach. *Transportation Research Part B: Methodological*, 39(4), 339-360.
- Kim, E., Jha, M. K., Schonfeld, P., & Kim, H. S. (2007). Highway alignment optimization incorporating bridges and tunnels. *Journal of Transportation Engineering*, 133(2), 71-81.
- Li, S., & Shi, L. H. (2016, December). The application of Excel in highway vertical curve. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Wireless Communication and Sensor Networks (WCSN 2016)* (pp. 598-602). Atlantis Press.
- Moreb, A. A. (1996). Linear programming model for finding optimal roadway grades that minimize earthwork cost. *European Journal of Operational Research*, 93(1), 148-154.
- Özkan, E. (2013). *Optimization of highway vertical alignment by direct search technique* [Master's thesis, Middle East Technical University].
- Sütaş, İ., & Güven, Ö. (1986). *Application and projecting in highway construction*. Istanbul: Technical Books Publishing House.

Ağrı yöresi geven ballarının kimyasal kalitesi: prolin miktarı ve şeker profili üzerine bir çalışma

Chemical quality of geven honey from Ağrı region: a study on proline content and sugar profile

Dilruba TABAY SÜMBÜL* 

Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı, 04100, Ağrı

• Geliş tarihi / Received: 22.11.2023

• Kabul tarihi / Accepted: 28.10.2024

Öz

Bu çalışma, Türkiye'nin Ağrı ilindeki bazı ilçelerde üretilen balların kalite parametrelerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla prolin, fruktoz+glukoz, fruktoz/glukoz ve sakkaroz miktarları üzerine bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Araştırmada, 30 farklı üreticiye ait bal örnekleri analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda prolin, fruktoz+glukoz, fruktoz/glukoz ve sakkaroz miktarlarının yörelerdeki sıcaklık ve yağış miktarı değişimi, bitki çeşitliliği, toprak özellikleri, kullanılan arı türleri, arıcılık yöntemleri ve çevresel etkenler gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak farklı olduğu gözlemlenmiştir. Ortalama değerlere göre, sakkaroz miktarının % 0.34 (0.0015-2.38), fruktoz+glukoz toplamı % 65.87 (59.66-81.90), fruktoz/glukoz oranının 1.32 (1.17-1.59) ve prolin miktarının 665.68 mg/kg (312-986) arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, incelenen bal örneklerinin şeker profilleri ve prolin miktarları açısından Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği (Tebliğ No: 2020/7)'nde belirtilen yasal limitlere uygun olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Ağrı, Bal, Fruktoz, Glukoz, Prolin, Sakkaroz

Abstract

This study was conducted to determine the quality parameters of honey produced in some districts of Ağrı province of Turkey. For this purpose, a study was carried out on proline, fructose+glucose, fructose/glucose and sucrose contents. In the study, honey samples from 30 different producers were analyzed. As a result of the analysis, it was observed that the amounts of proline, fructose+glucose, fructose/glucose and sucrose were different depending on various factors such as temperature and rainfall variations, plant diversity, soil characteristics, bee species used, beekeeping methods and environmental factors. According to the average values, sucrose content varied between 0.34% (0.001-2.38), fructose+glucose total 65.87% (59.66-81.90), fructose/glucose ratio 1.32 (1.17-1.59) and proline content 665.68 mg/kg (312-986). These results show that the examined honey samples comply with the legal limits specified in the Turkish Food Codex Honey regulation.

Keywords: Ağrı, Honey, Fructose, Glucose, Proline, Sucrose

* Dilruba TABAY SÜMBÜL; dilrubatabay99@gmail.com, dtabay@agri.edu.tr

1. Giriş

1.1. Introduction

Bal, arıların nektar veya tatlı salgılarını kullanarak ürettikleri, sindirim enzimleri aracılığıyla fruktoz, glukoz ve diğer şekerlerin parçalanması sonucu oluşan tatlı ve yoğun bir gıdadır (Diafat vd., 2017). Arılar, bu ham maddeleri kovanlarına taşıyarak petek gözlerinde depolarlar. Sıcaklık ve nemin etkisiyle bu depolanan malzeme, suyunun buharlaşması sonucu yoğun bir kıvama gelmektedir. Bal, yalnızca şeker iğeriği açısından değil, iğerdiği birçok besin öğesi açısından da besleyici gıdalar arasında yerini almaktadır. Balın iğeriğinde mineraller, vitaminler, amino asitler, antioksidanlar, enzimler ve diğer biyoaktif bileşikler yer almaktadır (Boussaid vd., 2018). Balın bileşimi; arıların yaşadığı bölgeye, beslendiği bitki türlerine, balın hasat zamanına ve mevsimsel faktörlere göre değişiklik göstermektedir. Bu farklılıklar, balın aroma, lezzet ve rengini etkilemektedir (Alvarez-Suarez vd., 2010; Saxena vd., 2010; Otero vd., 2020).

Bal, insanlar için temel bir besin kaynağı olması ve aynı zamanda tarihsel olarak büyük bir öneme sahip olması nedeniyle dikkate değer bir gıda maddesidir. İnsanlar binlerce yıldır arıcılık faaliyetleri yürüterek bal üretimine yönelmişler ve balın besleyici, tıbbi ve ritüel amaçlar için kullanımını keşfetmişlerdir (Gündoğdu vd., 2019). Balın keşfi, insanlık tarihinden önceki dönemlere kadar uzanır. Yapılan arkeolojik kazılarda, mağaralarda ve antik izlerde bal arılarına ait fosil kalıntılara rastlanmıştır (Barden vd., 2020).

Arıcılık sadece geçmişte değil günümüzde de önemi giderek artan bir sektördür. Bu kapsamda Türkiye zengin bitki örtüsü ve coğrafi yapısı sayesinde, bal üretiminde oldukça önemli bir konumda bulunmaktadır. Türkiye’de özellikle Doğu Anadolu Bölgesi son yıllarda arıcılık ürünleri ve bal üreticiliğinde önemli atılımlarda bulunmuştur. Bölgenin çetin coğrafi koşulları ve iklim yapısı farklı bir flora oluşmasına sebep olmaktadır. Arıcılık ürünleri ve bal üreticiliğinde Ağrı ilinin de içinde yer aldığı birçok şehir gerek yurt içi gerekse de yurt dışında göz ardı edilemeyecek bir pazar payına sahip olmuştur (SERKA, 2021).

Ağrı ili arazi yapısının engebeli olmasından kaynaklı farklı topografik özellikler sergilemektedir. Yükseklik farkından dolayı sahip olduğu zengin florası, bu floranın farklı zamanlarda çiçeklenmesi ve yörenin endemik bitkilerinin bolluğuyla arıcılık sezonu bu ilde uzun sürmektedir. Ayrıca zirai mücadelenin yoğun olmaması hem bal kalitesine hem de arı popülasyonunun korunmasına da ayrıcalık katmaktadır. Arıcılık faaliyetlerinin yoğun olarak yapıldığı alanlarda floranın büyük kısmını geven (*Astragalus*) bitkisi oluşturmaktadır (Kaya, 2008). Ağrı geven balında baskın olarak minimum %50 oranında geven polenleri, ikinci olarak minimum %3 oranında *Asteraceae* polenleri ile minimum %1 oranında *Rosaceae*, *Lamiaceae*, *Lauraceae* ve *Apiaceae* familyalarına ait polenler bulunmaktadır (SERKA, 2021.). Bu sebeple Ağrı’da üretilen bal ‘Geven Balı’ olarak bilinmektedir. Türk patent ve marka kurumu Ağrı geven balını 17.03.2022 tarihinde tescil etmiştir (Türk patent, 2022). Yörede kısa mesafede önemli yükseklik farklarının ortaya çıktığı vadi ve ovalık kesimler ile dağlık ve tepelik alanlar arasında sıcaklık değişiklikleri görülmektedir. Bu durum arıların beslenmesi için temel unsur olan bitkilerin vejetasyon devrelerinin farklılaşmasına yol ağarak, yörede ilkbahar ve yaz devresinde her zaman çiçekli kalabilen bitkilerin bulunmasına imkân tanımaktadır. Bunun sonucunda arıcılık faaliyetleri için elverişli olan Ağrı ili, özellikleri bakımından yörenin balının tat, aroma ve kalitesinin temelini oluşturmaktadır (Kaya, 2008).

Bal üreticiliğindeki tanınırlığın en önemli etkenleri arasında, balın kalite parametrelerinin ulusal ve uluslararası standartlara uygunluğu ve tüketicilerin beklentilerine verdiği yanıtlar yer almaktadır. Balın kalite parametrelerinin uygunluk ölçütleri, 1963’ten beri Türkiye’nin de üyeliğini sürdürdüğü Kodeks Alimentarius kuruluşunun standardında ve Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği’nde ifade edilmiştir (Codexalimentarius, 2001). Bal, iğeriğindeki fruktoz ve glukoz gibi karbonhidratların yanı sıra, az miktarda bulunmalarına rağmen enzimler, mineraller, aminoasitler, vitaminler, organik asitler, flavonoidler ve fenolik asitler gibi birçok biyoaktif bileşeni de barındırır. Balın kimyasal bileşiminde yer alan karbonhidratlar, sadece günlük enerji ihtiyacını karőılamakla kalmaz, aynı zamanda balın özelliklerini şekillendiren önemli faktörlerdendir. Viskozitesinden higroskopikliğine ve granülasyon sürecine kadar, balın fiziksel ve yapısal özelliklerini belirleyen bu faktörler, karbonhidratların doğru dengesine dayanmaktadır (Nakilcioğlu & Nurko, 2022). Balın kalite parametrelerinin ölçtlendirildiği ilgili standart ve tebliğde glukoz ve fruktoz toplamının en az 60g/100g; oranının (fruktoz/glukoz) ise 0.9–1.4 aralığında olması gerektiği açıklanmıştır (TS 3036, 2023 ve Codex alimentarius, 2001). Balın içinde en yoğun bulunan şekerler olan fruktoz ve glukozun miktarları ve birbirlerine oranları, balın kristalize olma sürecini belirlemede kritik bir faktördür (da Silva vd., 2016). İndirgen şekerlerden farklı olarak sakkaroz miktarı da balın olgunluğunun belirlenmesinde önemli bir

parametre olarak değerlendirilir. Sakkaroz analizi, bal üretimi sırasında ticari ve tüketici yanılma amaçlı yapılan muhtemel müdahalelerin tespitinde oldukça önemlidir. Belirli bal türleri hariç, çiçek balında sakkaroz miktarı en çok 5g/100g olarak (geven balı için bu limit en çok 4g/100g'dır) belirtilmiştir (TS 3036, 2023). Bu miktarı aşan sakkaroz seviyesi üretim sırasında bala şeker eklenmesinin bir göstergesi olabileceği gibi arıların şeker şurubu ile beslendikleri anlamına da gelmektedir. Bunların yanı sıra erken hasat sebebiyle sakkarozun tamamıyla glukoz ve fruktoza dönüşmemiş olması da yüksek sakkaroz miktarının sebepleri arasında yer almaktadır (Güzel & Bahçeci, 2020).

Öte yandan balda doğal olarak bulunan prolin amino asidinin analizi de balın kalitesini belirleyen önemli faktörlerden biridir. Baldaki prolinin kaynağı; arıların nektar, polen ve diğer bitki özleri gibi doğal kaynaklardan aldığı amino asitlerdir (Mutlu vd., 2017). Arılar, bu bitki özlerini toplayarak, kovanlarında depolar ve bu süreçte kendileri de prolin ekleyerek bal yapımında kullanırlar. Prolin, balın içerdiği diğer bileşenlerle birlikte, balın rengi, tadı ve kokusunu etkilemektedir. Bu nedenle prolin miktarı balın kalitesinin, saflığının ve olgunlaşmasının önemli bir göstergesi ve sahte balların tespitinde kullanılan en önemli özelliklerden birisidir (Hermosin vd., 2003). Dolayısıyla yüksek prolin içeriği balın kaliteli olduğunun göstergesi olarak kabul edilmektedir. Prolin içeriği balın kaynağına, coğrafik bölgeye, bitki örtüsüne ve balın üretildiği mevsime bağlı olarak değişmektedir (da Silva vd., 2016). Bazı çeşitleri hariç çiçek balında prolin miktarı en az 300 mg/kg olarak belirtilmiştir (TS 3036, 2023 ve TS 13357, 2008).

Dünya genelinde farklı coğrafi bölgelerde yapılan araştırmalar, balın doğal yapısını ve kalitesini belirleme konusunda daha etkili sonuçlar sağlamak amacıyla glukoz ve fruktozun toplamı, sakkaroz miktarı ve prolin içeriği gibi birçok özelliğin ele alınıp incelendiğini göstermektedir (Bayram vd., 2023). Türkiye’de Adana, Çanakkale, Diyarbakır, Elazığ, Erzincan ve Erzurum yörelerinde üretilen geven ballarına ait şeker profili ve prolin miktarlarını gösteren bazı araştırmalar mevcuttur (Tablo 2). Ancak Ağrı ili arıcılık yapısı ve faaliyetleriyle ilgili literatür çalışmaları araştırıldığında, yöreye ait balların analiz sonuçlarının ulusal ve uluslararası standartlara uygunluğuyla ilgili herhangi bir veri bulunmamaktadır. Bu sebeple, coğrafi işaret almış Ağrı yöresine ait unifloral (yüksek oranlı tek bitki kaynaklı) geven ballarının bazı kimyasal parametreleri incelenerek standartlara uygunluğu aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen verilerin, Ağrı ilinde arıcılık sektörünün gelişerek bölge ekonomisini kalkındıracağı ve yanı sıra üretilen balın kalitesini artırmaya yönelik yeni stratejiler geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve metot

2.1. Material and method

Çalışmada Ağrı ili Arı Yetiştiricileri Birliği (AYBİR)’ne üye üreticilerden temin edilen 30 farklı yöreye ait bal örneği kullanılmıştır. 2022 yılı üretimi olan bal örnekleri analiz süresine kadar oda sıcaklığında, karanlık ve ağzı kapalı cam şişelerde muhafaza edilmiştir. Metanol ve asetonitril analitik saflıkta olup Carlo Erba markasından, şeker standartları ve prolin ise Sigma’dan temin edilmiştir. Analizlerin doğruluğunu test etmek için kullanılan yöntemlerin doğrulama sürecinde, standart maddeler kullanılmıştır. Prolin ve şeker analizi için standartlar belirli konsantrasyonlarda bal örneklerine eklenmiştir. Her bir analizden önce, bu standartlar çalışılan örnekler ile aynı analiz koşullarında teste tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar, bilinen standart değerlerle karşılaştırılarak yöntemlerin güvenilirliği doğrulanmıştır.

2.1. Analizler

2.1.1. Analysis

2.1.1.1. Şeker Analizi

2.1.1.1. Sugar analysis

Bal numunelerinin şeker profili analizi için Türk standardı TS 3036’da belirtilen metot ve HPLC yöntemi kullanıldı. HPLC sistemi Shimadzu (Japan) marka pompa (LC- 20AT), oto örnekleyici (SIL-20A HT), RID dedektör (RID-10A), kolon fırını (CTO-10AS VP) ve veri analizörü [LC Solution Software (Shimadzu Tech.)] bölümlerinden oluşturuldu. Analiz koşulları; mobil faz asetonitril:su (70:30 v/v), akış hızı 1mL/dk, kolon sıcaklığı 30 °C ve enjeksiyon hacmi 20mL olarak belirlendi. Analiz için öncelikle beş çeşitten oluşan (fruktoz, glukoz, sakkaroz, turanoz, maltoz) ve belirli konsantrasyonlarda (2.00-1.50-0.50-0.30-0.30 g/100mL) eklenen şeker standardı hazırlandı. Daha sonra yaklaşık 5 gram bal numunesi (0.1 g hassasiyetle) tartıldı ve yaklaşık 40 mL saf su ile karıştırıldı. Daha sonra bu karışım, önceden 25mL metanol eklenmiş 100 mL’lik ölçülü balona

aktarıldı. Son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan standart ve numuneler 0.45 µm filtreden geçirilerek 2mL'lik viallere alındı. Şeker profili analizi için önceden şartlandırılan HPLC sistemine enjeksiyon için başlatma gerçekleştirildi. Öncelikle hazırlanan şeker standardı için kalibrasyon grafiği çizildi. Daha sonra bal numunelerine ait kromatografik ayırmadaki konsantrasyon ve alıkonma süreleri, hazırlanan kalibrasyon grafiği üzerinden belirlendi (TS 13359, 2008).

2.1.2. Prolin Analizi

2.1.2. Proline Analysis

Prolin miktarı analizi, Türk standardı TS 13357'de belirtilen ve prolinin, ninhidrin ile birleştikten sonra oluşturduğu renkli kompleksin spektrofotometrik ölçümüne dayanan yöntemle yapıldı. Analizde kullanılan reaktiflerden ninhidrin çözeltisi (1.5g/50mL etilen glikol monometil eter içinde), prolin stok çözeltisi (40mg/ 50mL'lik saf su içerisinde), prolin standart çözeltisi (prolin stok çözeltiden 1mL alınıp hacmi saf su ile 25mL'ye tamamlandı) ve 2-propanol (%50 v/v saf su ile karıştırıldı) hazırlandı. Daha sonra 5 g bal (0.1g hassasiyetle) tartılıp, 50 mL deiyonize su ile karıştırılarak 100mL'lik ölçülü balona aktarılıp hacmi saf su ile tamamlandı. Ölçümün ilk serisi için öncelikle 5 adet kapaklı propilen tüplerin ilkinde 0.5 mL numune çözeltisi, diğerine 0.5 mL saf su ve geriye kalan üç analiz tüpünün her birine 0.5'er mL standart prolin çözeltisi ilave edildi. Ardından 1 mL ninhidrin çözeltisi ile 1 mL formik asit her analiz tüpüne ilave edildi. Analiz tüplerinin ağzı sızdırmaz bir şekilde kapatılarak iyice çalkalandıktan sonra 15 dk kaynar suda bekletildi. Daha sonra analiz tüpleri 10 dk süre ile 70°C' deki su banyosuna alınarak her birine 5 mL 2-propanolden eklenerek ağızları hemen kapatıldı. 10 dakika sürenin sonunda tüpler su banyosundan alınarak rengin tam oluşması için oda sıcaklığında 45 dakika soğutuldu. Bu süre sonunda numune ve standart çözeltilerin en yüksek absorbans değerleri 510 nm'de spektrofotometre ile ölçüldü. Absorbansın zamanla değişmesi nedeniyle prolin standart çözeltisinin ortalama değeri, üç paralel analiz ile tayin edildi. Sonuçlar denklem (1) yardımı ile mg/kg olarak hesaplandı (TS 13357, 2008).

$$W_p = \left(\frac{E_p}{E_s}\right) \cdot m_1 \cdot \left(\frac{80}{m_2}\right) \quad (1)$$

E_p = Numune çözeltisinin absorbansı

E_s = Prolin standart çözeltisinin ortalama absorbans değeri

m_1 = Prolin stok çözeltisinin başlangıç numune çözeltisi, mg ($m_1 = 40$ mg)

80 = 1 g balın seyreltme faktörü

m_2 = Balın başlangıç numune kütlesi, g ($m_2 = 5$ g)

2.1.3. İstatistiksel Analizi

2.1.3. Statistical Analysis

Çalışmada sunulan veriler, her bir numuneden üç tekrar yapıldıktan sonra elde edilen değerlerin ortalamasıdır. Sonuçların karşılaştırılmasında, SPSS 26.0 paket programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi (ANOVA) yapıldı. İstatistiksel anlamlar, 0.05 hata seviyesinde ($P < 0.05$) Duncan'ın Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılarak belirlendi.

3. Bulgular ve tartışma

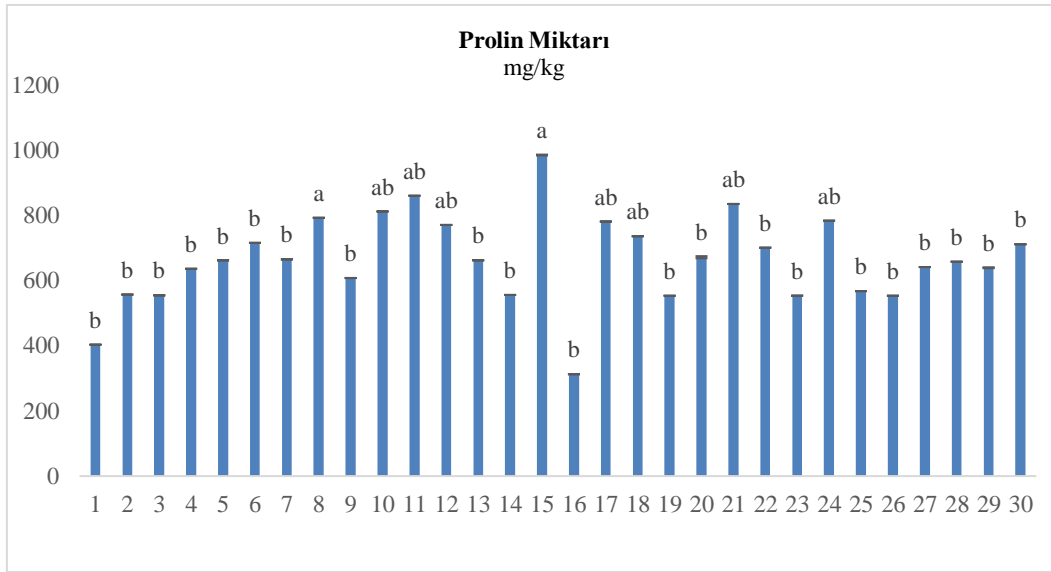
3. Results and discussion

Ağrı ilinin farklı yörelerine ait balların fruktoz, glukoz, sakkaroz içerikleri, fruktoz+glukoz miktarı (F+G), fruktoz/glukoz (F/G) oranı ve prolin miktarlarına ait elde edilen sonuçlar şu şekildedir. Bal numunelerindeki fruktoz miktarı 33.09-46.86 (ort. %37.56) ve glukoz miktarı 27.33-35.05 (ort. %28.34) aralığında değişmektedir (Tablo 1). Yasal düzenlemelerde belirtilen husus, bu şekerlerin ayrı ayrı değil, toplamda ve oranlar üzerinden değerlendirilmesi gerektiği yönündedir (TS 3036, 2023). Bu kapsamda Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne göre fruktoz ve glukoz miktarı toplamı çiçek ballarında en az %60, F/G oranı ise 0.9-1.4 (bazı ballar hariç tutulmuştur) arasında olması gerekmektedir. Tebliğde belirtilen limit değerlere göre, bal numunelerinde fruktoz+glukoz miktarı sınırlar içinde bulunmaktadır (Tablo 1). Ancak, F/G oranının üç numunede sınırı aştığı gözlenmiştir. (Tablo 1). F/G oranı ve fruktoz+glukoz miktarı bazı numuneler hariç istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık ortaya koymamaktadır (Şekil 2-3). Numunelerin sakkaroz içeriğinin %5'lik maksimum değer göz önüne alındığında tüm örnekler için bu sınırın oldukça altında olduğu

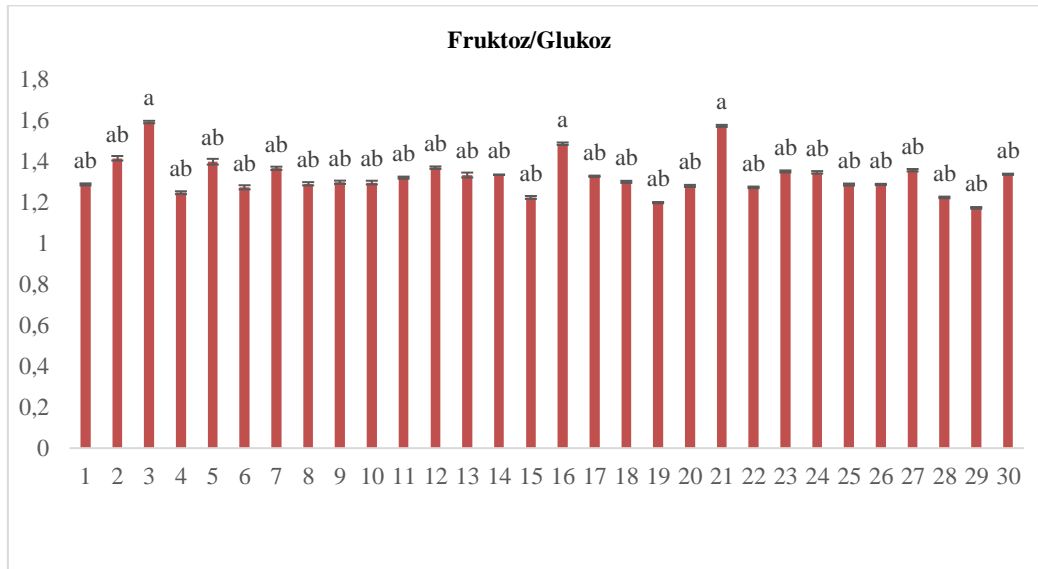
belirlenmiştir (ortalama %0.33). İstatistiksel anlamda ise elde edilen veriler, numuneler arasında sakkaroz içeriği bakımından belirgin farklılık göstermektedir (şekil 4). İcelere ait bal numunelerindeki şeker içeriklerinin farklı olmasının ana sebepleri arasında arı ırkı seçimi, arı kolonilerinin beslenmesi ve yönetimi, kovanların konumu, yerleşim planı ve bal hasadı zamanlaması yer almaktadır (Uludağ arcılık dergisi, 2008).

Sadece bir numune hariç diğer örneklerin prolin miktarı, tebliğde belirtilen minimum 300 mg/kg'lık değerin üzerinde olup yörelere göre farklılık göstermektedir (Tablo 1). Numunelerin 2/3'si tebliğdeki limitin 2 katından daha fazla prolin içermesiyle ülkemizde üretilen geven ballarının ortalama miktarından (755±130 mg/kg) oldukça fazladır. (Can vd., 2015). Bu durum, Ağrı geven balının saflığını ve doğallığını göstermektedir. Çünkü sahte ballarda prolin miktarı seviyesi önemli lde azalır (Cotte vd., 2004).

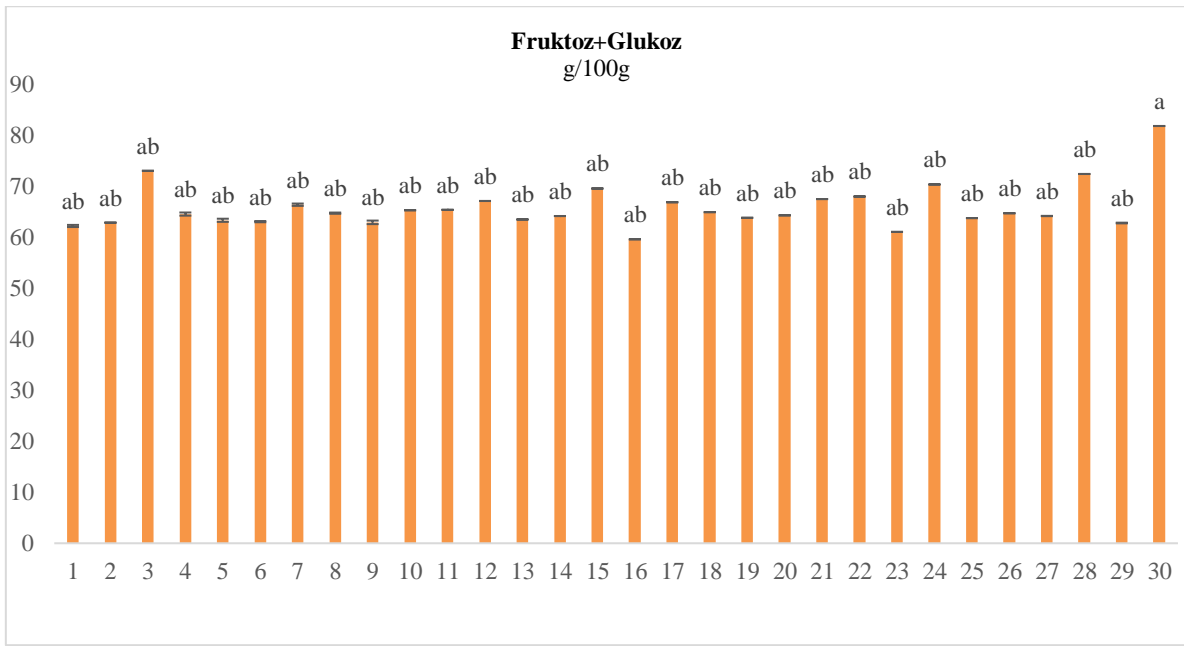
Çoğu yörede numuneler arasındaki farkın az olması sebebiyle istatistiksel olarak belirgin farklılık görülmemektedir (şekil 1). Prolin miktarındaki farklılık, özellikle toprak bileşimi ve çevresel faktörlerden kaynaklanmaktadır (Doğru, 2019). Toprak zellikleri, bitkilerin büyüme koşullarını etkileyerek nektarın prolin içeriğini belirlerken; endüstriyel kirlilik, tarım ilaçları ve diğer çevresel etkenler ise bitkilerin biyokimyasal yapısını etkileyerek prolin miktarında değişikliklere sebep olmaktadır (Hermosin vd., 2003).



şekil 1. Bal rneklerinin prolin miktarı içeriği (P<0.05)
Figure 1. Proline content of honey samples (P<0.05)

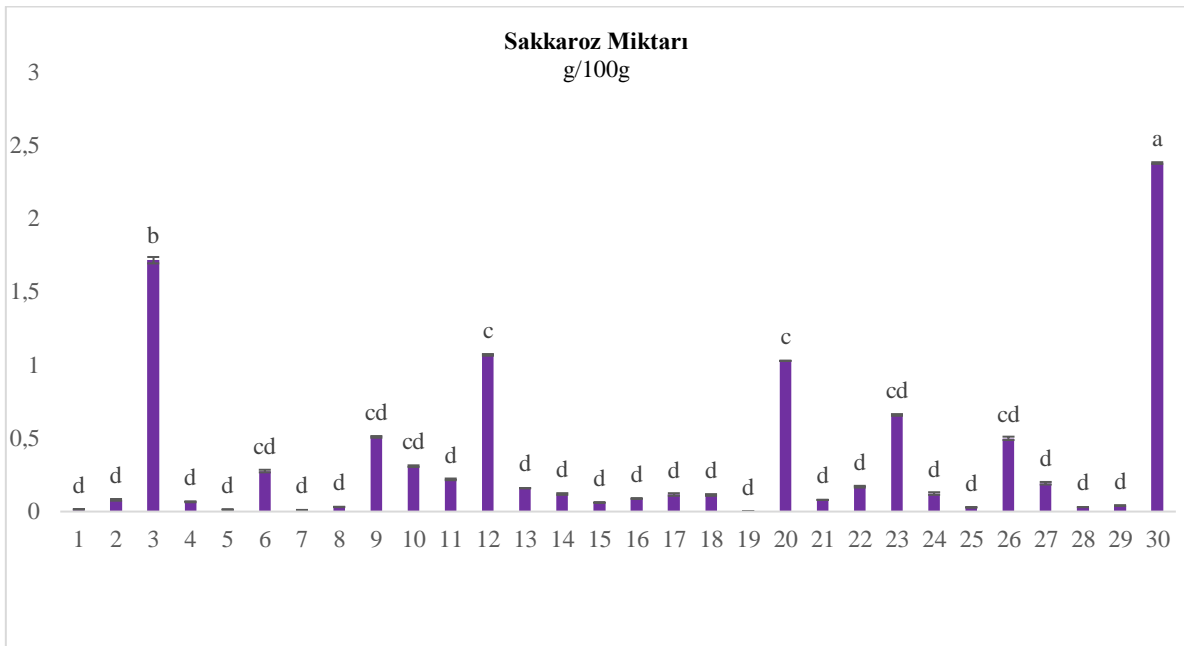


şekil 2. Bal rneklerinin fruktoz/glukoz içeriği oranı (P<0.05)
Figure 2. Fructose/glucose content ratio of honey samples (P<0.05)



Şekil 3. Bal rneklerinin fruktoz+glukoz miktarı içeriği ($P<0.05$)

Figure 3. Fructose+glucose content of honey samples ($P<0.05$)



Şekil 4. Bal rneklerinin sakkaroz miktarı içeriği ($P<0.05$)

Figure 4. Sucrose content of honey samples ($P<0.05$)

Bu alandaki önceki araştırmalarda balın içerik kalitesinin birçok faktörden etkilendiğini açıklamaktadır. Bunlar arasında balın kaynağı ve florası, iklim ve coğrafi konum, balın olgunlaşma süreci, arıcılık uygulamaları, zirai kimyasallar ve kirliliğin yanı sıra balın olgunlaştırılması ve saklanması en önemlileri arasında görülmektedir (Pavlova vd., 2018). Bu faktörler göz önüne alındığında baldaki şeker içeriği de oldukça farklılık göstermektedir. Balın şeker profilindeki fruktoz içeriği, bal arıları tarafından iek nektarından toplanan ve sindirilerek arıların bal peteğinde depoladığı karbonhidratlardan kaynaklanmaktadır (Guerzou, 2021). Nektar doğal olarak yüksek oranda sakkaroz içermektedir. Arılar tarafından salgılanan invertazlar aracılığıyla sakkaroz parçalanarak fruktoz ve glikoza dönüştürülmektedir (Mutlu, 2016). Fruktoz miktarı balda miktar olarak en fazla bulunan şeker çeşididir (Bengü, 2022). Fruktozun yüksek olması, balın daha tatlı ve lezzetli olmasına katkı sağlamaktadır. Ancak, balın içindeki fruktoz oranı diğer bileşenlerle dengeli olmalıdır. Aşırı miktarda fruktoz, balın kristalizasyon sürecinin hızlanmasına sebep olmaktadır (MAYBİR, 2024). Balın

olgunlaşma sürecindeki doğal bir süreç olan sakkarozun glukoz ve fruktoza dönüştürülmesi sonucunda bu iki şekerin miktarı artış göstermektedir. Ancak glukoz miktarının balda aşırı yüksek olması, balda şeker oranının dengesiz olduğunu ve kalitesinin düşük olabileceğini göstermektedir. Öte yandan balın içindeki sakkaroz miktarının yüksek olması ise, balın kalitesinin düşük olduğuna işaret etmektedir. Sakkaroz, balın doğal yapısında bulunmamakta ve genellikle katkı maddesi olarak eklenmektedir. Yüksek sakkaroz miktarları, balın sulandırılmış, şekerle takviye edilmiş veya balın arıların şekerli besinler tükettiği bir bölgede üretildiği anlamına gelmektedir (Kukurova vd., 2008). Sağlıklı ve kaliteli bir bal çok düşük miktarda sakkaroz içermelidir (en çok 5g/100g) (TS 3036, 2023).

Tablo 1. Bal örneklerinin şeker ve prolin içerikleri
Table 1. Sugar and prolin contents of honey samples

Balın Yöresi	Fruktoz g/100g	Glukoz g/100g	Sakkaroz g/100g	Fruktoz+Guoz (F+G) g/100g	Fruktoz/Guoz (F/G)	Prolin mg/kg
Doğubeyazıt/Çiftlik köyü	39.88±0.01	32.59±0.01	0.03±0.0003	72.49±0.01	1.22±0.01	658.97±0.03
Doğubeyazıt/Güllüce köyü	46.85±0.01	34.62±0.39	2.38±0.006	81.91±0.01	1.34±0.01	712.35±0.32
Eleşkirt/Güneykaya köyü	38.21±0.01	28.78±0.03	0.12±0.008	66.94±0.01	1.33±0.01	782.34±0.33
Eleşkirt/merkez	36.91±0.01	28.47±0.01	0.31±0.006	65.37±0.01	1.3±0.01	813.28±0.36
Hamur/Hamur deresi	35.42±0.01	27.83±0.02	0.28±0.008	63.13±0.12	1.27±0.01	716.96±0.05
Hamur/KaraseyitAli köyü	38.80±0.01	28.34±0.02	1.07±0.006	67.19±0.01	1.37±0.01	772.00±0.02
Hamur/Soğanlitepeköyü	35.11±0.01	25.94±0.02	0.66±0.006	61.12±0.01	1.35±0.01	554.56±0.29
Merkez/Ağılbaşı köyü	36.05±0.03	28.91±0.01	0.06±0.003	64.62±0.31	1.25±0.01	637.27±0.37
Merkez/Çamurlu köyü	36.86±0.01	26.02±0.02	0.08±0.006	62.94±0.02	1.40±0.01	557.90±0.05
Merkez/Çukuralan köyü	36.32±0.01	27.27±0.02	0.16±0.0003	63.56±0.01	1.33±0.01	663±0.006
Merkez/Çukurçayı köyü	38.28±0.01	31.29±0.02	0.06±0.0008	69.64±0.03	1.22±0.01	986.66±1.45
Merkez/Gümüsyazı Köyü	35.19±0.01	27.32±0.01	0.02±0.0006	62.28±0.21	1.29±0.01	404.00±0.05
Merkez /Hacisefer köyü	38.15±0.01	30.03±0.04	0.17±0.006	68.07±0.03	1.27±0.01	702.01±0.01
Merkez /Kalender köyü	34.84±0.02	29.04±0.05	0.001±0.0006	63.89±0.01	1.20±0.01	554.33±0.33
Merkez/Kavacık köyü	36.14±0.01	28.19±0.02	1.03±0.0003	64.37±0.01	1.28±0.01	672.67±3.34
Merkez/Kovancık köyü	40.40±0.01	30.07±0.03	0.12±0.008	70.44±0.01	1.35±0.01	784.97±0.04
Merkez /Pamuktaş köyü	37.23±0.01	28.22±0.02	0.22±0.006	65.46±0.02	1.32±0.01	861.66±0.33
Merkez /Sarıtaş köyü	36.72±0.01	28.27±0.02	0.12±0.006	64.99±0.01	1.3±0.01	736.96±0.06
Merkez/Sofyan köyü	36.44±0.01	28.36±0.02	0.5±0.01	64.78±0.01	1.29±0.01	554.37±0.31
Merkez/Tezeren köyü	35.92±0.01	27.86±0.03	0.03±0.0008	63.83±0.02	1.29±0.01	568.34±0.32
Merkez/Yayla Köyü	36.43±0.02	28.22±0.01	0.03±0.001	64.8±0.12	1.29±0.01	793.96±0.04
Merkez /Yazıcı köyü	35.66±0.01	24.01±0.01	0.08±0.001	59.67±0.01	1.49±0.01	312.97±0.05
Merkez/Yukarıpamuktaş köyü	36.71±0.01	27.57±0.03	0.12±0.006	64.23±0.01	1.33±0.01	556.88±0.06
Patnos/Doğansu köyü	41.3±0.02	26.27±0.01	0.08±0.0006	67.56±0.01	1.57±0.01	836.34±0.32
Taşlıçay/Aşağıesen köyü	35.78±0.01	27.59±0.02	0.51±0.006	62.99±0.35	1.3±0.01	608.73±0.37
Taşlıçay Balççek köyü	33.92±0.01	28.82±0.05	0.04±0.0006	62.86±0.07	1.17±0.01	640.33±1.45
Tutak/Esmer köyü	36.95±0.01	27.28±0.02	0.19±0.008	64.24±0.03	1.36±0.01	642.43±0.29
Tutak/merkez	38.51±0.01	28.22±0.02	0.01±0.0007	66.46±0.23	1.37±0.01	665.9±0.08
Tutak/Soğukpınar Köyü	44.88±0.02	28.20±0.02	1.72±0.02	73.11±0.02	1.59±0.01	555.37±0.31
En düşük (min.)	33.92	24.01	0.001	59.66	1.17	312.97
En yüksek (max.)	46.85	34.62	2.38	81.90	1.59	986.66
Ortalama (mean)	35.57	28.34	0.34	65.87	1.32	665.68

Balın kalitesini belirlemede önemli bir diğer parametre ise prolin miktarı analizidir. Baldaki prolinin kaynağı; arıların nektar, polen ve diğer bitki zleri gibi doğal kaynaklardan aldığı amino asitlerdir (Toy & Şahinler, 2022). Ayrıca prolin, arı tarafından nektarın bala dönüşmesi sırasında bala katılan tek aminoasittir (Hermosin vd., 2003). Prolin balda doğal olarak bulunmakta ve balın renk, aroma ve tadını etkileyen birçok bileşen ile çalışmaktadır. Bu sebeple kaliteli bir balın doğal olarak yüksek miktarda prolin içermesi beklenmektedir (Nikhat vd., 2022). Çalışmada analizi yapılan 30 bal numunesinin prolin miktarlarının 313-987 mg/kg (ort. 668 mg/kg) arasında olduğu gözlenmiştir. Bu verilerin Türk gıda kodeksi bal tebliğinde belirtilen limit değerine (en az 300 mg/kg) uygun olduğu görülmektedir. Balın içeriğindeki prolin miktarını önemli kılan etken diğer amino asitlerden daha yüksek miktarda olduğu için değil, balda doğal olarak bulunmasından ve diğer bileşenlerle etkileşerek balın tat, koku ve kıvamını belirlemesinden dolaydır. Prolin içeriği balın kaynağına, floraya ve balın retildeği mevsime göre değişkenlik göstermektedir (Manzaranes vd., 2014).

Araştırma sonucunda elde edilen bulgulara göre Ağrı ilinin farklı yörelerinde üretilen geven ballarının genel olarak bal tebliğine ve Türk patent ve marka kurumunun belirlediği limitlere uygun olduğu ancak dört adet rneğin F/G oranı açısından ilgili mevzuatlara uymadığı gözlenmiştir. Bu durum, üretim sürecinde bazı problemleri veya değişiklikleri işaret etmektedir. Bazı bitki türleri nektarı yüksek fruktoz içermektedir. Arıların belli bir bitki türünden ağırlıklı olarak nektar toplaması bu oranın fazla çıkmasına sebep olmaktadır. Ayrıca bölgesel ve mevsimsel değişiklikler, arıların balı ne zaman ve nasıl hasat ettiğinin yanı sıra balın olgunlaşma ve işlenme süreci, arı kolonilerine yanlış şekerler verilmesi de bu oranı etkilemektedir (Finola vd., 2007).

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Özellikle Doğu Anadolu bölgesinin florasında geniş bir alana sahip olan geven bitkisi ve balı üzerine yapılan araştırmalar incelendiğinde, farklı yörelerde arıların beslenmesi için geven bitkisinin içerdiği glikoz oranı ve kokusunun etkisinin önemi, ihracat oranı (Akdeniz vd., 2022), polen analizi (Bakoğlu vd., 2014), flavonoid miktarı, fenolik içerikleri (Küçükaydın vd., 2023), polifenol değeri ve HMF miktarı (Kara vd., 2020), nektar potansiyeli (Demir, 2014), ve mineral içeriğini (Kaygusuz vd., 2016), şeker profiline ait bazı parametreler (Türk & Şen, 2021), (Can vd., 2015), (Yıldız vd., 2022), (etinkaya & Oğuzkan, 2024), prolin miktarı (Kara vd., 2020), (Can vd., 2015), (etinkaya & Oğuzkan, 2024) ve enzim inhibisyonuna (Gl & Pehlivan, 2018), (Küçükaydın vd., 2023) ait bulgular yer almaktadır. şimdiye kadar yapılan çalışmalardan Türkiye'deki bazı illerde üretimi yapılan geven ballarına ait prolin miktarı ve şeker profillerine ait veriler tablo 2'de belirtilmiştir.

Tablo 2. Türkiye'deki bazı illere ait geven ballarının prolin miktarı ve şeker profili

Table 2. Proline content and sugar profile of *Astragalus* honey from some provinces in Turkey

Balın Yöresi	Fruktoz g/100g	Glukoz g/100g	Sakkaroz g/100g	Fruktoz+Guoz (F+G) g/100g	Fruktoz/Guoz (F/G)	Prolin mg/kg
Adana (Türk & Şen, 2021)	-	-	0.82	67.42	1.19	-
anakkale, Elazığ ve Diyarbakır (Can vd., 2015)	32.62	25.34	1.61	57.96	1.28	755
Erzincan (Kara vd., 2020)	-	-	-	-	-	640.54
Erzurum (etinkaya & Oğuzkan, 2024)	-	-	-	68.64	1.53	584.6

Geven balının analizi ile ilgili çalışmaların Türkiye genelinde altı ilden toplanan örneklerle sınırlı olduğu görülmektedir (Tablo 2). Çalışmalarda bal örnekleri aynı olmasına rağmen sonuçlar farklılık göstermektedir. Illere göre şeker profili ve prolin miktarındaki farklılık yöredeki geven bitkisinin bölgesel kökenine bağlıdır (Andrade vd., 1997, Mendes vd., 1998, Can vd., 2015). Mevcut alışma Ağrı ilinin farklı yörelerine ait geven ballarının genel olarak prolin, fruktoz ve glukoz içeriklerinin diğer illere kıyasla daha fazla; sakkaroz değerinin

ise daha az olduğunu göstermektedir (Tablo 1). Bu veriler diğer illerle kıyaslandığında Ağrı yöresinde üretimi yapılan geven balının daha kaliteli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu ise yörede üretilen balın tercih edilebilirliğini artırmaktadır.

Ağrı ilinin arıcılık faaliyetlerine elverişli koşullara sahip olduğunu ve bilimsel literatürde ilk kez yörede üretilen geven balının kalite standartlarına uygunluğunu konu alan mevcut çalışma, yöre halkının genç nüfusunun bu alana yönelmesinin teşvikini amaçlamaktadır. Böylelikle yöredeki yetiştiricilerin arıcılık faaliyetleri ve bal üreticiliğinde hem iç hem de dış pazarda tanınırlığının sağlanması ve bu alandaki bilimsel çalışmalara temel oluşturması hedeflenmektedir.

Teşekkür

Acknowledgement

Deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı yönetimi ve çalışma arkadaşlarımla yanı sıra bal numunelerinin temininin yapıldığı Ağrı arıcılar birliğine teşekkürlerimi sunarım.

Yazar katkısı

Author contribution

Makale ilgili yazar tarafından yazılmıştır.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Yazar, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Kaynaklar

References

- Akdeniz, G., & Kantar, A. (2022). Analysis of honey export potential and competitiveness of Türkiye. *Bee Studies*, 14(2), 55-61.
- Alvarez-Suarez, J. M., Tulipani, S., Romandini, S., Bertoli, E., & Battino, M. (2010). Contribution of honey in nutrition and human health: a review. *Mediterranean journal of Nutrition and Metabolism*, 3, 15-23.
- Andrade, P., Ferreres, F., & Amaral, M. T. (1997). Analysis of honey phenolic acids by HPLC, its application to honey botanical characterization. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 20(14), 2281-2288.
- Bakoğlu, A., Kutlu, M., & Bengü, A. (2014). Bingöl ilinde arıların yoğun olarak konakladıkları alanlarda üretilen ballarda bulunan polenlerin tespiti. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 1(3), 348-353.
- Barden, B., & Engel, M. S. (2020). Fossil social insects. *Encyclopedia of Social Insects*, 1-21. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90306-4_45-1
- Bayıl-Oguzkan, S., & Çetinkaya, T. (2024). Physicochemical Characteristics of Astragalus Honey Obtained from Erzurum Province. *The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering, Mathematics*, 28, 185-190.
- Bayram, N. E., Kutlu, N., & Gerçek, Y. C. (2023). Utilization of response surface methodology in optimization of proline extraction from *Castanea sativa* honey. *Chemistry, Biodiversity*, 20, 2-8. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202201092>
- Bengü, A. Ş. (2022). Balın kimyası, özellikleri ve sağlığımız. *Bingöl Üniversitesi Sağlık Dergisi*, 2(2), 93-98.

- Boussaid, A.; Chouaibi, M.; Rezig, L.; Hellal, R.; Donsi, F.; Ferrari, G.; & Hamdi, S. (2018). Physicochemical and bioactive properties of six honey samples from various floral origins from Tunisia. *Arabian Journal of Chemistry*, *11*, 265–274.
- Can, Z., Yildiz, O., Sahin, H., Akyuz Turumtay, E., Silici, S., & Kolayli, S. (2015). An investigation of Turkish honeys: Their physico-chemical properties, antioxidant capacities and phenolic profiles. *Food Chemistry*, *180*, 133–141.
- Codex Alimentarius. (2001). Codex Standards in the WHO South-East Asia Region. World Health Organization, 58p., Rome-Italy.
- Cotte, J. F., Casabianca, H., Giroud, B., Albert, M., Lheritier, J., & Grenier-Loustalot, M.F. (2004). Characterization of honey amino acid profiles using high-pressure liquid chromatography to control authenticity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *378*, 1342–1350. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2430>.
- Çetin, C. (2008). Türk düğün gelenekleri ve kutsal evlilik ritüeli. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, *48*(2), 111-126.
- da Silva, P. M., Gauche, C., Gonzaga, L. V., Costa, A. C. O., & Fett, R. (2016). Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, *196*, 309-323
- Demir, M. (2014). Kars İlinin Arıcılık Potansiyeli ve Değerlendirme Durumu. *Doğu Coğrafya Dergisi*, *32*, 209-229.
- Doğru, A. (2019). Bitkilerde düşük sıcaklık stresi ve soğuğa uyum. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *2*(1), 45-52.
- Diafat, A. E. O., Benouadah, A., Bahloul, A., Meribai, A., Mekhalfi, H., Bouaziz, F., Techache, D., Laabachi, H., & Arrar, L. (2017). Physicochemical properties and pollen analyzes of some Algerian honeys. *International Food Research Journal*, *24*(4), 1453-1459
- Finola, M. S., Lasagno, M. C., & Marioli, J. M. (2007). Microbiological and chemical characterization of honeys from central Argentina. *Food Chemistry*, *100*(4), 1649-1653. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.024>
- Guerzou, M., Aouissi, H. A., Guerzou, A., Burlakovs, J., Doumandji, S., & Krauklis, A. E. (2021). From the beehives: identification and comparison of physicochemical properties of algerian honey. *Resources*, *10*(94), 1-11. <https://doi.org/10.3390/resources10100094>
- Gül, A., & Pehlivan, T. (2018). Antioxidant activities of some monofloral honey types produced across Turkey. *Saudi Journal of Biological Sciences*, *25*(6), 1056-1065.
- Gündoğdu, E., Çakmakçı, S., & Şat, İ.G. (2019). Overview of honey: its composition, nutritional and functional properties. *Journal of Food Science and Engineering*, 10-14. <http://doi.org/10.17265/2159-5828/2019.01.003>
- Güzel, N., & Bahçeci, K. S. (2020). Çorum yöresi ballarının bazı kimyasal kalite parametrelerinin değerlendirilmesi. *The Journal Of Food*, *2*(45), 230-241.
- Hermosin, I., Chicon, R.M., & Cabezudo, M.D., (2003). Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, *83*, 263-268.
- International Food Standart. (2022). *World Health Organization: Food and agriculture organization of the united nations (CXS 346-2021)*. <https://www.codexalimentarius.org>
- İbrahim, M. A., Shah, A. S. M., & Mohd, R. A. (2017). Concept of shifa' in al-quran: islamic medicine approach in healing physical disorder. *International Journal of Islamic Studies* *2*(6), 23-30.
- Kara, Y., Şahin, H., & Kolaylı, S. (2020). GEOGRAPHICAL fingerprint of *Astragalus* (*Astragalus microcephalus* willd.) honey supplied from Erzincan region of Turkey. *Ulu Arıcılık Dergisi*, *20*(2), 123-131.
- Kaygusuz, H., Tezcan, F., Erim, F.B., Yildiz, O., Sahin, H., Can, Z., & Kolayli, S. (2016). Characterization of Anatolian honeys based on minerals, bioactive components and principal component analysis, *Food Science and Technology*, *68*, 273-279.
- Kaya, F. (2008). Ağrı ilinde arıcılık yapısı ve değerlendirme durumu. *Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*. *12*(2). 35-55. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ataunisobil/issue/2822/38061>

- Kukurova, K., Karovicova, J., Kohajdova, Z., & Bilikova, K. (2008). Authentication of honey by multivariate analysis of its physico-chemical parameters. *Journal of Food and Nutrition Research*, 47(4), 170-180.
- Küçükaydın, S., Tel-ayan, G., ayan, F., Taş-Küçükaydın, M., Eroğlu, B., D, M., & Öztürk, M. (2023). Characterization of Turkish *Astragalus* honeys according to their phenolic profiles and biological activities with a chemometric approach., *Food Bioscience*, <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102507>.
- Manzanares, A. B., Garcıa, Z. H., Galdon, B. R., Rodrıguez, E. R., & Romero, C. D. (2014). Physicochemical characteristics of minor monofloral honeys from Tenerife, Spain. *LWT – Food Science and Technology*, 55(2), 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.02>
- MAYBİR (2024.). <https://www.maybir.org.tr/bal>
- Mendes, E., Proença, E. B., Ferreira, I. M. P. L. V. O., & Ferreira, M. A. (1998). Quality evaluation of Portuguese honey. *Carbohydrate Polymers*, 37(3), 219-223
- Mutlu, C. (2016). Balın biyoaktif bileşenlerinin korunarak kurutulması ve üretilen bal tozlarından soğuk içecek karışımı hazırlama imkanlarının araştırılması. *Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, <http://acikerisim.akdeniz.edu.tr/xmlui/handle/123456789/2842>
- Mutlu, C., Erbaş, M., & Tontul, S. A. (2017). Bal ve diğer arı ürünlerinin bazı özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Akademik Gıda*, 15(1), 75-83. <https://doi.org/10.24323>
- Nakilcioğlu, E., & Nurko, E. (2022). Kovandaki gizli mucize: arı poleni ve arı ekmeği ile gıdaların zenginleştirilmesi. *The Journal Of Food*, 47(4), 604-615
- Nikhat, S., & Fazil, M. (2022). History, phytochemistry, experimental pharmacology and clinical uses of honey: a comprehensive review with special reference to unani medicine. *Journal of Ethnopharmacology*, 282, 114614
- Otero, M. C. B., & Bernolo, L. (2020). Honey as functional food and prospects in natural honey production. *Functional Foods and Nutraceuticals* (pp. 197-210). https://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-42319-3_11
- Pavlova, T., Stamatovska, V., Dimov, I., Nakov, G. (2018). Quality characteristics of honey: a review. Vol. 57, book 10.2, 31-37
- Saxena, S., Gautam, S., & Sharma, A. (2010). Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys. *Food Chemistry*, 118(2), 391-397. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.001>
- SERKA-Serhat kalkınma ajansı (2021, Ağustos). <https://www.serka.gov.tr/assets/upload/dosyalar/agri-bal-raporu.pdf>
- Toy, N. ., & şahinler, N. (2022). nemli bir arı ürünü olan balın kalite parametreleri. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, <https://doi.org/10.24925/turjaf.v10isp1.2841-2847.5859>
- Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği. (2020). Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığından: Türk gıda kodeksi bal tebliği (Tebliğ no: 2020/7). <https://mevzuattakip.com.tr/mevzuat/turk-gida-kodeksi-bal-tebliği-no-2020-7>
- Türk patent. (2022). <https://ci.turkpatent.gov.tr/cografi-isaretler>
- Türk Standardı 3036 Bal. (T4/2023). Türk Standartları Enstitüsü (ICS 65.140) <https://intweb.tse.org.tr>
- Türk Standardı 13357 Balda Prolin Muhtevasının Tayini. (2008). Türk Standartları Enstitüsü (ICS 65.180.10) <https://intweb.tse.org.tr>
- Türk Standardı 13359 Bal-Fruktoz, glukoz, sakaroz, turanoz ve maltoz muhtevası tayini- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) metodu (2008). Türk Standartları Enstitüsü (ICS 65.180.10) <https://intweb.tse.org.tr>
- Türk, G., & şen, K. (2021). Changes of various quality characteristics and aroma compounds of astragalus honey obtained from different altitudes of Adana-Turkey. *Journal of Food Processing and Preservation*, <https://doi.org/10.1111/jfpp.15852>
- Uludağ Arıcılık Dergisi. (2008, Mayıs). <https://dergipark.org.tr/tr/download/issue-full-file/53265>

Yildiz, O., Gurkan, H., Sahingil, D., Degirmenci, A., Er Kemal, M., Kolayli, S., & Hayaloglu, A. A. (2022). Floral authentication of some monofloral honeys based on volatile composition and physicochemical parameters. *European Food Research and Technology*, 248(8), 2145-2155.

Polipropilen/montmorillonit kompozit köpüğünün fiziksel, termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Investigation of physical, thermal, and morphological properties of polypropylene/montmorillonite composite foam

Elif ULUTAŞ*¹ , Münir TAŞDEMİR¹ , Ömer Faruk KORKMAZ¹ , Nureşan KUVVET¹ ,
Muhammed Cuma DURAN¹ 

¹Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34000, İstanbul

• Geliş tarihi / Received: 28.02.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 28.10.2024

Öz

Bu çalışmada polipropilen/montmorillonit (PP/MMT) polimer/seramik kompozitinden farklı oranlarda kimyasal köpürtme ajanı kullanarak plastik ekstrüzyon yöntemiyle üretilen polimer esaslı köpüklerin özellikleri incelenmiştir. Köpük üretiminin ilk adımında kompoziti oluşturan bileşenler, ekstrüzyon makinesinde homojen bir karışım elde etmek için eriyik olarak karıştırılmıştır. İkinci aşamada PP/MMT karışımına ağırlıkça (ağ.) %3, 6, 9 oranlarında ITP 825 ticari isimli kimyasal köpürtücü ajan (KKA) eklenerek ekstrüde edildikten sonra köpük formunda kompozit granüller elde edilmiştir. Nemi uzaklaştırmak için kurutma işlemine tabi tutulan köpük granüller, plastik enjeksiyon makinesinde test numune standartlarına uygun olarak kalıplanmıştır. Polimer esaslı köpüklerin fiziksel özelliklerini incelemek için; aşınma, partikül boyut analizi, termal özelliklerini incelemek için; ısıl çarpılma sıcaklığı (HDT), vicat yumuşama sıcaklığı, erime akış indeksi (MFI) ve mikro yapısını incelemek için; taramalı elektron mikroskopisi (SEM) testleri yapılmıştır. Kil ilavesinin polimerin termal direncini artırdığı görülmüştür fakat gözenek artışı ile termal özellikler olumsuz etkilenmiştir. Ağ. %5 MMT ilavesiyle polimer/seramik kompozitlerin HDT ve Vicat değerleri sırasıyla %3,8 ve %1,4 oranında artış göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Ekstrüzyon köpürtme işlemi, Kimyasal köpürtücü ajanlar, Polimer/seramik kompozit, Polimer esaslı köpükler, Termal özellikler, Montmorillonit

Abstract

In this study, the properties of polymer based foams produced by plastic extrusion method using different amounts of chemical foaming agent from PP/MMT polymer/ceramic composite were examined. In the first step of foam production, the components forming the composite were melt-mixed in the extrusion machine to obtain a homogeneous mixture. In the second stage, 3, 6, 9% by weight (wt.) of chemical foaming agent (CCA) with the trade name ITP 825 was added to the PP/MMT mixture and after extrusion, composite granules in foam form were obtained. Foam granules, which were subjected to drying to remove moisture, were molded in a plastic injection machine in accordance with test sample standards. To examine the physical properties of polymer-based foams; wear, particle size analysis, to examine thermal properties; heat deflection temperature (HDT), Vicat softening temperature, melt flow index (MFI) and to examine its microstructure; Scanning electron microscopy (SEM) tests were performed. It was observed that the addition of clay increased the thermal resistance of the polymer, but the thermal properties were negatively affected by the increase in porosity. With the addition of 5% MMT by weight, HDT and Vicat values of polymer/ceramic composites increased by 3,8% and 1,4%, respectively.

Keywords: Extrusion foaming process, Chemical blowing agent, Polymer/ceramic composite, Polymer-based foam, Thermal properties, Montmorillonite

*Elif ULUTAŞ; elif.ulutas@marmara.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Dünya çapında plastik işleme sektöründe rekabet edebilmek için yenilik ve gelişmelere uygun, maliyeti en aza indirilmiş plastiklerin üretilmesi gerekmektedir. Çok yönlü olan plastik malzemelerin gerekli herhangi bir uygulama için kalıplanmaları kolaydır. Ancak polimer alanında dikkate alınması gereken önemli bir husus vardır; tek bir polimer ileri uygulamalar için gereksinimleri bazen karşılayamaz. Bu gibi durumlarda ikincil bir malzeme ile birleştirilerek polimer kompozitler elde edilir ve polimerin özellikleri geliştirilmiş olur (Hsissou vd., 2021; Dias vd., 2023). Geniş uygulama alanına sahip polimer kompozitler otomotiv sektöründe araçlarda hacmin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır ve bu oran ağırlığın yalnızca %8-10'una denk gelmektedir (Nofar vd., 2012; Ulutaş, 2019). Otomobil ağırlığı doğrudan yakıt tüketimine etki ettiği için ağırlığın azaltılması egzoz gazı oluşumunda ve diğer maliyet kalemlerinde azalmayı beraberinde getirir (Ateş vd., 2022). Dünyada artan çevre bilinci sayesinde otomobil ağırlığını azaltmaya yönelik daha hafif malzemelerin kullanılması yaygınlaşmıştır. Sektörde geleneksel polimerler yerine, yaklaşık %75 daha az yoğunlukta polimer köpükler kullanılmaya başlanmıştır (Ashby & Lu, 2003; Wang vd., 2016).

Polimer köpükler gerek mekanik özellikleri gerek düşük üretim maliyetleri sebebiyle sektörün istediği talepleri karşılayan malzemeler arasında yer almaktadır (Bledzki vd., 2006; Jin vd., 2019; Zhao vd., 2019; Zhang vd., 2020). Polimer köpükler malzeme sektöründeki geleneksel malzemelere kıyasla daha düşük yoğunluk ve ısı iletkenliği, malzeme tasarrufu, üstün mukavemet/ağırlık oranı, fiyat uygunluğu, yüksek ısı ve ses yalıtımı, darbe dayanımı, tokluk, yorulma ömrü gibi özelliklere sahiptirler (Lee vd., 2005; Yetgin & Ünal, 2008, Başer, 2012; Yetgin, 2012; Kumar, 2014; Wang vd., 2016; Çakır, 2021). Köpük malzemeler otomotiv sektöründe yakıt tüketiminin azaltılması için araçların hafifletilmesi yönündeki çalışmalarda hedef haline gelmiştir ve bunun sonucunda polimerlere ve polimer köpüklere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde otomobillerin ön arka tamponları, akü kutuları, hava yastıkları ve yan bariyer parçalarının üretiminde polimer köpükler sıklıkla kullanılmaktadır (Körner & Singer, 2000; Güven, 2011).

Yapılan çalışma kapsamında matris malzemesi olarak üstün özellikleri ve düşük maliyetiyle diğer polimer köpüklerin önüne geçen PP tercih edilmiştir. Termoplastik köpük olan PP hammadde açısından zengin, ekonomik olarak ucuz ve işlenmesi kolay bir malzemedir. Polietilen (PE) köpüklere göre yüksek mukavemet, polistiren (PS) köpüklere göre daha iyi darbe dayanımı, yüksek sıcaklık aralığı ve daha iyi kimyasal direnç sağlayan PP köpükler, otomotiv sektöründe en çok kullanılan köpüklerdir (Ema vd., 2006; Chen vd., 2018; Antunes vd., 2021). Chung ve arkadaşları enjeksiyon kalıplama ile ürettikleri PP ve PS köpüklerin köpürme davranışlarını incelemiştir. Ekzotermik bir şişirme ajanı kullandıkları çalışmada düşük, orta, yüksek enjeksiyon hızı (80, 100, 120 cm³/s) ve ergime sıcaklığında (200, 210, 220 °C) uygulama gerçekleştirilmiştir. PP'nin düşük enjeksiyon hızında ve yüksek ergime sıcaklığında en yüksek genleşme oranı sergilerken PS'nin yüksek enjeksiyon hızında ve orta ergime sıcaklığında en yüksek genleşme oranı sergilediğini rapor etmişlerdir (Chung vd., 2021). Akkoyun ve arkadaşları, KKA olarak ITP 825 (ağ. % 1,5) kullandıkları çalışmada PP köpük üretimini enjeksiyon kalıplama ile gerçekleştirmişlerdir. Enjeksiyon hızının mekanik özelliklere etkisinin incelendiği bu çalışmada; enjeksiyon hızı arttıkça (110, 125, 140 mm/sn), dış katman kalınlığında ve elastiklik modülünde artış olduğu ve çekme mukavemetinde kayda değer bir değişim görülmediği rapor edilmiştir. Aynı zamanda enjeksiyon hızındaki artış hücre büyümesine de sebep olmuştur (Akkoyun vd., 2020). PP köpüklerin özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada Kumar ve arkadaşları; 7 MPa basınçta CO₂ sıcaklığı ayarlanabilir bir otoklavda PP'yi köpürtülmüştür. Köpürtme sıcaklığının (180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C) etkisinin incelendiği bu çalışmada sıcaklık artışıyla hücre boyutunun büyüdüğünü fakat hücre yoğunluğunun azaldığını rapor edilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte hücre büyümesinden kaynaklı matris zincirlerinin yönü kısıtlandığı için kristallikte azalma meydana gelmiştir (Kumar vd., 2019).

Köpük oluşturma işleminde hücre çekirdeklenme maddesi olarak görev yaptığından malzemedeki köpük hücre yoğunluğunu artırmak için nano katkı maddeleri de kullanılır. Katkı maddesi olarak kullanılan nanokiller, polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini geliştirmektedir (Guo vd., 2018; Akkoyun vd., 2020; Antunes vd., 2021). Nano kil parçacıkları geleneksel mikron boyuttaki parçacıklara (talk vb.) kıyasla polimere daha üstün özellikler kazandırır (Nadeau, 2006; Guo, 2008; Miller vd., 2011; Nourmohammadi vd., 2022). Yetgin ve arkadaşları nano kil dolgu maddesi (ağ. %2,5 ve %5) ilaveli PP köpüklerin köpürme davranışını ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Ağ. %1 oranında endotermik KKA kullandıkları çalışmada polimer esaslı köpükler enjeksiyon kalıplama ile üretilmiştir. Nano kil oranının artmasıyla hücre sayısının ve yoğunluğunun arttığı bunun aksine hücre çapının azaldığı görülmüştür. Polimer/seramik kompozitlerin köpürtülmesi darbe

mukavemetini artırırken elastiklik modülü ve çekme mukavemetinin azalmasına yol açmıştır (Yetgin vd., 2024).

Bu çalışmada köpük yapısını olumlu etkileyeceği düşüncesiyle katkı maddesi olarak MMT tercih edilmiştir. Literatürdeki yapılan çalışmalardan farklı olarak ağırlık %3, 6 ve 9 oranlarında KKA kullanılmıştır ve köpürtme yöntemi olarak enjeksiyon kalıplamanın aksine ekstrüzyon köpürtme yöntemi tercih edilmiştir (Badem, 2019; Koçyiğit, 2022). Polimer esaslı köpük üretiminin ilk adımında PP/MMT karışımı ekstrüzyon makinesinde eriyik halde karıştırılmıştır. Elde edilen kompozite KKA ilave edilerek köpük formunda kompozit granüller elde edilmiştir. Granüller etüvde kurutulmasının ardından plastik enjeksiyon kalıplama ile standartlara uygun olarak numuneler üretilmiştir. Polimer esaslı köpüklerin fiziksel ve termal özellikleri aşınma, MFI, parçacık boyut analizi, HDT, Vicat yumuşama sıcaklığı testleri ve mikro yapısı SEM ile incelenmiştir.

2. Materyal ve metod

2.1. Material and method

Yapılan çalışmada matris malzemesi olarak LyondellBasell (Hollanda) tarafından tedarik edilen, erime indeksi 14 g/10 dk (ISO 1133-1) ve yoğunluğu 0,89 g/cm³ (ISO 1183) olan MOPLen EP3307 PP ticari isimli polipropilen kullanılmıştır. Takviye malzemesi olarak Nanocor Company tarafından tedarik edilen Nanomer 1.44P ticari isimli MMT kullanılmıştır. Nanokil 14-18 mikron partikül boyutuna ve 1,7 g/cm³ özgül yoğunluğa sahiptir. Termoplastik reçinelerin köpürtülmesi için kimyasal, endotermik köpürtme ve çekirdeklenme ajanı olarak kullanılan Hydrocerol™ ITP 825 Clariant tarafından temin edilmiştir ve aktivasyon başlangıç sıcaklığı 200 °C'dir. PP/MMT/KKA polimer/seramik kompozit ve köpüklerine ait bileşimlerin oranları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Polimer/seramik kompozit ve köpüklerin karışım oranları (ağırlık %)

Table 1. Mixing ratios of polymer/ceramic composites and foams (% by weight)

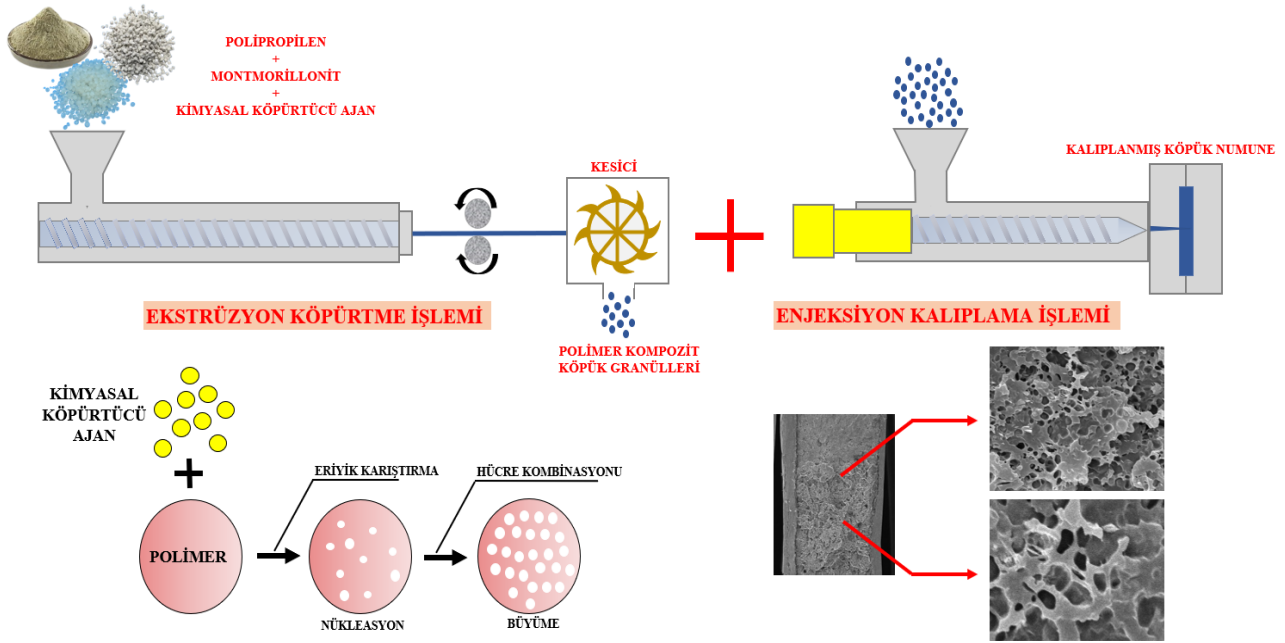
Gruplar	PP	MMT	ITP 825-KKA
PP	100	-	-
PP/MMT	95	5	-
3PP/MMT	95	5	3
6PP/MMT	95	5	6
9PP/MMT	95	5	9

Eriyik karıştırma işleminden önce bünyesindeki nemi uzaklaştırmak amacıyla PP granülleri 24 saat boyunca 105 °C'de bir kurutma fırınında kurutulmuştur. Polimer esaslı köpük üretiminin ilk aşamasında, bileşenlerin 20 dk boyunca mekanik bir karıştırıcıda karıştırılmasının ardından bir çift vidalı ekstrüzyon makinesinde eriyik olarak karıştırılmıştır. Köpük üretiminin ikinci aşamasında ağırlık %3, 6 ve 9 oranında KKA kompozit içerisinde ilave edilerek ekstrüde edilmiştir. Köpürtücü ajanın sıcaklık ile aktif hale gelmesi sonucunda gözenekli bir yapıya sahip kompozit granülleri elde edilmiştir. Soğutma esnasında suya maruz kalan polimerler nemin giderilmesi için 24 saat etüvde kurutulmuştur. Köpüklerin kalitesini etkileyeceğinden dolayı plastik enjeksiyon makinesinde uygun hız, sıcaklık ve basınç gibi proses parametreleri belirlenerek test numuneleri kalıplanmıştır. Ekstrüzyon makinesi ve enjeksiyon kalıplama üretim proses parametreleri Tablo 2'de sunulmuştur ve Şekil 1 polimer/seramik kompozitlerinin köpükendirme ve üretim adımlarını göstermektedir.

MMT partiküllerinin ortalama parçacık boyutu ve polidispersite indeksini (PDI) belirlemek için yapılan partikül boyut analizi, 633 nm dalga boyunda maksimum 10 mW gücünde He-Ne lazer ışık kaynağı kullanılarak Zetasizer marka bir cihaz (Malvern Instruments-nano-serisi) ile belirlenmiştir. Tüm ölçümler 25 °C'de üç tekrar halinde yapılmıştır. Bu çalışmada Z-ortalaması parçacık ortalama boyutu olarak kabul edilmiştir. Polimerlerin akış davranışı belirlemek için yapılan MFI testi ISO 1133 standardına uygun olarak Zwick 4100 marka/model cihazda gerçekleştirilmiştir. Sabit yük (2,16 kg) ve sıcaklık (280 °C) altında 10 dk boyunca akan malzemenin tartılmasıyla da MFI değeri (g/10 dk) hesaplanmıştır. Polimer/seramik kompozit ve köpüklerin termal özelliklerini belirlemek için HDT (ISO 75/A) ve Vicat (ISO 306) testleri Devotrans marka bir test kabininde yapılmıştır. Numunelerin HDT testleri 50 N yük altında 120 °C/saat sabit ısıtma hızına sahip bir silikon yağ banyosu içinde gerçekleştirilmiştir. Vicat test sonuçları; 1 kg yük altındaki malzemenin 1 mm batma derinliğindeki sıcaklığı ölçülerek belirlenmiştir.

Tablo 2. Ekstrüzyon makinesi ve enjeksiyon kalıplama üretim prosesi parametreleri
Table 2. Extrusion machine and injection molding production process parameters

Parametreler		PP	PP/MMT	3PP/MMT	6PP/MMT	9PP/MMT
Ekstrüzyon	Sıcaklık, °C	180-200		190-210		
	Vida Hızı, rpm			50-70		
	Basınç, bar			80-100		
Enjeksiyon Kalıplama	Sıcaklık, °C	180-220		190-230		
	Enjeksiyon Basıncı, MPa	30		55-70		
	Soğuma Zamanı, sn	12		20		
	Enjeksiyon Hızı, cm ³ /s	50		75		
	Dozaj Hacmi, cm ³			120		
	Sıkıştırma Kuvveti, kN			1200		



Şekil 1. Polimer/seramik kompozitlerinin köpüklendirme ve üretim adımları
Figure 1. Foaming and production stages of polymer/ceramic composites

Polimer/seramik kompozit ve köpüklerin mikro yapı incelemesi için ilk olarak numunelerin kırık yüzeyleri Polaron SC7640 marka yüksek çözünürlüklü püskürtmeli kaplayıcı (İngiltere) ile elektrik yüklenmesini önlemek için altın-paladyum karışımı ile 20 Å kalınlığında kaplanmıştır. Görüntüleme işlemi için JEOL-JSM 5910 LV marka bir SEM kullanılmıştır ve 5-20 kV voltaj altında gerçekleştirilmiştir. Polimer esaslı köpüklerin gözenek yapısı incelemek için Image J programı kullanılmıştır. Kalıplanmış polipropilen köpüklerin genleşme oranı değerleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$ER = \rho_{\text{polimer}} / \rho_{\text{köpük}}$$

ER: genleşme oranı

$\rho_{\text{köpük}}$: polimer köpüğün yoğunluğu

ρ_{polimer} : katı polimerin yoğunluğu

Numunelerin aşınma dirençlerini belirlemek amacıyla aşınma testi yapılmıştır. Testler DIN 53516 standardına uygun Devotrans marka aşınma cihazında oda sıcaklığında, 10 N sabit yük altında ve 40 m aşındırma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Silindirin dönme hızı 40 dev/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Her grup için 2 numune test edilerek ortalaması alınmıştır ve oluşan kütle kaybı 0,001 g duyarlıdaki terazi ile belirlenmiştir. Aşınma oranı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$W_r = (\Delta m) / \rho \cdot F_N \cdot L \text{ (cm}^3 \text{ /Nm)}$$

$\Delta m = m_{\text{önce}} - m_{\text{sonra}}$: aşındırma öncesi ve sonrası ağırlık kaybı-g

ρ : yoğunluk-g/cm³

F_N : uygulanan yük- sabit 10 N

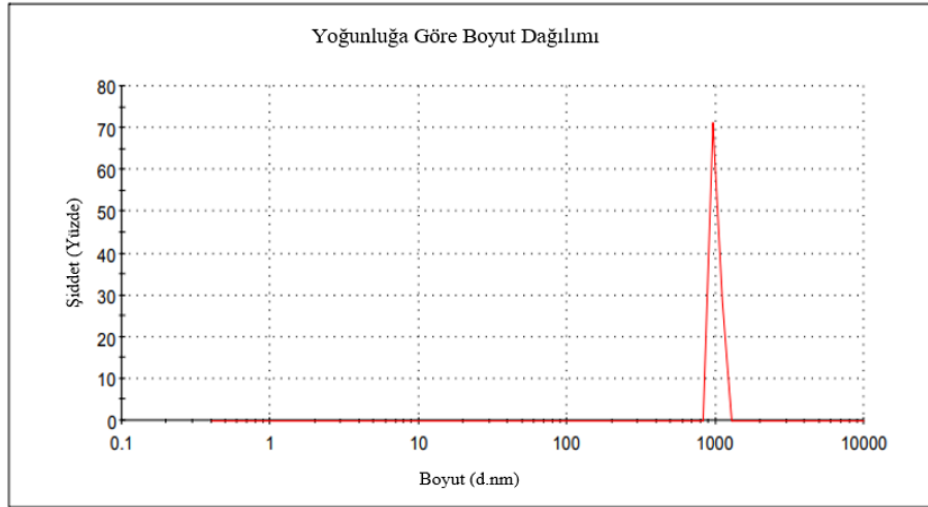
L: aşındırma mesafesi-m

3. Bulgular

3. Results

Şekil 2'de gösterildiği gibi analiz, yoğunluğa göre boyut dağılımının, zirve 1 için 998,8 nm olarak kaydedilen bir zirveye sahip olduğunu göstermektedir. Z ortalaması 7076 nm olarak kaydedilmiştir. PDI, parçacık boyutu dağılımının genişliğinin bir göstergesidir ve 0 (tek dağılımlı) ile 1 (çok geniş dağılım) arasında değişir. MMT'ler 0,68'lik bir PDI'ye sahiptir ve bu sonuç MMT parçacık boyutunda ortalamasının üzerinde bir değişimin varlığını ortaya koymaktadır.

	Boyut (d.nm)	% Şiddet	Std. Sapma (d.nm)
Z-Ortalama (d.nm): 7076 PDI: 0,683	Pik 1: 998,8	100,0	68,36
	Pik 2: 0,000	0,0	0,000
	Pik 3: 0,000	0,0	0,000

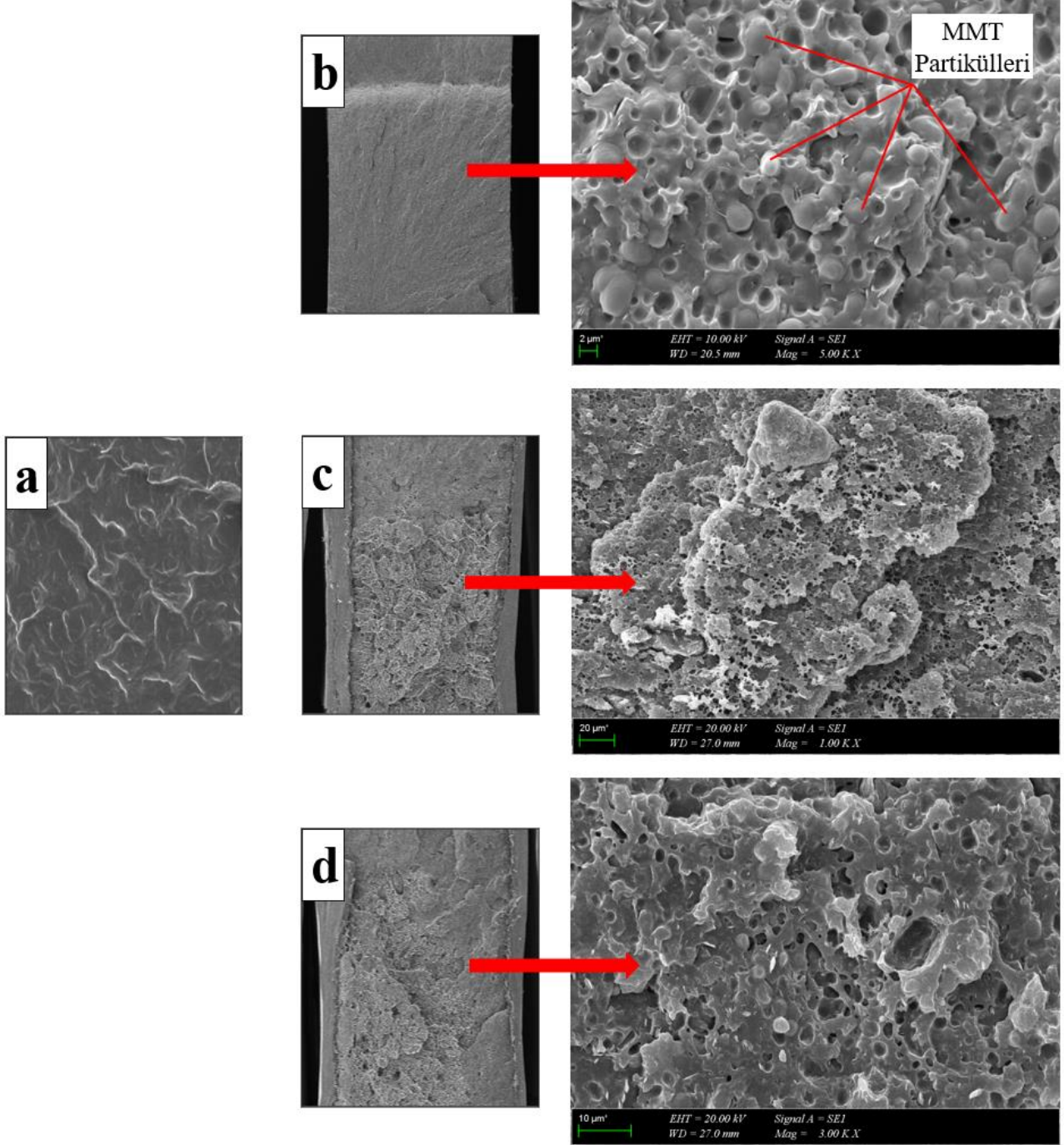


Şekil 2. MMT partiküllerine ait boyut analizi sonuçları

Figure 2. MMT particle size analysis results

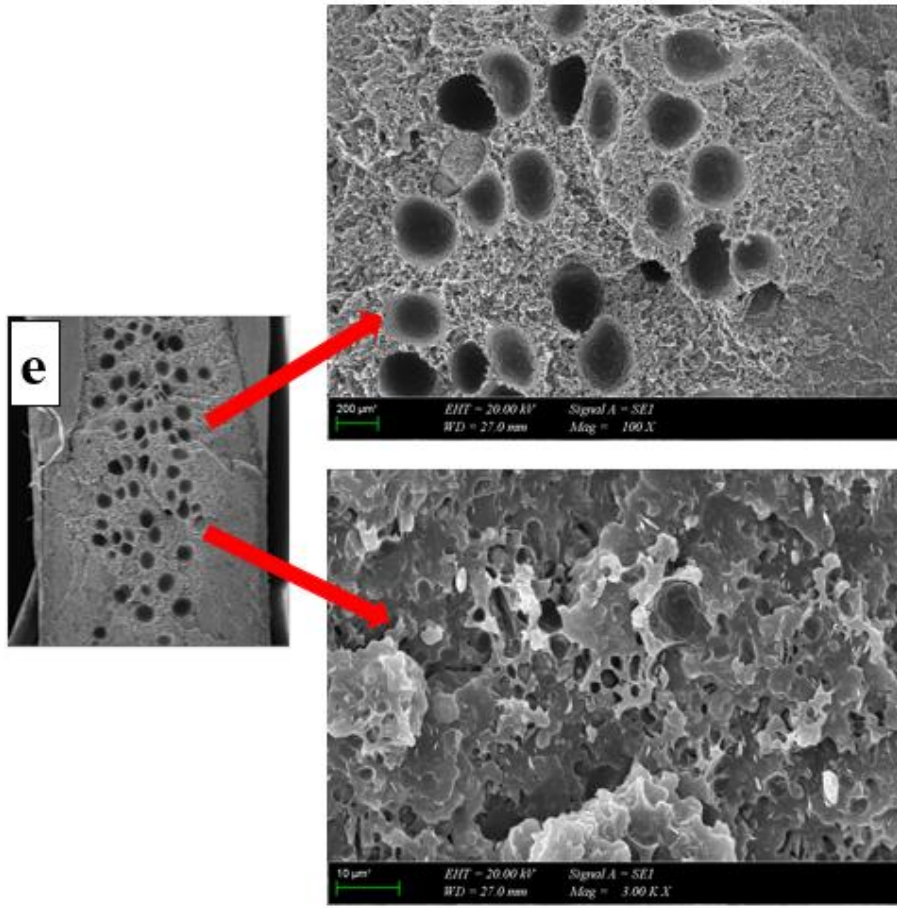
Numunelerin kırık yüzeyleri üzerinden SEM fotoğrafları çekilmiş, PP matris içerisinde MMT partiküllerinin dağılımı, aralarındaki etkileşimleri ve oluşan gözeneklerin özelliklerini gözlemlemek amacıyla incelenmiştir. Şekil 3'te, MMT içerikli kompozitlerinin ve farklı konsantrasyonlarda karıştırılmış köpürtücü ajan ilaveli köpük yapıları kompozitlerin kırık SEM görüntüleri verilmiştir. Saf PP'nin kırık yüzeyine ait Şekil 3a'da görülen çizgisel yapıların, PP'nin kristalin haldeki bölgelerine ait olduğu bilinmektedir. Polimer/seramik kompozitlerin SEM görüntülerini içeren Şekil 3b'de, MMT takviyeleri ve MMT partiküllerinin yüzeyden ayrılması sonucu yüzey üzerinde oluşturdukları krater boşlukları görülmektedir. Polimer esaslı köpüklere ait görüntüler incelendiğinde KKA oranının artmasıyla oluşan hücrelerin boyutlarında büyüme görülmüştür (Şekil 3c-e). Ağ. %3, 6 ve 9 KKA içeren polimer esaslı köpük numunelerinin ortalama hücre boyutları sırasıyla 2,051, 2,263 ve 3,023 μm 'dir. Şekil 3e'de görüldüğü gibi; ağ. %9 KKA ilavesiyle hücreler birleşir ve boyutları artış gösterir. Sonuç olarak, 9PP/MMT numunelerinde çift modluluk gözlenir, başka bir deyişle iki ayrı boyut aralığında gözenekler oluşmuştur. Genel gözenek boyutu dağılımı diğer PP/MMT nanokompozit köpüklere

göre çok daha geniştir. Ortalama 3,023 ve 230 μm (çıplak gözle görülebilen) iki farklı hücre büyüklüğüne sahip köpükler incelenmektedir (Şekil 4a). Şekil 4b polimer esaslı köpüklerin genleşme oranını göstermektedir. KKA oranının artmasıyla genleşme oranının arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %3 KKA içeren kompozit köpüğün yoğunluğu, diğer köpüklerden biraz daha yüksektir ve dolayısıyla ulaşılan genleşme biraz daha düşüktür. Yüksek bir KKA miktarı matriste oluşan gaz miktarını artırır, bu da gereğinden fazla gaz oluşmasına neden olur. Aşırı kabarcık oluşumu hücreleri birleşme noktasına getirir. Büyük hücreler ve köpükteki eşit olmayan dağılım nedeniyle stres yığınları oluşur (Thompson vd., 2006; Jiang vd., 2012; Suethao vd., 2021). Böylece hücre morfolojisi fiziksel ve termal özellikler üzerinde dikkate değer bir etki gösterir.

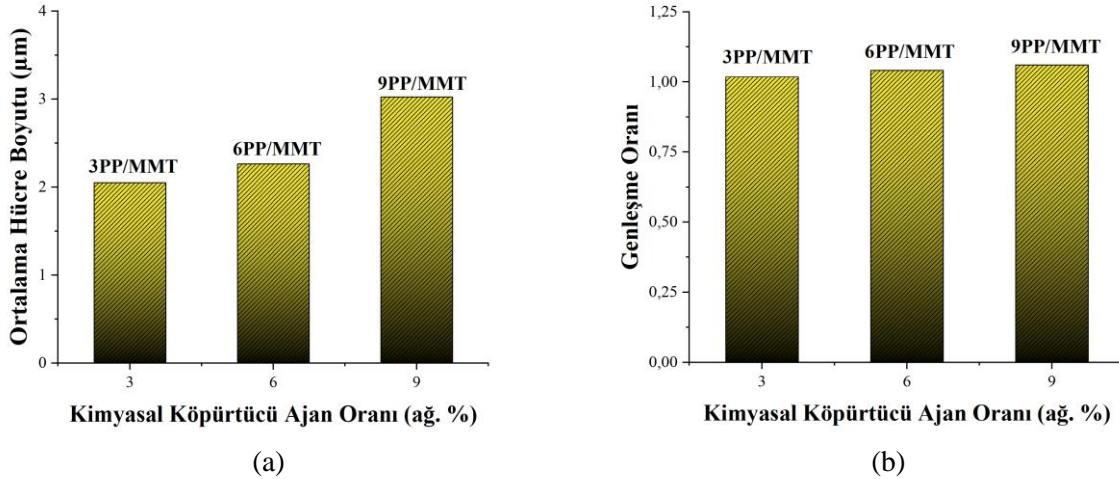


Şekil 3. PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin SEM görüntüleri a) PP b) PP/MMT c) 3PP/MMT d) 6PP/MMT e) 9PP/MMT

Figure 3. SEM images of PP/MMT polymer/ceramic composites and foams a) PP b) PP/MMT c) 3PP/MMT d) 6PP/MMT e) 9PP/MMT



Şekil 3. (devamı)
Figure 3. (continue)

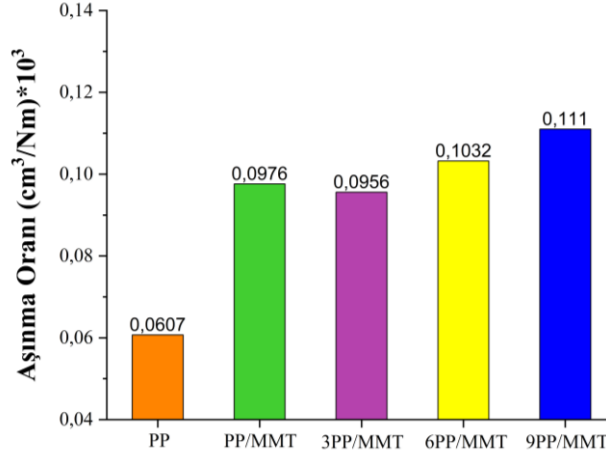


Şekil 4. Polimer esaslı köpüklerin ortalama hücre boyutları (a) ve genişleme oranları (b)

Figure 4. Average cell sizes (a) and expansion ratios (b) of polymer-based foams

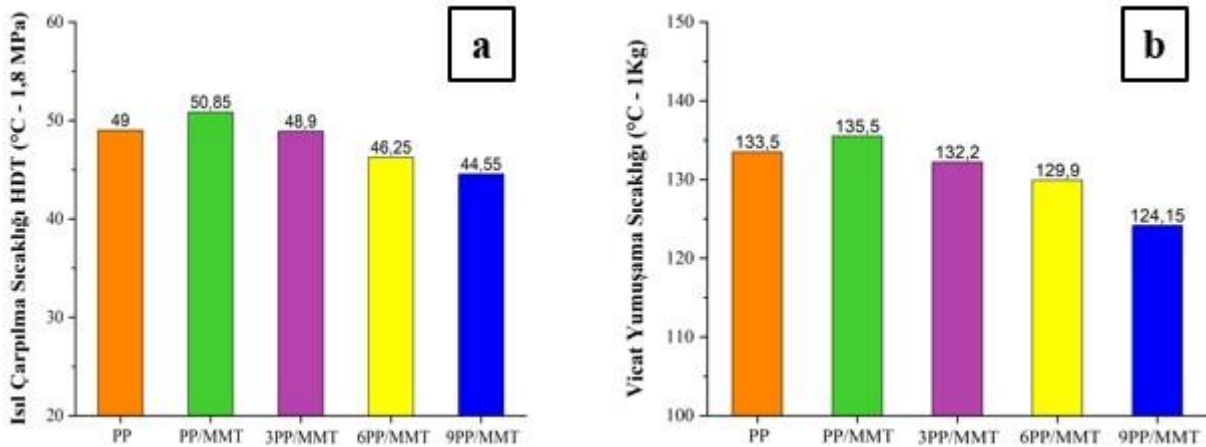
PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerin aşınma testine ait sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. PP numuneleri diğer gruplara kıyasla en düşük aşınma oranına sahiptir. PP içerisine %5 oranında MMT ilave edilmesiyle aşınma oranı yaklaşık %38 oranında artarak $0,0976 \text{ cm}^3/\text{Nm} \cdot 10^3$ seviyesine yükselmiştir. PP/MMT polimer/seramik kompozitine %3 oranında KKA eklenmesiyle aşınma oranında azalma görülmüştür. KKA oranının %6 ve 9 oranında eklenmesiyle aşınma oranı düzenli artış göstermiş ve en yüksek aşınma oranı 9PP/MMT numunelerinde $0,111 \text{ cm}^3/\text{Nm} \cdot 10^3$ olarak hesaplanmıştır. Saf PP'ye kıyasla maksimum oranda ajan ilavesiyle aşınma oranı yaklaşık %82,86 oranında artmıştır. Belirli bir orana kadar (ağ. %2) polimer matrisi

içerisine eklenen dağılmış haldeki MMT partikülleri, matris içerisinde bir bariyer görevi görmektedir ve matris arayüzeyinin güçlenmesinde, aşınmanın azalmasında, matrisin büyük ölçüde parçalanmasının önlenmesinde rol oynamaktadır (Sivertsen, 2007). Bahsedilen oran literatürdeki çalışmaların incelenmesi ile beraber %2 olduğu görülmüştür. Kanny ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma sonucunda PP içerisine %2 oranında MMT ilave edilmesiyle aşınma oranında azalma görülürken MMT ilavesi %5'e çıkarıldığında aşınma oranında artış tespit edilmiştir (Kanny vd., 2008). Bu durum; polimer/seramik kompozitler hazırlanırken, PP ile MMT arayüzeyinde aktif olarak rol oynayan uyumlaştırıcı malzemenin bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Matris ile takviye arasındaki zayıf bağlanma sonucunda, MMT partikülleri polimer yüzeyine tutunamaz ve kolayca ayrılarak aşınma oranının artmasına sebep olur.



Şekil 5. PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin aşınma oranları
Figure 5. Wear rates of PP/MMT polymer/ceramic composites and foams

PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin termal davranışlarını incelemek amacıyla yapılan HDT ve Vicat testlerine ait sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6a incelendiğinde; PP, PP/MMT, 3PP/MMT, 6PP/MMT ve 9PP/MMT gruplarına ait HDT değerlerinin sırasıyla 49, 50,85, 48,9, 46,25 ve 44,55 °C olduğu görülmektedir. Saf PP'ye kıyaslandığında %5 MMT ilavesiyle HDT değerinde yaklaşık %3,8 oranında bir artış görülmüştür. Buna karşılık kullanılan KKA miktarının artmasıyla HDT değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Şekil 6b'de verilen Vicat test sonuçları HDT test sonuçları ile oldukça benzerdir. PP, PP/MMT, 3PP/MMT, 6PP/MMT ve 9PP/MMT gruplarına ait Vicat değerleri sırasıyla 133,5, 135,5, 132,2, 129,9 ve 124,15 °C olarak hesaplanmıştır.

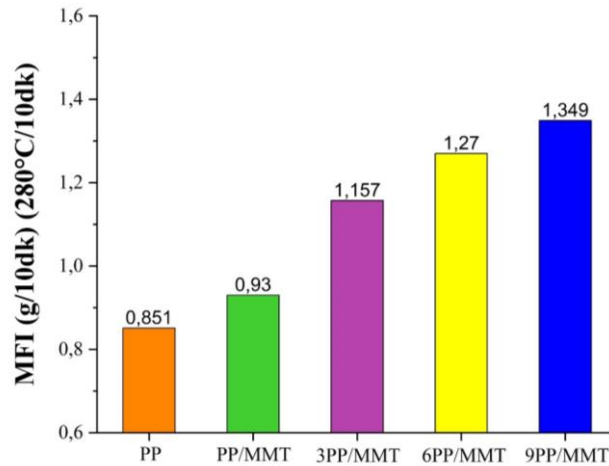


Şekil 6. PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin termal özellikleri a) Isıl çarpılma sıcaklığı testi
b) Vicat yumuşama sıcaklığı testi

Figure 6. Thermal properties of PP/MMT polymer/ceramic composites and foams a) Heat deflection temperature test b) Vicat softening temperature test

Saf PP ile kıyaslandığında %5 MMT ilavesiyle Vicat değerinde yaklaşık %1,4 oranında bir artış görülmüştür. Bununla birlikte KKA miktarının artmasıyla HDT değerlerinde olduğu gibi Vicat değerlerinde de düşüş gözlemlenmiştir. Majeed ve arkadaşları, çalışmalarında PP'ye ağırlıkça %4 oranında MMT ilavesiyle termal stabilitenin arttığını gözlemlemiştir. Bu artışı, MMT'nin polimer zincirlerinde sınırlı harekete sebep olmasıyla ilişkilendirmişlerdir (Majeed vd., 2019). Fu ve Qutubuddin tarafından yapılan çalışmada nano boyutlardaki katkı malzemelerinin kompozitlerin termal stabilitesini arttırmakta etkili olduğu öne sürülmüştür (Fu & Qutubuddin, 2001). Ayrıca Kumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PP köpüklerde hücre boyutunun büyümesiyle termal özelliklerin olumsuz etkilendiğini gözlemlemiştir fakat hücre boyutu ve ajan miktarının termal stabiliteye etkisinin daha fazla araştırılmasını önermiştir (Kumar vd., 2019). Benzer şekilde; yapılan bu çalışmada hücre boyutu ajan miktarı artışına bağlı olarak büyümektedir ve bunun sonucunda termal özellikler olumsuz etkilenmektedir (bkz. Şekil 3).

PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin akış davranışını incelemek amacıyla yapılan MFI testlerine ait sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. PP, PP/MMT, 3PP/MMT, 6PP/MMT ve 9PP/MMT gruplarına ait MFI değerlerinin sırasıyla 0,85, 0,93, 1,15, 1,25, ve 1,34 g/10 dk olduğu görülmektedir. Grafik incelendiğinde, %5 oranında MMT eklenmesiyle ve artan KKA miktarına bağlı olarak MFI değerlerinin arttığı görülmüştür. Saf PP'ye kıyasla en yüksek MFI değeri 9PP/MMT numuneleri için, yaklaşık %58 oranında artmıştır. Yüksek MFI değerlerine sahip malzemeler daha akışkan bir özelliğe sahip olduğundan üretim esnasında kalıbı daha kolay doldurur. Sonuç olarak, PP/MMT kompozit köpüklerde artan KKA miktarıyla MFI değerleri arasında doğru orantı gözlenmiştir.



Şekil 7. PP/MMT polimer/seramik kompozit ve köpüklerinin MFI değerleri
Figure 7. MFI values of PP/MMT polymer/ceramic composites and foams

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Polipropilen kolaylıkla ekstrüzyonda işlenebilen ve polimer kompozit oluşturmak için diğer malzemelerle birleştirilebilen bir termoplastiktir. Çalışma kapsamında PP ve kil bileşenleriyle polimer/seramik kompozitler ve köpükler üretilmiştir. Sonuçlar, öncelikle ağırlıkça %5 oranında nanokil eklenmesinin polimerin termal özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini ancak ajan ilavesinin bu özelliği düşürdüğünü göstermiştir. Benzer şekilde, artan ajan miktarıyla MFI değerlerinin arttığı ve dolayısıyla akışkanlığın yükseldiği saptanmıştır. Artan köpürtücü ajan miktarı MFI değerini yükseltmektedir. Artan KKA miktarıyla MFI değerleri arasında doğru orantı gözlenmiştir. SEM incelemeleri, artan KKA miktarı ile gözenek boyutunun arttığını ortaya koymuştur. Ancak, bu durum büyük ve düzensiz gözenek oluşumuna yol açtığı için fiziksel özellikleri olumsuz etkilemiştir.

Polimer içerisine, polimerden daha sert bir malzeme olan MMT'nin eklenmesi sonucu aşınma oranında azalma görülmesi beklenmektedir. Fakat aşınma testi sonuçları incelendiğinde; matris ve takviye arasındaki arayüzey bağlantısının zayıf olması sebebiyle MMT varlığının ve artan KKA miktarının sürtünmeyi ve buna bağlı olarak aşınma oranını artırdığı görülmüştür. Ayrıca, köpük forma sahip malzemelerin içerisinde oluşan boşluklar sebebiyle yoğunluğu azalmakta, bununla birlikte aşınma oranı artmaktadır.

Yapılan çalışmada, PP polimerlerinin özelliklerini geliştirmek amacıyla düşük miktarlarda MMT nano dolgu maddesi kullanılmıştır. Takviye elemanı olarak doğal bir katkının tercih edilmesi petrol türevi malzeme grubunda yer alan polimer kullanımını azaltmaktadır. Aynı zamanda köpürtücü ajan ilavesiyle PP/MMT kompozitler gözenekli bir yapıya sahip olmuştur ve bu durum malzeme miktarında azalmayı beraberinde getirmiştir. Bunun yanı sıra üretilen köpük malzemeler düşük maliyet, çok yönlülük ve geri dönüşüm potansiyeli bakımından cazip bir kombinasyon sergilemiştir. Yapılan incelemeler sonucunda belirli oranda KKA takviyesi ile PP esaslı hafifletilmiş mikro köpük kompozitlerin başarılı bir şekilde hazırlanabildiği kanıtlanmıştır.

Teşekkür

Acknowledgement

Bu çalışma, 'TÜBİTAK–2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Desteği Programı' kapsamında 1919B012301643 proje numarasıyla finansal olarak desteklenmiştir.

Yazar katkısı

Author contribution

Yapılan çalışmaya ait uygulamaların gerçekleştirilmesi, literatür taraması, makale yazımı ve grafiklerin hazırlanmasında tüm yazarlar eşit katkı göstermiştir.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Kaynaklar

References

- Akkoyun, M., Badem, İ., Öztoksoy, M. E., & Aslan, Y. (2020). Polypropylene/chemical blowing agent foams: effect of the injection speed and core back distance on microstructure and mechanical properties. *International Journal of Engineering Research and Development*, 12(2), 638-647.
- Antunes, M., Abbasi, H., & Velasco, J. I. (2021) The effect of microcellular structure on the dynamic mechanical thermal properties of high-performance nanocomposite foams made of graphene nanoplatelets-filled polysulfone. *Polymers*, 13(3), 437.
- Ashby, M. F., & Lu, T. J. (2003). Metal foams: a survey. *Science and Technology of China, Series B*, 46(6), 521-532.
- Ateş, M., Karadağ, S., Akdoğan Eker, A., & Eker, B. (2022). Polyurethane foam materials and their industrial applications. *Polymer International*, 71(10), 1157-1163.
- Badem, İ. (2019). *Polipropilen köpüklerde proses parametrelerinin mekanik, mikroyapı ve yüzey kalite özelliklerine etkisinin araştırılması* [Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Başer, T. A. (2012). Alüminyum alaşımları ve otomotiv endüstrisinde kullanımı. *Mühendis ve Makine*, 53(635), 51-58.
- Bledzki, A. K., & Faruk, Ö. (2006). Injection moulded microcellular wood fibre–polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1358-1367.
- Chen, S, Zhu, W., & Cheng, Y. (2018). Multi-objective optimization of acoustic performances of polyurethane foam composites. *Polymers*, 10(7), 788.

- Chung, C., Hwang, S., Chen, S., & Lai, M. (2021). Effects of injection molding process parameters on the chemical foaming behavior of polypropylene and polystyrene. *Polymers*, 13(14). <https://doi.org/10.3390/polym13142331>
- Çakır, S. (2021). *Otomotiv sektöründe kullanılan polipropilen esaslı iç trim parçalarının kimyasal köpük yapıcı katkı kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmesi ve özelliklerinin belirlenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Dias, E., Chalse, H., Mutka, S., Mundhe, Y., Ambhore, N., Kulkarni, A., & Mache, A. (2023). Review on synthetic/natural fibers polymer composite filled with nanoclay and their mechanical performance. *Materials Today: Proceedings*, 77(3), 916-925.
- Ema, Y., Ikeya, M., & Okamoto, M. (2006). Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites. *Polymer*, 47(15), 5350-5359.
- Fu, X. A., & Qutubuddin, S. (2001). Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 42(10), 4501-4507.
- Guo, Z. (2008). *Experimental analysis of polymer nanocomposite foaming using carbon dioxide* [Yüksek Lisans Tezi, Ohio State Üniversitesi]
- Guo, F., Aryana, S., Han, Y., & Jiao, Y. (2018). A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites. *Applied Science*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/app8091696>
- Güven, Ş. (2011). Toz metalurjisi ve metalik köpükler. *Teknik Bilimler Dergisi*, 1(2), 22-28.
- Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
- Jiang, M., He, L., Gong, W., Dong, L., Xie, H., & Xiong, C. (2012). Enhancement of polymer foam quality by modifying structural and decomposition characteristics of chemical blowing agent. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(3), 263-267.
- Jin, F. L., Zhao, M., Park, M., & Park, S. J. (2019). Recent trends of foaming in polymer processing: a review. *Polymers*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/polym11060953>
- Kanny, K., Jawahar, P., & Moodley, V. (2008) Mechanical and tribological behavior of clay–polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 43(22), 7230-7238.
- Koçyiğit, N. (2022). A review of micro and nanoporous polymeric foams: properties, preparation techniques, foaming agents and usage areas. *Revista de Investigación de la Universidad del Quindío*, 34(S5), 217-230.
- Körner, C., & Singer, R. F. (2000). Processing of metal foams—challenges and opportunities. *Advanced Engineering Materials*, 2(4), 159-165.
- Kumar, V. S. (2014). Thermal properties of polypropylene/MMT nanocomposites. *International Journal of Science and Technology*, 7(is7), 136-139.
- Kumar, A., Patham, B., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2019). Effect of temperature on thermal, mechanical and morphological properties of polypropylene foams prepared by single step and two step batch foaming process. *Journal of Polymer Research*, 26. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1699-3>
- Lee, L. J., Zheng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., & Xu, G. (2005). Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, 65(15-16), 2344-2363.
- Majeed, K., Ahmed, A., Bakar, M. S. A., Mahlia, T. M. I., Saba, N., Hassan, A., Jawaid, M., Hussain, M., Iqbal, J., & Ali, Z. (2019). Mechanical and thermal properties of montmorillonite-reinforced polypropylene/rice husk hybrid nanocomposites. *Polymers*, 11(10), 1557.
- Miller, D., & Kumar, V. (2011). Microcellular and nano cellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide II. tensile and impact properties. *Polymer*, 52(13), 2910-2919.
- Nadeau, A. (2006). *A study of direct gas injection foam extrusion of polyolefins for a wire coating application* [Yüksek Lisans Tezi, Massachusetts Lowell Üniversitesi Plastik Mühendisliği Bölümü].

- Nofar, M. R., Majithiya, K., & Park, C. B. (2012). The foamability of low-melt-strength linear polypropylene with nanoclay and coupling agent. *Journal of Cellular Plastics*, 48(3), 271-287.
- Nourmohammadi, M., Jahanmardi, R., Moeenfar, H., Zohuri, G. H., & Bazgir, S. (2022). Development of optimal polymeric foams with superior sound absorption and transmission loss. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(28).
- Sivertsen, K. (2007). *Polymer foams* [Yüksek Lisans Tezi, Massachusetts Institute of Technology Polymer Physics].
- Suethao, S., Phongphanphanee, S., Wong-Ekkabut, J., & Smitthipong, W. (2021). The relationship between the morphology and elasticity of natural rubber foam based on the concentration of the chemical blowing agent. *Polymers*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/polym13071091>
- Thompson, M. R., Qin, X., Zhang, G., & Hrymak, A. N. (2006). Aspects of foaming a glass-reinforced polypropylene with chemical blowing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5), 4696-4706.
- Ulutaş, E. (2019). *Geri dönüşümlü polipropilen/çeltik polimer kompozitinin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Wang, M. Y., Xie, L., Qian, B., Ma, Y., & Zhou, N. (2016). Extrusion foaming behavior of a polypropylene/nanoclay microcellular foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(41).
- Yetgin, S. H., & Ünal, H. (2008). Polimer esaslı köpük malzemeler. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17, 117-128.
- Yetgin, S.H. (2012). *Otomotiv sektörü için polimer köpük malzeme üretimi ve karakterizasyonu* [Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Yetgin, S.H., Ünal, H., & Ermiş, K. (2024). The effect of nano-clay filler addition on the foaming and mechanical properties of polypropylene. *Polymer International*, 73, 719-726. <https://doi.org/10.1002/pi.6642>
- Zhang, Z. Z., Wang, Y. M., Ma, L. Y., Zhang, X., Lin, L., & Phule A. D. (2020). Ultra-light, heat-resistant, flexible and thermal insulation graphene-fluororubber foam prepared by using N₂ as a blowing agent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125310>
- Zhao, J., Wang G., Zhang L., Li B., Wang C., Zhao, G. & Park, C. B. (2019). Lightweight and strong fibrillary PTFE reinforced polypropylene composite foams fabricated by foam injection molding. *European Polymer Journal*, 119, 22-31.

Hiperspektral görüntülerin graf tabanlı boyut indirgenerek sınıflandırılmasında parçacık sürü optimizasyonu yaklaşımı

Particle swarm optimization approach for graph-based dimensionality reduction classification of hyperspectral images

Betül DOLAPCI*¹, Caner ÖZCAN², Emrah ÖZKAYNAK²

¹Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bilgisayar Mühendisliği Anabilim Dalı, 78000, Karabük

²Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, 78000, Karabük

• Geliş tarihi / Received: 31.05.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 28.10.2024

Öz

Hiperspektral görüntü verilerinden hem uzamsal hem spektral öznelik çıkarımı ile analiz işlemi için gerekli detaylı bilgiler elde edilmektedir. Yüksek boyutlu görüntü verilerinin daha düşük boyutlu temsillerini sağlamada Laplacian Özharitaları (LÖ) ve Schrödinger Özharitaları (SÖ) graf tabanlı boyut azaltma algoritmalarının etkili olduğu bilinmektedir. Ancak bu yöntemler kapsamında kullanılan boyut azaltma parametresi değerinin literatürde sabit bir değer olarak kullanıldığı görülmektedir. Önerdiğimiz çalışma kapsamında bu parametre Parçacık Sürü Optimizasyonu (PSO) ile optimize edilmiştir. Öncelikle görüntüden Basit Doğrusal Yinelemeli Kümeleme (BDYK) algoritması ile kümelenebilir süperpikseller elde edilmiştir. Daha sonra süperpikseller graf veri yapısına dönüştürülüp girdi olarak LÖ ve SÖ algoritmalarına verilmiştir. Boyut azaltma işlemi sürecinde elde edilen farklı boyutlar için araya eklenen PSO algoritması ile en iyi özvektör değeri hesaplanmaktadır. En iyi özvektör değeri Indian Pines, Salinas ve Pavia Üniversitesi veri setleri için, 130, 120 ve 40 olarak hesaplanmıştır. Son aşamada optimizasyon tabanlı yöntemle elde edilen en iyi sonuçlar üzerinde Destek Vektör Makinesi (DVM) ile sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüm veri setleri için sınıflandırma doğruluklarının en iyi özvektör değeri ile artırılması sağlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Boyut indirgeme, DVM, Hiperspektral, PSO, Sınıflandırma

Abstract

By extracting both spatial and spectral features from hyperspectral image data, detailed information required for the analysis process is obtained. It is important to provide lower dimensional representations of high-dimensional image data and Laplacian Eigenmaps (LÖ) and Schrödinger Eigenmaps (SÖ) graph-based dimension reduction algorithms are known to be effective for this. However, it is seen that the dimensionality reduction parameter value used in these methods is used as a fixed value in the literature. In our proposed work, this parameter is optimized with Particle Swarm Optimization (PSO). First, superpixels clustered by Simple Linear Iterative Clustering (LLICC) algorithm are obtained from the image. Then, the superpixels are transformed into a graph data structure and given as input to the LÖ and SÖ algorithms. The best eigenvector value is calculated with the PSO algorithm added for different dimensions obtained during the dimensionality reduction process. The best eigenvector values were calculated as 130, 120 and 40 for Indian Pines, Salinas and Pavia University datasets. In the last stage, classification process was performed with Support Vector Machine (SVM) on the best results obtained with the optimization-based method. Classification accuracies for all data sets were increased with the best eigenvector value.

Keywords: Dimension reduction, SVM, Hyperspectral, PSO, Classification

*Betül DOLAPCI; dolapcibetul@gmail.com

1. Giriş

1. Introduction

Uzaktan algılama ile elde edilen görüntü verileri insan gözünün algılayamadığı geniş spektrumda bilgi sağlamalarından kaynaklı oldukça detaylı bilgi içermektedir. İnsan gözünün görebildiği aralık elektromanyetik spektrumun 400 ile 700 nanometre arasına sahip dalga boyu aralığıdır. Hiperspektral görüntü elektromanyetik spektrumun görünür ve kızılötesi bölgeleri boyunca dar ve bitişik alanların yüzlerce dalga boyu bandını içermektedir. Dar bantlar ile hiperspektral görüntülerde insan gözünden kaçan farklılıklar daha kolay tespit edilebilmektedir.

Hiperspektral görüntülerin içerdiği yüzlerce bant sayesinde barındırdığı bilgi üç veya daha fazla banttan oluşan görüntüden elde edilecek bilgidен çok daha kapsamlı ve detaylı olmaktadır (Datta vd., 2022). Hiperspektral görüntünün içerdiği veriyi anlamlı bilgiye dönüştürmek için görüntünün hem uzamsal hem spektral özellikleri kullanılmaktadır. Görüntü analizinde uygulanacak tekniklere göre spektral imza özelliği de kullanılabilir. Hiperspektral görüntülerin barındırdığı spektral imzalar ile sınıflandırma işlemlerinde çok daha hassas analizler yapmak mümkündür (He vd., 2018). Spektral imza hiperspektral görüntü bantlarının farklı dalga boylarındaki yansıyan enerji miktarı bilgini içermektedir. Görüntü veri hacminin yüksek olması ve görüntünün karmaşık yapısı nedeniyle spektral imzalardan yararlanılarak yapılan görüntü analizi çalışmaları mevcuttur (Özdemir & Polat, 2020). Spektral imza yerine görüntü verisinin kullanıldığı analiz işlemlerinde veri hacminin getirdiği başka maliyet problemleri de bulunmaktadır. Görüntüden hem uzamsal hem spektral öznitelik çıkarımı görüntü hakkında detaylı bilgi sunarken verinin işlenmesini zorlaştırmaktadır (Bernabe vd., 2014). Verinin işlenmesini zorlaştırmakla birlikte uzamsal-spektral öznitelik çıkarımı görüntü analizinde yüksek başarı elde edilmesini sağlamaktadır (Wang vd., 2019). Bu noktada verinin analiz esnasında nasıl ele alındığı çok önemlidir. Verinin piksel düzeyinde ya da tercih edilen belli bir blok yöntemi uygulanarak analiz edilmesi gerekebilmektedir. Örneğin piksel düzeyinde işlem yapmak maliyetli olduğu için ön işleme adımı olarak süperpiksel bölütleme algoritmaları kullanılması yaygındır (Alasvand vd., 2017). Süperpikseller görüntü hakkında yüksek miktarda uzamsal ve spektral bilgi içermektedir (Acosta vd., 2020). Bireysel pikselleri küçük kümeler veya süperpikseller halinde gruplamak, birçok görüntüleme analizi uygulamasında yararlı bir ön işleme adımı olarak görülmektedir. Bir görüntüdeki süperpiksel sayısı piksel sayısından çok daha az olduğundan, süperpikselleri girdi olarak kullanacak şekilde değiştirilebilen algoritmalar çok daha verimli çalışma potansiyeline sahiptir. Gri tonlamalı ve renkli görüntüleri süperpiksellerle temsil etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir ve multispektral ve hiperspektral görüntüleme analizi algoritmalarında çeşitli süperpiksel algoritma türleri kullanılmıştır (Özer & Özkaya, 2018). Süperpiksel bölütleme algoritmalarından Basit Doğrusal Yinelemeli Kümeleme (BDYK) tabanlı bölütleme ile hiperspektral görüntülerin analizinde yüksek başarımlar elde edilmiştir (Jia vd., 2021). Piksel bazlı sınıflandırma ile karşılaştırıldığında BDYK yönteminin kullanılması ile başarı performansının arttırıldığı gösterilmiştir (Zhang vd., 2015). BDYK işlemi sonrası elde edilen süperpiksellerin doğrusal olmayan graf veri yapısına dönüştürülmesi ile yapılan çalışmalarda boyut indirgemenin sınıflandırmaya katkısı belirtilmiştir (Zhang vd., 2016).

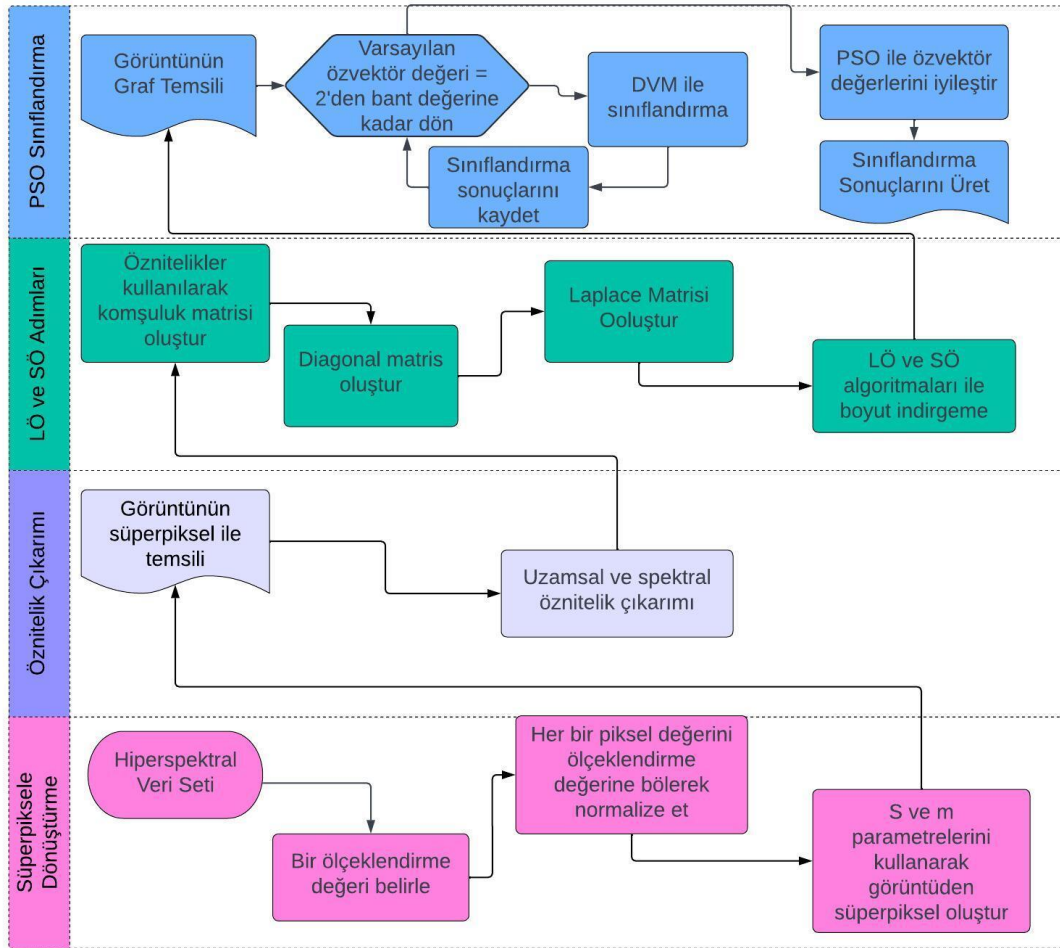
Hiperspektral görüntü verilerinde boyut azaltma genellikle kümeleme, segmentasyon, sınıflandırma, hedef tespiti gibi amaçlar için uygulanmaktadır (Kennedy vd., 2020). Bu amaçlar doğrultusunda ön işleme adımı olarak görüntü boyutunu indirgeme adımı önem kazanmaktadır (Kim & Finkel, 2003). Bir çalışmada makine öğrenmesi yöntemlerinin sınıflandırma amaçlı analizlerinde boyut indirgeme için temel bileşenler analizi yöntemi uygulanmıştır (Üstüner, 2023). Süperpiksel oluşturma ön işleme adımı temel bileşenler analizi yönteminden daha yaygın kullanılmaktadır. Boyut indirgeme algoritmaları için hiperspektral görüntülerde BDYK adımı sonrası elde edilen süperpikseller girdi olarak kullanılmaktadır. Graf tabanlı doğrusal olmayan boyut indirgeme yöntemleri, hiperspektral görüntülerin hem uzamsal hem spektral analizinde detaylı bilgi sağlamaktadır (Zhao & Yan, 2021). BDYK ve diğer süperpiksel algoritmaları ile Laplacian Özharitaları (LÖ) ve Schrödinger Özharitaları (SÖ) gibi doğrusal olmayan graf tabanlı boyut azaltma algoritmalarının, üzerinde orijinal verilerin bulunduğu yüksek boyutlu uzaydaki manifoldların yapısını yansıtan düşük boyutlu temsiller elde etmede çok etkili olduğu gösterilmiştir (Belkin & Niyogi, 2003). SÖ algoritmasının uzaktan algılama görüntü verisi olan biyomedikal verilerin analizinde maliyeti düşürmede etkili olduğu gösterilmiştir (Czaja & Ehler, 2013). Bununla birlikte, LÖ ve SÖ'nün gerektirdiği graf oluşturma ve özvektör hesaplama adımları, hiperspektral görüntü piksellerinin sayısı arttıkça aşırı derecede maliyetli olabilmektedir (Gao vd., 2018). Bu hesaplama yükünün üstesinden gelmek için, hiperspektral görüntünün süperpikselleri halinde önceden kümelenebilir. Her süperpiksel onlarca, yüzlerce ve hatta binlerce orijinal görüntü pikselini temsil edebilmektedir. Süperpiksellerle girdi olarak LÖ veya SÖ tabanlı boyut azaltma işlemi gerçekleştirmek

hem graf oluşturma hem de özvektör hesaplaması için gereken hesaplama çabasını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu çalışmanın amacı hiperspektral görüntü verisinin graf temsili kullanılarak boyut indirgeme algoritmaları ile sınıflandırma başarısını optimize etmektir. PSO optimizasyonu ile en iyi sınıflandırma özvektör değeri bulunarak görüntüde sınıflandırma yapılmaktadır. Hiperspektral görüntü sınıflandırmada benzer çalışmalar yaygın olarak tek veri seti üzerinde sınıflandırma yapmışlardır (Zhang vd., 2015). Çalışmamıza 2 veri seti daha ekleyerek sonuçların farklı veri setlerinde nasıl değişim gösterdiği ve PSO algoritmasının verimliliği ölçülmüştür. Yapılan analizler sayısal sonuç ve görsellerle detaylandırılmıştır. Çalışmamızda birden fazla hiperspektral veri setinin graf veri yapısına dönüştürülerek boyut indirgenmesi işleminde bant sayısının ve verinin içerdiği sınıf adedinin sınıflandırma doğruluğu üzerindeki performansının iyileştirilmesi incelenmiştir. Bu doğrultuda literatürde varsayılan özvektör değerinin veri setlerine göre değiştiği sonucuna ulaşılmıştır. Her veri seti için farklı değerlerde özvektör ile elde edilen sınıflandırma başarısının PSO algoritması ile artırıldığı ortaya konmuştur. Çalışmanın geri kalanı materyal ve yöntem, bulgular ve tartışma, sonuç ve öneriler bölümleri'nden oluşmaktadır. Hiperspektral görüntünün graf veri temsili Materyal ve Yöntem kısmında detaylandırılmış, PSO ile sınıflandırma sonucu Bulgular ve Tartışma Bölümü'nde irdelenmiştir.

2. Materyal ve yöntem

2. Material and method

Şekil 1'de ilk adım olarak süperpiksele dönüştürme, ikinci adım olarak öznelik çıkarımı işlemleri anlatılmaktadır. Son 2 adımda ise özneliklerden faydalanılarak matris tipinde yeni görüntü verisinin LÖ ve SÖ algoritmaları ile boyutu indirgenerek graf elde edilme süreci ve son olarak bu graf temsili ile sınıflandırma işleminin gerçekleştirildiği anlatılmaktadır. Çalışmada kullanılan veri setlerinde ön işleme adımı olarak bir ölçeklendirme faktörü belirlenmiş olup, görüntü piksel değerleri bu faktör kullanılarak normalize edilmiştir.



Şekil 1. Çalışma akış şeması

Figure 1. Algorithm schema

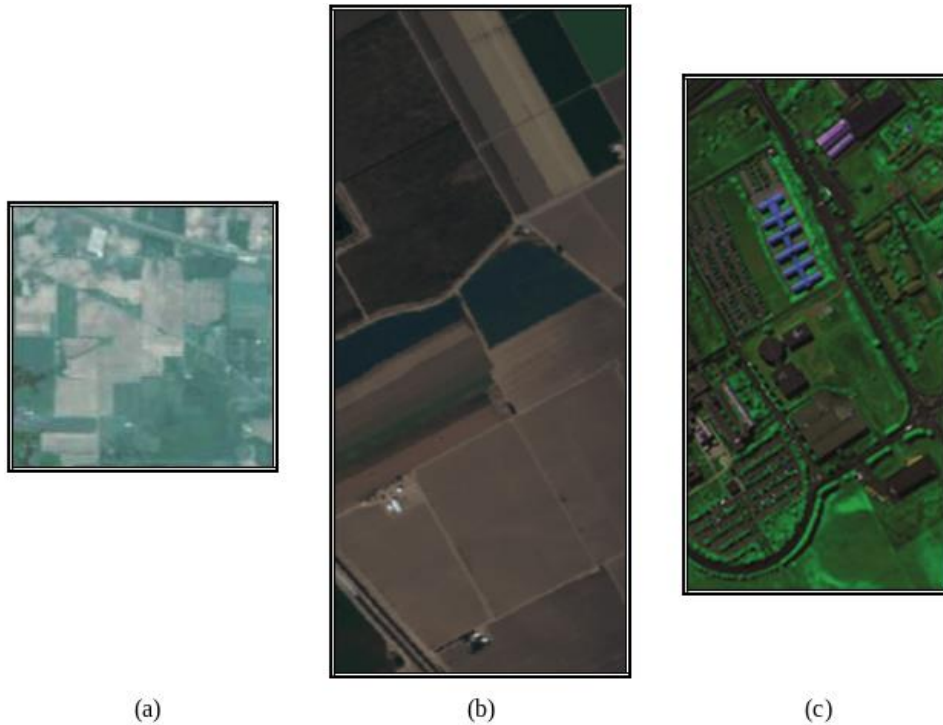
2.1. Hiperspektral görüntü veri setleri

2.1. Hyperspectral image datasets

Çalışmada kullanılan ilk veri seti Kuzeybatı Indiana'da bulunan Indian Pines sahasından AVIRIS sensörü ile toplanmıştır. Görüntü 145x145 piksel çözünürlüğünden ve 220 spektral banttan oluşmaktadır. Indian Pines sahnesinin üçte ikisi tarım ve üçte biri orman veya diğer çok yıllık doğal bitki örtüsünü içermektedir. İki ana çift şeritli otoyol, bir demiryolu hattının yanı sıra bazı düşük yoğunluklu konutlar, diğer inşa edilmiş yapılar ve daha küçük yollar bulunmaktadır. Görüntü haziran ayında çekilmiş olduğundan, mevcut mahsullerden bazıları, mısır ve soya fasulyesi %5'ten az kapsama alanıyla büyümenin ilk aşamalarında. Görüntü veri seti 16 sınıfa ayrılmıştır. 20 metre uzamsal çözünürlüğe sahiptir.

Diğer veri seti Salinas Vadisi, Kaliforniya üzerinden AVIRIS sensörü tarafından toplanmış ve yüksek uzaysal çözünürlük sayılan 3,7 metre piksel düzeyinde karakterize edilmiştir. Görüntü 512x217 piksel çözünürlüğünden ve 224 spektral banttan oluşmaktadır. Kapsanan alan 217 örnekle 512 hattan oluşmaktadır. Sebze, çıplak toprakları ve bağ tarlalarını içermektedir. Veri seti 16 sınıf içermektedir. Son veri seti olan Pavia Üniversitesi, İtalya'nın Pavia şehri üzerinden elde edilmiş görüntü veri setidir. Yansıtıcı optik sistem görüntüleme spektrometresi (ROSIS-3) kullanılarak sensör tarafından toplanmıştır. Görüntü 610x340 piksel ve 103 spektral banttan oluşmaktadır. Görüntü, asfalt, çayır, çakıl, ağaçlar, metal levha, çıplak toprak, bitüm, tuğla ve gölge dahil olmak üzere toplam 42.776 etiketli örnekle 9 sınıfa bölünmüştür. Şekil 2'de üç spektral veri seti de üç bantta görselleştirilerek ifade edilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü üzere RGB bant değerleri bütün veri setleri için sırasıyla 29, 15 ve 12 değerlerine sahiptir.

Çalışmada kullanılan ve herkesin erişimine açık olan hiperspektral görüntü veri setleri Bask Ülkesi Üniversitesi Hesaplamalı Zeka Grubu web sitesinden 16.01.2024 tarihinde indirilmiştir (Grupo De Inteligencia Computacional (GIC), 2021). Yaygın olarak Indian Pines veri seti üzerinde sınıflandırma yapılan çalışmalara ek olarak Salinas ve Pavia Üniversitesi veri setleri de çalışmamıza eklenmiştir. Bu veri setlerinden Salinas veri seti Indian Pines ile aynı adette sınıf sayısı içermektedir. Pavia Üniversitesi ise 9 adet sınıfla daha az sayıda sınıf içermektedir. Salinas veri setinin tercih edilme sebebi aynı sınıf sayısına sahip farklı bir veri seti olmasıdır ve Pavia Üniversitesi veri seti ise farklı sınıf sayısına sahip başka bir veri seti olması nedeniyle tercih edilmiştir. Indian Pines veri setine iki veri seti daha eklenerek boyut indirgeme işleminin farklı veri setleri üzerindeki sınıflandırma performansları irdelenmiş olup sonuçlar PSO algoritması ile iyileştirilmiştir.



Şekil 2. a) Indiana pines veri seti, b) Salinas veri seti, c) Pavia üniversitesi veri seti
Figure 2. a) Indiana Pines dataset, b) Salinas dataset, c) Pavia university dataset

Tablo 1. Veri setlerine ilişkin tanımlayıcı istatistikler
Table 1. Descriptive statistics for datasets

Indian Pines		Salinas	Pavia Üniversitesi
Sınıf No	Örnek Sayısı	Örnek Sayısı	Örnek Sayısı
1	46	2009	824
2	1428	3726	820
3	830	1976	816
4	237	1394	808
5	483	2678	808
6	730	3959	1260
7	28	3579	476
8	478	11271	824
9	20	6203	820
10	972	3278	
11	2455	1068	
12	593	1927	
13	205	916	
14	1265	1070	
15	386	7268	
16	93	1807	

Tablo 1’de her üç veri seti için yer gerçeği bilgilerinin piksel bazında adedi paylaşılmıştır. Bu sınıf bilgileri veri setlerini meydana getirmektedir. Örneğin Indian Pines veri setinde 2 numaralı sınıf 1428 pikselden oluşmaktadır. Çalışma kapsamında bu pikseller eğitim ve test veri seti olarak ayrılıp sınıflandırma işlemi yapılmaktadır.

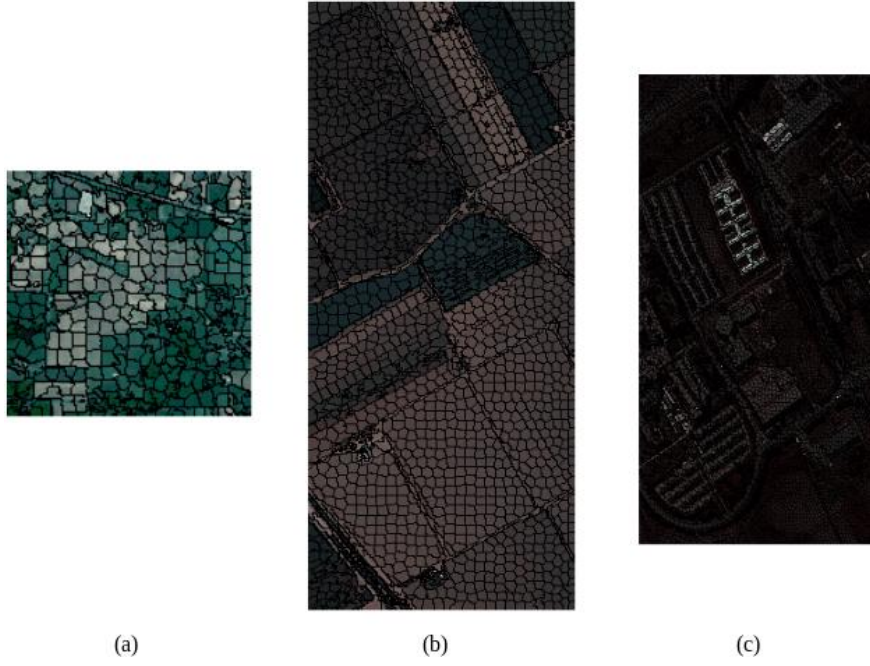
2.2. Basit doğrusal yinelemeli kümeleme (BDYK) algoritması

2.2. Simple linear iterative clustering (SLIC) algorithm

BDYK süperpiksel algoritması, diğer süperpiksel yöntemlerine nispeten literatürde yaygın kullanılan bir algoritmadır (Achanta vd., 2012). Görüntüdeki her pikselin hem spektral hem de uzamsal özelliklerini içeren bir özellik uzayında uygulanan k-ortalama kümelemenin bir versiyonu olarak tanımlanmaktadır. Süperpiksellerin boyutunun ve düzenliliğinin kontrolünü sağlayan parametrelere ve yüksek hesaplama hızına sahiptir. Bununla birlikte birden fazla spektral banda kolayca genelleştirilebilmektedir. BDYK ile ön işleme adımında S ve m parametreleri kullanılmıştır. Bu parametlerden S süperpiksel büyüklüğünü m ise süperpiksel düzenliliğini ifade etmektedir. BDYK süperpikselleri aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir: İlk adım olarak görüntüdeki her piksel için bir $\Psi(x, y)$ öznitelik vektörü oluşturulur:

$$\Psi(x, y) = \begin{bmatrix} \lambda x \\ \lambda y \\ I(x, y) \end{bmatrix} \quad (1)$$

Burada x ve y uzamsal konumu belirtmektedir. $I(x, y)$ her bant için kod değerlerinin vektörüdür ve λ ise uzamsal ve spektral bilgilerin etkisini değiştiren bir parametredir. λ parametresi, bir süperpikselin nominal boyutunun $S \times S$ olduğu varsayıldığında ve m'nin doğrudan süperpiksel düzenliliğiyle ilişkili olduğu düşünüldüğünde m/S oranı olarak ifade edilmektedir (Zhang vd., 2015). İkinci adım boyutu S olan düzenli bir ızgara üzerinde $C_k = \Psi(x_k, y_k)$ küme merkezlerinin başlangıç kümesini oluşturulur. Her küme merkezi $n \times n$ komşuluk ilişkisindeki en düşük eğim konumuna taşınır. (x, y) ile gösterilen her piksel $\|\Psi(x, y) - \Psi(x_k, y_k)\|$ mesafesine göre en yakın küme merkezine atanır. Algoritmayı hızlandırmak için bu adım yalnızca $2S \times 2S$ komşuluğundaki küme merkezleri aranarak basitleştirilebilir. Her küme merkezi, tanımlandığı piksellerin merkezine göre güncellenir. Ardışık küme merkezi güncellemeleri arasındaki mesafe önceden belirlenmiş bir eşik altına düşene kadar tekrarlanır. Son adım olarak en büyük komşu kümeye bağlanacak ayrık bölümler yeniden etiketlenir.

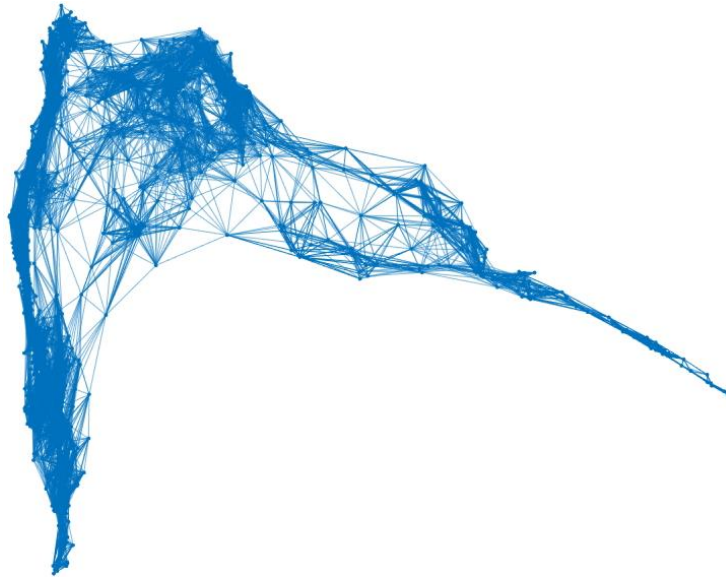


Şekil 3. a) Indiana Pines pines süperpikselleri, b) Salinas süperpikselleri, c) Pavia üniversitesi süperpikselleri
Figure 3. a) Superpixels of Indiana Pines, b) Superpixels of Salinas, c) Superpixels of Pavia university

2.3. Laplacian özharitaları (LÖ) ve schrödinger özharitaları (SÖ) boyut indirgeme algoritmaları

2.3. Laplacian eigenmaps (LE) and schrödinger eigenmaps (SE) dimension reduction algorithms

Hiperspektral görüntü veri setlerinde bant sayısının artmasının yanı sıra uzamsal olarak bilgi içeren piksel çözünürlüğü arttıkça da işlem kapasitesi artmaktadır. Çalışma kapsamında Indiana Pines veri setinde uzamsal çözünürlük 145x145 olduğu için BDYK ile süperpiksel elde etme işlemi diğer iki veri setine nispeten daha kısa sürmektedir. Fakat Salinas 512x217 uzamsal çözünürlük ile işlem kapasitesini arttırmakta, bu kapasite 610x340 uzamsal çözünürlükteki Pavia Üniversitesi veri seti ile en fazla ve maliyetli boyutuna ulaşmaktadır. Maliyeti azaltmak için, süperpiksellerin her birinin bir düğüm olarak ifade edildiği graf veri yapısı kullanılması önerilmektedir. Graf veri yapısı sayesinde her bir süperpiksel düğüm, süperpiksellerin en yakın komşuları ile ilişkileri ise düğümleri birbirine bağlayan kenarlar ile temsil edilmektedir. Böylece süperpiksellerin hem uzamsal hem spektral komşuluk bilgileri elde edilmekte ve graf veri yapısı ile tüm detaylar etraflıca ele alınmaktadır.



Şekil 4. Salinas veri seti süperpiksellerinin graf ile temsili
Figure 4. Graph representation of Salinas dataset superpixels

Şekil 4’te görülen graf boyut indirgeme algoritmalarına süperpikselerin girdi olarak verildiği yöntemde çıktı olarak üretilmiştir. Graf tabanlı boyut indirgeme algoritmalarında en yaygın kullanılan iki algoritma LÖ ve SÖ algoritmalarıdır (Zhang vd., 2015). BDYK ile oluşturulan süperpikseller graf veri yapısına dönüştürülerek boyut indirgeme algoritmalarına girdi olarak verilmektedir. LÖ ile SÖ temelde aynı işlem adımlarından geçerek görüntüyü graf veri yapısına dönüştürür ve bu veri üzerinde indirgeme yapmaktadır (Verdoja & Grangetto, 2020). Fakat SÖ algoritmasında farklı olarak Schrödinger potansiyeli matrisi kullanılmakta ve bu matris üzerinden görüntü graf veri yapısına dönüştürülmektedir (Ghasrodashti vd., 2017). Schrödinger potansiyeli matrisi, hiperspektral görüntülerdeki piksel değerlerinin bir matrisini oluşturur. Bu matris, görüntüdeki renk veya spektral değerlerin fiziksel olarak ifadesidir ve genellikle hiperspektral görüntülerin spektral bantlarındaki yoğunlukların dağılımını içerir. Schrödinger özharitası ise bu potansiyel matrisi kullanarak hiperspektral görüntüleri düşük boyutlu bir uzaya dönüştüren bir boyut indirgeme tekniğidir. Bu sayede, hiperspektral verilerdeki önemli özelliklerin korunması ve analiz edilmesi daha etkili hale gelir (Cahill vd., 2014). Bu iki algoritma ile graf veri yapısı elde edildikten sonra uzamsal ve spektral olarak boyut indirgemenin son adımı olan Uzamsal Spektral Schrödinger Özharitaları (USSÖ) kullanılmaktadır (Fejjari vd., 2021). Bu yöntemle graf tabanlı veri ikinci kez indirgenmekte, veri daha düşük boyutta temsil edilmektedir.

Görüntünün graf temsili oluşturmakta ilk adım LÖ ve SÖ algoritmaları ile süperpikselerin komşuluk ilişkisini incelemektir. Her bir süperpikselin komşuluğu k -en yakın ortalamalar yöntemi kullanılarak oluşturulmaktadır. Görüntünün spektral ve uzamsal olarak komşuluk ilişkisi ayrı ayrı incelenmektedir. Bu iki komşuluk matrisi LÖ ve SÖ boyut indirgeme algoritmaları ile indirgenerek graf temsili elde edilmektedir. LÖ aşağıdaki adımları içeren kullanımı yaygın bir graf tabanlı boyut azaltma algoritmasıdır:

1. Dğümlerin her birinin X ve kenarların her birinin E ile ifade edildiği köşeler arasındaki ilişkinin temsil edildiği yönlendirilmemiş bir $G = (X, E)$ grafiği oluşturulmaktadır.
2. E 'de tanımlanmış kenarlar için ağırlıklar tanımlanmaktadır.
3. $L = D - A$ ile Laplacian matrisi elde edilmektedir. Burada D derece matrisi, A ise dğümlerin her biri için komşuluk matris bilgisini içermektedir.

Kenar ağırlıklarını tanımlamak için ısı çekirdeği yaygın bir seçimdir; yani $W_{i,j}$ ağırlığı şu şekilde tanımlanır:

$$\exp\left(-\|x_i - x_j\|^2 / \sigma\right) \quad (2)$$

LÖ'nün basit ancak güçlü bir genellemesi olan SÖ, mevcut olabilecek veriler hakkında ekstra bilgileri kodlayan potansiyel bir V matrisi içerir. Potansiyel matrisi, X 'teki noktalar için Y 'deki karşılık gelen noktaları orijine doğru çeken bariyer potansiyellerini veya X 'teki noktalar için Y 'deki karşılık gelen noktaları birbirine doğru çeken küme potansiyellerini içerir. Bariyer potansiyelleri, V 'nin negatif olmayan bir diyagonal matris olarak tanımlanmasıyla oluşturulur; $V_{i,i}$ seçilen x_i 'lerin her biri için pozitif olarak tanımlanır. Küme potansiyelleri, V 'nin, x_i ve x_j arasındaki bireysel küme potansiyellerini kodlayan köşegen olmayan $V_{i,j}$ matrislerinin ağırlıklı toplamı olarak tanımlanmasıyla oluşturulur:

$$V_{k,l}^{(i,j)} = \begin{cases} 1, & (k, l) \in (i, i), (j, j) \\ -1, & (k, l) \in (i, i), (j, j) \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

Tanımlanmış bir potansiyel matris ile SÖ, LÖ ile aynı şekilde ilerler, ancak 3. adımdaki geliştirilmiş özvektör probleminin yerini $(L + \alpha V)f = \lambda Df$ problemi alır, burada α , Laplace matrisi ve potansiyel matrisin katkılarını göreceli olarak ağırlıklandırmak için seçilen bir parametredir. Bir çalışmada, grafleri spektral bilgilerle tanımlayan ve uzamsal yakınlığı kodlamak için küme potansiyellerini kullanan Uzamsal-Spektral Schrödinger Öz Haritaları (USSÖ) algoritması önerilmiştir (Cahill vd., 2015). Kenarlar, köşelerin spektral bileşenleri arasındaki yakınlığa göre tanımlanır ve kenar ağırlıkları aşağıdakilere göre tanımlanır:

$$W_{i,j} = \begin{cases} \exp\left(\frac{-\|x_i^f - x_j^f\|^2}{\sigma_f^2}\right), & (x_i, x_j \in \varepsilon) \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

Bir küme potansiyeli matrisi V , köşelerin uzaysal bileşenleri arasındaki yakınlığı kodlamak için tanımlanır:

$$V = \sum_{i=1}^k \sum_{x_j \in N_{\alpha}^p(x_i)} V^{(i,j)} \cdot Y_{(i,j)} \cdot \exp\left(\frac{-\|x_i^p - x_j^p\|^2}{\sigma_p^2}\right) \quad (5)$$

Burada $N_{\alpha}^p(x_i)$, uzaysal bileşenleri x_i 'nin uzaysal bileşenlerinin α -komşuluğunda olan X 'teki noktalar kümesidir.

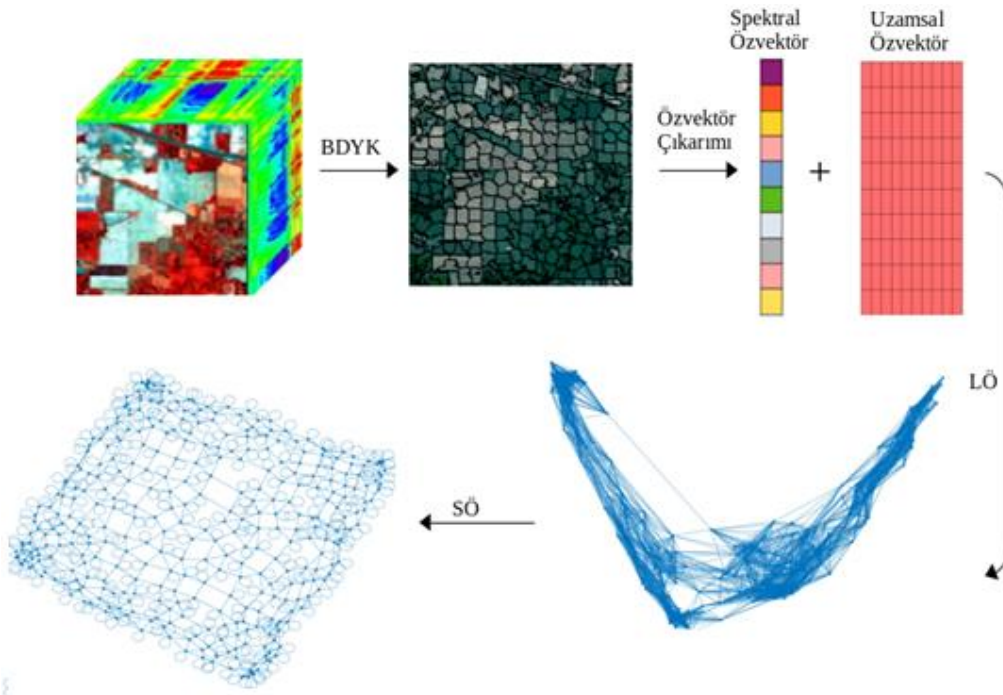
$$N_{\alpha}^p(x_i) = \{x \in X - x_i \mid \|x_i^p - x^p\| \leq \alpha\} \quad (6)$$

2.4. Hiperspektral görüntü verisinin graf tabanlı temsili

2.4. Graph-Based representation of hyperspectral image data

Hiperspektral görüntü verisinin graf veri yapısına dönüştürülme aşamasında ön işlem adımı olarak süperpikselle bölme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süperpikselle bölme için çok çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. Bu yaklaşımlardan çalışma kapsamında BDYK yöntemini uygulama tercih edilmiştir. BDYK algoritması için süperpiksel boyutu (S) ve süperpiksel düzenliliği için (m) parametreleri kullanılmıştır. Daha sonra süperpiksellerin her biri için k -en yakın ortalamalar yöntemi kullanılarak hem uzamsal hem spektral uzayda komşuluk matris bilgileri çıkarılmıştır. Bu matrisler LÖ ve SÖ yöntemi ile boyut indirgeme adımlarından geçirilmiş ve görüntünün graf temsili çıktı olarak elde edilmiştir. Son adım olarak elde edilen graf temsili USSÖ algoritması ile işlenerek öz vektörler çıkarılmış ve değerleri analiz edilerek bu vektörlerle sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Görüntü verisinden graf temsili elde edilmesi sürecine kadar birçok algorithmadan faydalanılmıştır. Süperpiksel oluşturma için SLIC algoritmasının tercih edilme sebebi diğer algoritmalara göre hızlı, basit ve daha düzenli olmasıdır. SLIC hem renkli hem gri tonlamalı görüntülerde bant sayısından bağımsız daha iyi sonuçlar üretmektedir. Süperpiksel merkezleri, uzaysal bir yakınlık ve renk benzerliği ölçütü ile güncellenir. Bu, süperpiksel segmentlerinin daha homojen ve düzgün olmasına yol açmaktadır. Diğer algoritmalar bu düzenliliği her zaman sağlayamayabilmektedir. Boyut indirgeme aşamasında kullanılan LÖ ve SÖ algoritmaları hiperspektral görüntü verileri için bant bazında daha detaylı bilgiler sunmaktadır. Piksel bazında ve tüm bant bilgilerini en ince ayrıntısına kadar işleyip graf temsil elde etmede başarılı sonuçlar sunmaktadır.



Şekil 5. Hiperspektral görüntü verisinin graf tabanlı temsili
Figure 5. Graph-based representation of hyperspectral image data

Şekil 5’te belirtildiği üzere hiperspektral veriden BDYK algoritması ile süperpikseller elde edilmektedir. Süperpikseller hem spektral hem uzamsal olmak üzere uzayda 3 boyutlu temsil edilen görüntünün her boyutta özvektör bilgisine hakim olmaktadır. Graf tabanlı boyut indirgeme algoritmaları olan LÖ ve SÖ ile veri boyutu ilk adımda BDYK ile indirgenmiş görüntü graf ile temsil edilmektedir. Son olarak USSÖ yöntemi ile elde edilen graf veri yapısı ikinci kez indirgenmekte ve böylece sınıflandırma işlemi için gerekli girdi graf verisi hazır hale getirilmektedir. LÖ adımı sonrası elde edilen graf veri yapısı süperpiksellerin her birinin düğüm olarak ifade edildiği, kenarların ise komşuluk bilgilerini temsil ettiği veri yapısıdır. Schrödinger Özharitalarında potansiyel matrisin kullanımı ile veri daha sade ve işlemesi kolay hale getirilmektedir.

2.5. Parçacık sürü optimizasyon tabanlı boyut indirgeme

2.4. Particle swarm optimization based size reduction

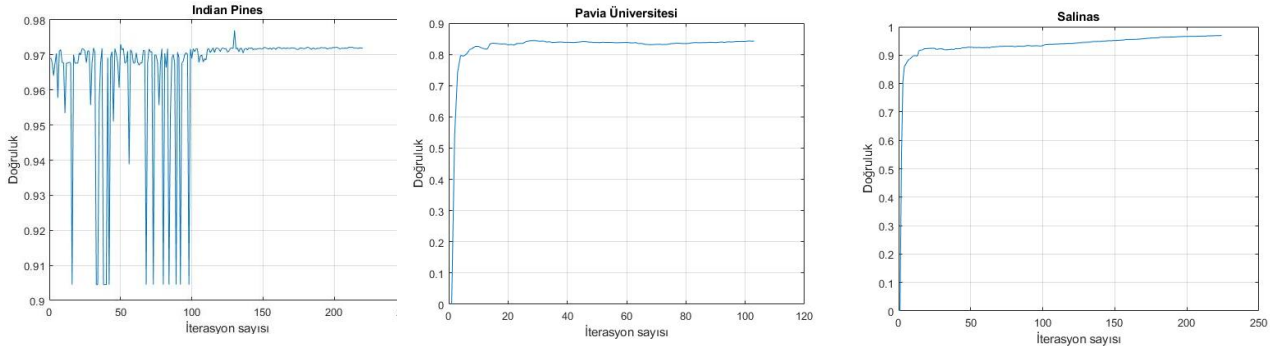
PSO evrimsel hesaplama teorisine göre sürü halinde hareket eden hayvanlardan esinlenerek geliştirilmiş bir optimizasyon yöntemidir. Sürü halinde hareket eden hayvanların güvenlik ve yiyecek arayışı esnasında hareketleri gözlemlenerek sorun karşısında optimum amaca ulaşma biçimleri incelenmiştir. Bu yöntemde her birey parçacık, parçacıkların oluşturduğu küme ise sürüdür. Her bir parçacık kendi pozisyonunu, bir önceki tecrübesinden yararlanarak sürüdeki en iyi pozisyona doğru ayarlar. Boyut indirgeme algoritmaları ile sınıflandırma işleminde varsayılan özvektör sayısı 50 olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni yaygın olarak sınıflandırma işlemlerinde bu değerin kullanılmasıdır. Çalışma kapsamında USSÖ algoritması ile görüntü verilerinden optimum özvektör sayısı çıkarımı yapılmıştır. Görüntüden elde edilen özvektör sayı adedinin sınıflandırma başarısı üzerindeki etkisi büyüktür. Bu nedenle PSO algoritması ile optimize edilen parametre özvektör sayısıdır. Görüntüden çıkarılacak en iyi özvektör sayısı PSO ile belirlenmiş ve bu değerlere göre ikinci bir sınıflandırma işlemi daha gerçekleştirilmiştir. Kullanımı yaygın özvektör sayısı ile yapılan sınıflandırma PSO ile karşılaştırıldığında, PSO ile yapılan sınıflandırmada başarı artışı görülmektedir. Sonuçlar Bulgular ve Yöntemler Bölümü’nde belirtilmiştir. Parçacık Sürü Optimizasyon Algoritması ile yapılan çalışmalarda hiperspektral görüntünün spektral uzamsal sınıflandırması üzerine yaklaşımların yüksek başarı ortaya koyduğu gözlemlenmiştir (Suresh & Lal, 2019). Algoritma sözde kodu aşağıdaki gibidir:

```

Initialization:
  for i=1 to max_iter
    Xmin < Xi < Xmax (for randomly position)
    Vmin < Vi < Vmax (for randomly velocity)
    Pi=Xi
  end for
  Evaluate particle
  Determine current best position for particle
While:
  (until termination stop criterion & t < max_time)
  for i=1 to max_iter
    update Vi and Xi
    If Xi > limit ise Xi=limit
    Evaluate objective function
    update Vi and Xi
  end for
end while

```

Çalışmamızda PSO ile optimize işleminin odak noktası, graf tabanlı boyut indirgeme işlemi ne kadar indirgendiğinde optimum sınıflandırma başarısı elde edileceğidir. Boyut indirgeme için kullanılan bu parametre özvektör parametresidir. Görüntü veri setlerinin her biri farklı sayıda bantlardan oluşmaktadır. Bu nedenle literatürde yaygın olarak kullanılan 50 adet özvektör bilgisinin her veri seti için farklılık oluşturması gerekliliği beklenmektedir. 1 adet özvektör değeri ise anlamlı bilgi açısından oldukça kısır kalmaktadır. PSO ile bu parametrenin değeri 2’den başlanıp görüntünün içerdiği bant sayısına kadar tüm değerlere eşitlenerek sınıflandırma başarısı ölçülmüştür. PSO optimum sınıflandırma başarısını verecek özvektör sayısını bu şekilde belirlemiştir. Uygunluk fonksiyonunun amacı, belirli bir boyut sayısında (eigenvectors) hiperspektral görüntülerin en iyi şekilde sınıflandırılmasını sağlamaktır. Varsayılan özvektör değerinin parametre olarak alındığı PSO sürecinde uygunluk fonksiyonu $1 - GD$ olarak tanımlanmıştır. Genel doğruluk bilgisinin 1’den çıkarılması sınıflandırma hatası olarak değerlendirilmektedir. PSO algoritması bu hatayı minimize etmeye çalışmaktadır. Sonuç olarak PSO, fonksiyona verilen özvektör değeri parametresini optimize ederek sınıflandırma hatasını minimize etmeye çalışmaktadır. Böylece en iyi sonuca ulaşılmaktadır. Şekil 6’da ayrıca PSO iterasyon-genel doğruluk grafikleri paylaşılmıştır.



Şekil 6. PSO iterasyon-genel doğruluk grafiği
Figure 6. PSO iteration-overall accuracy graph

3. Bulgular ve tartışma

3. Results and discussion

Çalışma kapsamında 3 veri seti olan Indian Pines, Salinas ve Pavia Üniversitesi verileri kullanılmıştır. Doğruluk metrikleri olarak genel doğruluk (GD), ortalama doğruluk (OD), ortalama kesinlik (OK), ortalama hassasiyet (OH) ve ortalama özgüllük (OÖ) belirlenmiştir. Bu doğruluk metrikleri temelinde Tablo 2’de yer alan metriklere dayanarak oluşturulmuştur. Tablo 2’de belirtilen True Positive (TP), True Negative (TN), False Positive (FP) ve False Negative (FN) sınıflandırma metriklerinin bir makine öğrenmesi yönteminde sınıflandırma işleminde neyi ifade ettiği aşağıdaki gibi açıklanmaktadır:

TP: Sınıflandırma işleminde doğru olarak sınıflandırılmış sınıfı doğru sınıf olarak tahmin etme sayısı.
TN: Sınıflandırma işleminde yanlış olarak sınıflandırılmış sınıfı yanlış sınıf olarak tahmin etme sayısı.
FP: Sınıflandırma işleminde doğru olarak sınıflandırılmış sınıfı yanlış sınıf olarak tahmin etme sayısı.
FN: Sınıflandırma işleminde yanlış olarak sınıflandırılmış sınıfı doğru sınıf olarak tahmin etme sayısı.

Tablo 2. Sınıflandırma performansı metrikleri ve formülleri
Table 2. Classification performance metrics and formulas

Metrik	Formül	Metrik	Formül
	$\frac{TP + TN}{TP + FP + FN + TN}$		$\frac{TP}{TP + FP}$
Doğruluk		Kesinlik	
	$\frac{TP + FN}{TP + FN}$	Özgüllük	$\frac{FP + TN}{FP + TN}$

GD, doğru tahmin edilen test piksellerinin sayısının toplam test piksellerinin sayısına oranı olarak tanımlanır. OD, OK, OH ve OÖ, Tablo 2’de gösterildiği gibi her bir sınıf karışıklık matrisinden hesaplanan sınıf başına doğruluk, hassasiyet, duyarlılık ve özgüllüğün ortalamasıdır.

Tablo 3. Varsayılan özvektör değeri (n=50) ve PSO sonrası iyileştirilmiş özvektör değerlerine (n) göre DVM sınıflandırma doğrulukları

Table 3. SVM classification accuracies based on default eigenvector value (n=50) and post-PSO improved eigenvector values (n)

	Indian Pines		Salinas		Pavia Üniversitesi	
	n=50	n=130	n=50	n=120	n=50	n=40
GD	0.9730	0.9770	0.9275	0.9409	0.9273	0.9299
OD	0.9966	0.9971	0.9909	0.9926	0.9838	0.9844
OK	0.9165	0.9119	0.9370	0.9445	0.9033	0.9097
OH	0.9763	0.9796	0.9351	0.9469	0.9210	0.9276
OÖ	0.9981	0.9984	0.9948	0.9958	0.9903	0.9906

Varsayılan değerler olarak yaygın kullanılan 50 değerinin manuel olarak belirlendiği (Zhang vd., 2015) özvektörlerle sınıflandırma sonuçları Tablo 3'te görüldüğü gibidir. Indian Pines verisinin bant sayısı 220'dir. Bant sayısı 130'a indirgenerek yapılan sınıflandırma sonucunda OK dışında tüm doğruluk metriği bilgilerinde artış gözlemlenmektedir. Salinas verisi 224 banttan oluşmakta ve PSO ile bulunan 120 özvektör sayısında en iyi sınıflandırma başarısının elde edildiği görülmüştür. Pavia Üniversitesi verisi içinse tüm metriklerde başarı artışı görülmekte ve 103 bant 40 banta indirgenmiş olarak sonuç elde edilmiş olmaktadır. Sonuç olarak en iyi doğruluğun nasıl sağlanması gerektiği noktasında boyut indirgeme sonrası n değeri PSO ile iyileştirilmiş ve her bir veri seti için en yüksek sınıflandırma başarısını veren sayılar elde edilmiştir. Her bir görüntü veri setinin barındırdığı sınıf sayıları ve bu sınıfların her biri için hesaplanmış doğruluk değerleri Tablo 4'te belirtilmiştir.

Tablo 4. Hiperspektral veri seti sınıflarının GD doğrulukları
Table 4. GD accuracies of hyperspectral dataset classes

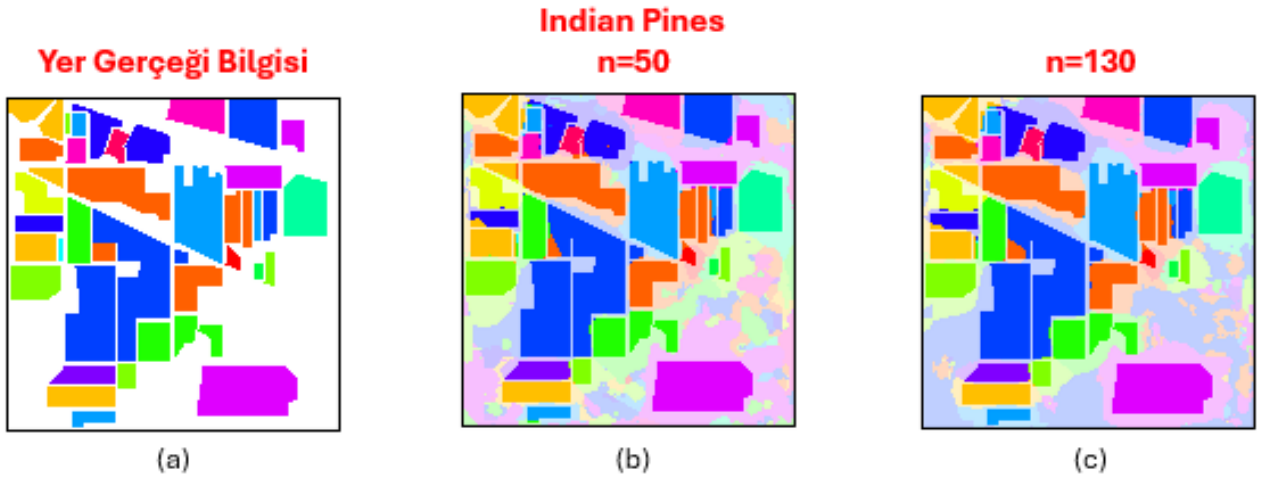
Indian Pines			Salinas		Pavia Üniversitesi	
Sınıf No	Sınıf Adı	GD (%)	Sınıf Adı	GD (%)	Sınıf Adı	GD (%)
1	Yonca	0.9992	Brokoli 1	0.9957	Asfalt	0.9767
2	Mısır-işlenmemiş	0.9918	Brokoli 2	0.9942	Çayırlar	0.9644
3	Mısır-az işlenmiş	0.9950	Nadas toprak	0.9943	Çakıl	0.9850
4	Mısır	0.9989	Nadas toprak kaba	0.9983	Ağaçlar	0.9924
5	Çimen-otlak	0.9972	Nadas toprak düz	0.9961	Boyalı Metal Levhalar	0.9993
6	Çimen-ağaç	0.9979	Anız	0.9986	Çıplak Toprak	0.9690
7	Çimen-biçilmiş otlak	1.0000	Kereviz	0.9960	Zift	0.9914
8	Saman	1.0000	Üzümler	0.9633	Bloke Tuğla	0.9825
9	Yulaf	0.9982	Yetişen Üzüm	0.9967	Gölgeler	0.9990
10	Soya fasulyesi-işlenmemiş	0.9928	Mısır	0.9910		
11	Soya fasulyesi-az işlenmiş	0.9913	Roman Marulu 4. Hafta	0.9976		
12	Soya fasulyesi	0.9953	Roman Marulu 4. Hafta	0.9987		
13	Buğday	0.9995	Roman Marulu 4. Hafta	0.9980		
14	Orman	0.9984	Roman Marulu 4. Hafta	0.9962		
15	Bina-Çimen-Ağaç-Araç	0.9997	Üzüm Bağı	0.9716		
16	Kaya-Çelik-Bina	0.9988	Üzüm Bağı Çift Düşey	0.9955		

Varsayılan özvektör değerinin 50 olarak belirlendiği çalışmada (Zhang vd., 2015) bu değer tek bir veri seti için belirlendiği görülmektedir. Çalışmamızda Indian Pines veri seti için belirlenen bu değer diğer hiperspektral veri setleri için optimum olup olmayacağı incelenmiştir. Ayrıca Indian Pines veri seti için belirlenen bu özvektör değerinin PSO ile iyileştirilip iyileştirilmeyeceği analiz edilmiştir. PSO ile yapılan analiz sonucunda 130 özvektör değeri kullanıldığında daha iyi sınıflandırma başarısı elde edilmiştir. Tablo 3'te görüldüğü üzere 50 özvektör değeri ile elde edilen sınıflandırma başarılarının PSO sonrası tüm GD ve OD metriklerinde arttırıldığı gözlemlenmiştir. Indian Pines ve Salinas veri setleri için optimum özvektör sayısı 130 ve 120 iken Pavia Üniversitesi için bu değer 40'tır. PSO ile belirlenmiş bu değerlerin veri setlerinin bant sayıları ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Indian Pines veri seti 220 banttan, Salinas veri seti 224 banttan ve Pavia Üniversitesi veri seti ise 103 banttan oluşmaktadır. Her üç veri seti için sahip olduğu bant sayısının yaklaşık yarıya indirgendiği zaman iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. 220 bant 130'a, 224 bant ise 120'ye ve 103 bant 40'a indirgenerek en iyi sınıflandırma sonucu elde edilmiştir. Pavia Üniversitesi'nde özvektör değerinin 50'den daha düşük olması veri setinin içerdiği sınıf sayısı ile ilgilidir. Diğer veri setleri 16'şar sınıf içerirken Pavia Üniversitesi veri seti 9 sınıf içermektedir. Veri setinde sınıf sayısı ve bant sayısı arttıkça veri

daha karmaşık bir graf ile temsil edilmekte ve indirgenme işleminde özvektör değeri buna göre daha yüksek bir değere sahip olmaktadır. Özvektör değeri 50 iken Indian Pines ve Salinas veri setleri için programın çalışma süresi değer 130 ve 120 olduğunda artmaktadır. Pavia Üniversitesi için ise süre azalmaktadır. Çalışma süresi özvektör değeri ile doğru orantılıdır. Tablo 3'te belirtildiği gibi PSO kullanılarak elde edilen optimum özvektör sayısı ile GD, OD, OK, OH, OÖ metriklerinin bütün değerlerinin Salinas ve Pavia Üniversitesi veri setleri için artırılması sağlanmıştır. Indian Pines veri setinde ise OK dışında tüm metrik değerleri artırılmıştır.

Tablo 3'te Zhang'a göre elde edilen sonuçlar özvektör yani n parametresinin 50 değerinde iken bulunmuş sınıflandırma sonuçlarıdır (Zhang vd., 2015). Bu çalışmada PSO optimizasyon algoritması kullanılarak Indian Pines veri seti için en iyi sınıflandırma sonucunun verilmesini sağlayan n parametresi 130 olarak iyileştirilmiştir. Tüm doğruluk metriklerinde sınıflandırma başarısının artırıldığı gözlemlenmiştir. Çalışmada kullanılan veri setlerinin her biri için eğitim test veri seti ayrımı farklı oranlardadır. Indian Pines ve Pavia Üniversitesi veri seti için verinin %10'u eğitime geri kalanı teste ayrılmıştır. Salinas veri seti için ise eğitim kısmına ayrılan veri %1 olarak belirlenmiştir. Her veri setinin barındırdığı sınıf ve bu sınıfların içerdiği piksel sayısı bu ayırmada rol oynamaktadır.

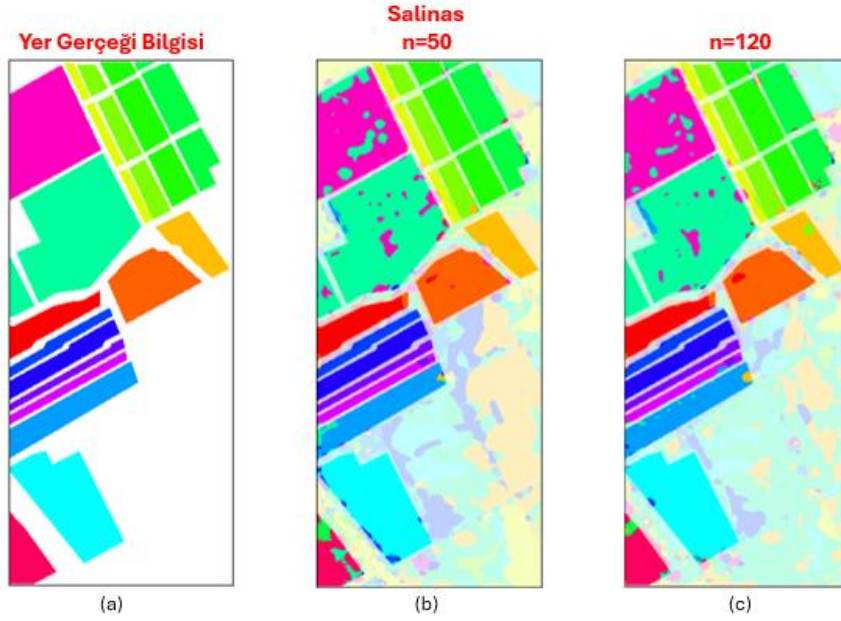
Tablo 4'te görüldüğü üzere hiperspektral verilerinin barındırdığı sınıfların her biri için doğruluk bilgilerinin PSO ile bulunan özvektör sayısı ile veri indirgenmesinde en yüksek sonuçları verdiği gösterilmiştir. Indian Pines ve Salinas 16 sınıf, Pavia Üniversitesi veri seti ise 9 sınıf barındırmaktadır. Her bir sınıfın genel doğruluk metriği ile sınıflandırıldığında elde edilen sonuçlara bakıldığında en düşük tahminin Salinas veri seti içindeki Üzümler sınıfı için 0.9633 olduğu görülmüştür. Çalışma odağında hiperspektral veri, boyut indirgeme yöntemleri ile graf veri yapısına dönüştürülmüştür. Graf verisi görüntünün spektral ve uzamsal özneliklerini içermektedir. Bu öznelikler kullanılarak Tablo 3 ve Tablo 4 sınıflandırma sonuçları için sınıflandırma algoritmalarından kolay olan DVM makine öğrenmesi yöntemi tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan bilgisayar Windows 10 Pro işletim sistemine sahiptir. 128 gb ram ve 3.00 Ghz Intel işlemci gücünde özellikleri mevcuttur. Çalışma kapsamında geliştirilen uygulama MATLAB R2019a ortamında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar alınmıştır.



Şekil 7. Indian Pines veri seti sınıflandırma sonuçlarının görsel temsili a) Indiana Pines yer gerçeği bilgisi, b) Özvektör değeri 50 iken oluşan sınıflandırma sonucu, c) Özvektör değerinin PSO ile iyileştirilmesi sonucu oluşan sınıflandırma sonucu

Figure 7. Visual representation of Indian Pines dataset classification results a) Indiana Pines ground truth b) Classification result when the eigenvector value is 50, c) Classification result as a result of improving the eigenvector value with PSO

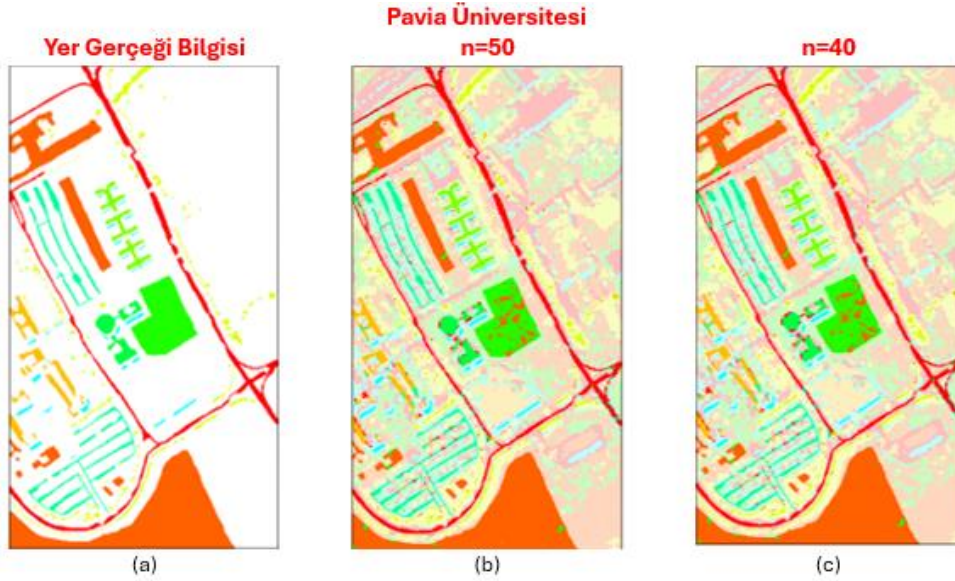
Şekil 7'de görüldüğü üzere yer gerçekliği bilgisine en yakın sınıflandırma başarısı PSO ile optimize edilen $n = 130$ eşitliği sağlandığında elde edilmektedir.



Şekil 8. Salinas veri seti sınıflandırma sonuçlarının görsel temsili a) Salinas yer gerçeği bilgisi, b) Özvektör değeri 50 iken oluşan sınıflandırma sonucu, c) Özvektör değerinin PSO ile iyileştirilmesi sonucu oluşan sınıflandırma sonucu

Figure 8. Visual representation of Salinas dataset classification results a) Salinas ground truth b) Classification result when the eigenvector value is 50, c) Classification result as a result of improving the eigenvector value with PSO

Şekil 8 ve Şekil 9’de yer gerçekliği bilgisi ile karşılaştırılarak PSO optimizasyon algoritmasının sınıflandırmaya katkısı görsel olarak da belirtilmiştir.



Şekil 9. Pavia Üniversitesi veri seti sınıflandırma sonuçlarının görsel temsili a) Pavia Üniversitesi yer gerçeği bilgisi, b) Özvektör değeri 50 iken oluşan sınıflandırma sonucu, c) Özvektör değerinin PSO ile iyileştirilmesi sonucu oluşan sınıflandırma sonucu

Figure 9. Visual representation of Pavia University dataset classification results a) University ground truth b) Classification result when the eigenvector value is 50, c) Classification result as a result of improving the eigenvector value with PSO

Hiperspektral görüntü veri tiplerinde sınıflandırma algoritmalarından DVM çok sınıflı bir sınıflandırma işlemi gerçekleştirmektedir (Gurram & Kwon, 2011). Bu çalışmada DVM makine öğrenmesi yöntemi kullanılarak sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Matlab ortamında geliştirilen uygulamada veri setlerinin her bir sınıfı

için bir DVM modeli oluşturulmaktadır. Fıtsvm fonksiyonu ile bu modeller oluşturulmuştur. KernelFunction parametresi radial basis function olarak ayarlanmıştır. RBF çekirdeğinin kullanılması gerekliliği belirtilmiştir. Standardize parametresi true ayarlanarak verinin standartlaştırılması sağlanmıştır. KernelScale parametresi auto olarak ayarlanmış ve çekirdek ölçeği otomatik olarak belirlenmiştir. DVM modelinin MATLAB ortamında oluşturulduğu kod bilgisi aşağıdaki gibidir:

```
% train SVM for each class
SVMModel = cell(numClasses,1);
for i = 1:numClasses
    currentClass = (trainLabels==uniqueLabels(i));
    SVMModel{i} = fitsvm(trainData,currentClass,...
        'KernelFunction','rbf',...
        'Standardize',true,...
        'ClassNames',[false,true],...
        'KernelScale','auto');
end
```

4. Sonuç ve öneriler

4. Conclusions and recommendations

Bu çalışmada, BDYK yöntemi ile ön işlenmiş hiperspektral görüntü verilerinin LÖ ve SÖ graf tabanlı boyut indirgeme adımı sonrası sınıflandırma kabiliyeti araştırılmıştır. Her veri seti için varsayılan sayıda kullanılan özvektör değerlerinin performansı PSO sonrası iyileştirme ile belirlenen özvektör değerlerinin sınıflandırma üzerindeki performansı araştırılmış ve sonuçlar gösterilmiştir. Görüntülerin sınıflandırılması DVM makine öğrenmesi algoritması kullanılmıştır. Boyut indirgeme aşamasında kullanılan LÖ ve SÖ adımlarından sonra USSÖ yöntemi ile özvektörler belirlenmiştir. Varsayılan özvektör değerleri ile sınıflandırma yapılmıştır. Bu sonuçlar PSO ile iyileştirilmiş ve çalışma kapsamında irdelenmiştir. Özvektör değerleri Indian Pines veri seti için 130, Salinas veri seti için 120 ve Pavia Üniversitesi için 40 olarak bulunmuştur. Bu değerler sonucu görüntülerin sınıflandırma performansları artırılmıştır fakat sonuçların elde edilme süresi de özvektör sayısı ile doğru orantılı olarak uzamıştır. Özvektör sayılarının veri setinin içerdiği sınıf sayısına bağlı olarak yine doğru orantılı artış ya da azalış gösterdiği görülmüştür. Bu sayı 16 sınıflık Indian Pines ve Salinas için 130 ve 120 iken 9 sınıftan oluşan Pavia Üniversitesi veri seti için 40'tır. Gelecek çalışmalar için diğer hiperspektral görüntü veri seti olan KSC, Botswana, Houston2013 ve Kennedy Uzay Merkezi görüntüleri üzerinde çalışmalar yapılabilir. Özvektör sayıları arttıkça uzayan görüntü işleme ve sınıflandırma sürelerinin nasıl kısaltılabileceği üzerine analizler yapılabilir.

Kaynaklar

References

- Achanta, R., Shaji, A., Smith, K., Lucchi, A., Fua, P. & Süsstrunk, S. (2012). SLIC superpixels compared to state-of-the-art superpixel methods. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 34(11), 2274-2282. [https://doi: 10.1109/TPAMI.2012.120](https://doi.org/10.1109/TPAMI.2012.120).
- Acosta, I., C., C., Khodadadzadeh, M., Tolosana-Delgado, R. & Gloaguen, R. (2020). Drill-Core hyperspectral and geochemical data integration in a superpixel-based machine learning framework. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 13, 4414-4228. [https://doi: 10.1109/JSTARS.2020.3011221](https://doi.org/10.1109/JSTARS.2020.3011221).
- Alasvand, Z., Naderan, M. & Akbarizadeh, (2017). Superpixel-based feature learning for joint sparse representation of hyperspectral images. *2017 3rd International Conference on Pattern Recognition and Image Analysis (IPRIA)*, 156-159. [https://doi: 10.1109/PRIA.2017.7983037](https://doi.org/10.1109/PRIA.2017.7983037).
- Belkin, M., & P. Niyogi. (2003). Laplacian eigenmaps for dimensionality reduction and data representation. *Neural Computation* 15(6): 1373–1396. [https://doi:10.1162/089976603321780317](https://doi.org/10.1162/089976603321780317).
- Bernabe, S., P. Reddy Marpu, A. Plaza, M. Dalla Mura, & J. Atli Benediktsson (2014). Spectral–Spatial classification of multispectral images using kernel feature space representation. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters* 11 (1): 288–292. [https://doi:10.1109/LGRS.2013.2256336](https://doi.org/10.1109/LGRS.2013.2256336).
- Cahill, N., D., W. Czaja, D. & W., Messinger, (2014). Schrodinger eigenmaps with nondiagonal potentials for spatial-spectral clustering of hyperspectral imagery. *Algorithms and Technologies for Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Imagery XX, Vol. 9088*, International Society for Optics and Photonics, p. 908804.

- Cahill, N. D., S. E. Chew, & P. S. Wenger (2015). Spatial-Spectral dimensionality reduction of hyperspectral imagery with partial knowledge of class labels. *proceedings SPIE Defense & Security: Algorithms and Technologies for Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Imagery XXI 94720: 1–14*. <https://doi.org/10.1117/12.2177139>.
- Czaja, W., & M. Ehler (2013). Schroedinger eigenmaps for the analysis of biomedical data. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence 35*: 1274–1280. <https://doi.org/10.1109/TPAMI.2012.270>.
- Datta, D., Mallick, P., K., Bhoi, A., K., Ijaz, M., F., Shafi, J. & Choi, J (2022). Hyperspectral image classification: potentials, challenges, and future directions. *Advanced Computational Intelligence Algorithms for Signal and Image Processing*, <https://doi.org/10.1155/2022/3854635>.
- Fejjari, A., Saheb Etabaa, K. & Korbaa, O. Spatial spectral schroedinger eigenmaps approach based on spectral angle distance for hyperspectral imagery classification. *Indian Soc Remote Sens 49*, 2689–2700 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12524-021-01417-3>.
- Gao F, Wang Q, Dong J & Xu Q. Spectral and spatial classification of hyperspectral images based on random multi-graphs. *Remote Sensing*, <https://doi.org/10.3390/rs10081271>.
- Ghasrodashti, E., K., Helfroush, M., S. & Danyali, H. (2017). A wavelet-based classification of hyperspectral images using Schroedinger eigenmaps. *International Journal of Remote Sensing*, <https://doi.org/10.1080/01431161.2017.1302108>.
- GIC-Grupo De Inteligencia Computacional. (2021, 12 Temmuz). https://www.ehu.es/ccwintco/index.php/Hyperspectral_Remote_Sensing_Scenes
- Gurram, P. & Kwon, H.: Support-vector-based hyperspectral anomaly detection using optimized kernel parameters. *IEEE Geosci. Remote Sens. Lett.* 8(6), 1060–1064 (2011). <https://doi.org/10.1109/LGRS.2011.2155030>.
- He, L., J. Li, C. Liu & S. Li, Recent advances on spectral–spatial hyperspectral image classification: an overview and new guidelines, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, <https://doi.org/10.1109/TGRS.2017.2765364>.
- Jia, S., Zhang, Z., Zhang, M., Xu, M., Huang, Q., Zhou, J. & Jia, X. (2021) Multiple feature-based superpixel-level decision fusion for hyperspectral and LiDAR data classification, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2021, <https://doi.org/10.1109/TGRS.2020.2996599>.
- Kennedy, S., M., W. Williamson, J. D. Roth & J. W. Scrofani (2020). Cluster-Based spectral-spatial segmentation of hyperspectral imagery, *IEEE Access*, <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3011668>.
- Kim, D.H. & L.H. Finkel, Hyperspectral image processing using locally linear embedding, in: *Neural Engineering, 2003. Conference Proceedings. First International IEEE EMBS Conference on, IEEE, 2003*, pp. 316–319.
- Özdemir, A. & Polat K. (2020). Deep learning applications for hyperspectral imaging: a systematic review. *Journal of the Institute of Electronics and Computer*, <https://doi.org/10.33969/JIEC.2020.21004>.
- Özer, F. & Özkaya, U. (2017). Süperpiksel algoritmalarının gürültülü imgeler için bölütleme performansının incelenmesi, *Akıllı Sistemlerde Yenilikler ve Uygulamaları Konferansı 2017*, Antalya, Turkey.
- Suresh, S. & Lal, S. (2019). A metaheuristic framework based automated spatial-spectral graph for land cover classification from multispectral and hyperspectral satellite images. *Infrared Physics & Technology*, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.103172>.
- Verdoja, F. & Grangetto, M. (2020). Graph Laplacian for image anomaly detection. *Machine Vision and Applications*, <https://doi.org/10.1007/s00138-020-01059-4>.
- Üstüner, M. (2023). Çekirdek tabanlı aşırı öğrenme makinesi ile hiperspektral görüntü sınıflandırma. *Turkish Journal of Remote Sensing and GIS*, 4(2), 198–212. <https://doi.org/10.48123/rsgis.1237772>.
- Wang, L., Peng, J. & Sun, W. Spatial–Spectral squeeze-and-excitation residual network for hyperspectral image classification. *Remote Sens.* 2019, 11, 884.

- Zhang, X., Selene, E., Chew, Zhenlin, Xu & Nathan D. Cahill, SLIC superpixels for efficient graph-based dimensionality reduction of hyperspectral imagery, *Proc. SPIE 9472, Algorithms and Technologies for Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Imagery XXI, 947209 (21 May 2015)*, <https://doi.org/10.1117/12.2176911>.
- Zhang, X., Y. Liang & N. Cahill, Using superpixels to improve the efficiency of Laplacian Eigenmap based methods for target detection in hyperspectral imagery, *2016 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS), Beijing, China, 2016*, pp. 5876-5879, <https://doi: 10.1109/IGARSS.2016.7730535>.
- Zhao, Y. & Yan, F. (2021). Hyperspectral image classification based on sparse superpixel graph. *Remote Sensing*, <https://doi.org/10.3390/rs13183592>.

Field, mineralogical and petrographic features of the Miocene lava around Sağlık and Yatağan area, western Konya/Türkiye

Konya'nın (Türkiye) batısında Sağlık ve Yatağan bölgesindeki Miyosen lavlarının saha, mineralojik ve petrografik özellikleri

Kerim KOÇAK* 

Konya Technical University, Engineering&Natural Sci.Faculty, Geological Eng.Department, 42031, Konya

• Received: 16.08.2024

• Accepted: 02.11.2024

Abstract

Extensive lava domes occur west of Konya as a component of subduction-related Neogene Erenlerdağı volcanism. These light grey to grey-coloured domes commonly give rise to topographic elevations and contain some Mafic Microcrystalline Enclaves (MME) with a well-developed chilled zone, up to 4 mm thick. Petrographical and modal image analysis show that the lava samples consist predominantly of plagioclase (andesine, 8-46%, 0.11-4.3 mm), amphibole (3-17%, 0.14-1.613 mm), clinopyroxene (0-14%, 0.035-1.845 mm), biotite (3-12%, 0.09-2.30 mm), epidote (0-8%, 0.078-0.166 mm), piemontite (0-3%, 0.145-0.562 mm), quartz (0-6%, 0.4-2.0 mm), sanidine (0-5%, 0.10-0.17 mm), and opaque iron ore (3-43%), along with accessory minerals apatite and zircon, in various textures, including holocrystalline porphyritic, hypocrySTALLINE porphyritic, glomeroporphyritic, and synneusis. The chilled zone is characterised by phenocrysts of plagioclase (25%) and amphibole (5%) in a holocrystalline porphyritic texture. The amphibole shows opacification and calcitization. The matrix includes plagioclase, amphibole (0.3-0.4 mm), epidote, opaque minerals and rare volcanic glass. The petrographical study suggests that the lava likely experienced mixing or mingling processes during the replenishment of felsic magma by mafic magma, potentially triggering a volcanic eruption. The crystallisation of skeletal and acicular microphenocrysts of plagioclase and acicular apatite indicates rapid crystallisation under undercooled conditions.

Keywords: Image analysis, Konya, Lava, Mineralogy, Miocene, Volcanism

Öz

Konya'nın batısında, dalma-batma ile ilişkili Neojen Erenlerdağı volkanizmasının bir bileşeni olarak geniş lav kubbeleri oluşur. Bu açık gri ila gri renkli domlar yaygın olarak topografik yükseltilere yol açar ve 4 mm kalınlığa kadar iyi gelişmiş bir soğuma zonuna sahip bazı Mafik Mikrokristalin Anklavlar (MME) içerir. Petrografik ve modal görüntü analizi lav örneklerinin çeşitli dokular (holokristalin porfiritik, hipokristalin porfiritik, glomeroporfiritik ve syneusis) içinde başlıca plajiyoklaz (andezin, %8-46), amfibol (%3-17), klinopiroksen (%0-14), biyotit (%3-12), epidot (%0-8), piemontit (%0-3), kuvars (%0-6), sanidin (%0-5) ve opak demir cevheri (%3-43) ile birlikte tali apatit ve zirkondan minerallerinden oluştuğunu göstermektedir. Soğuma zonu, tam kristalli porfirik bir dokudaki plajiyoklaz (%25) ve amfibol (%5) fenokristalleri ile karakterize edilir. Amfibol, opaklaşma ve kalsitleşme gösterir. Hamur, plajiyoklaz, amfibol (0,3-0,4 mm), epidot ve opak mineralleri içerir. Bu petrografik çalışma, lavın potansiyel olarak bir volkanik patlamayı tetikleyen, muhtemelen felsik magmanın mafik magma tarafından yenilenmesi sırasında fiziksel ve kimyasal karışım süreçlerine uğradığını ileri sürmektedir. İskeletsel ve iğnemsiz plajiyoklaz mikrofenokristalinin ve iğnemsiz apatitin kristalleşmesi, aşırı soğutulmuş şartlar altındaki hızlı kristalleşmeyi işaret etmektedir.

Anahtar kelimeler: Görüntü analizi, Konya, lav, mineraloji, Miyosen, volkanizma

*Kerim KOÇAK; kkocak@ktun.edu.tr

1. Introduction

The Neotectonic phase in Anatolia was characterized by the collision between the Eurasian and Arabian plates, which initiated the westward tectonic movement and led to the formation of major fault systems, such as the East Anatolian and North Anatolian faults (Dewey et al., 1986; Şengör et al., 1985). This tectonic activity was accompanied by widespread volcanic activity, covering an area of approximately 85,000 km² in central and western Anatolia (Blumenthal, 1944), with notable calc-alkaline volcanic products near Konya (Figure 1).

Blumenthal (1944) and Üstündağ (1987) explored the geological features of the region, identifying Tertiary rocks, proposing a geological map with an Ordovician metamorphic basement, and suggesting a tectonic phase between the Paleozoic and Mesozoic in the Konya and Akşehir areas. Additional research by Eren (1993), Hekimbaşı (1996), Özcan et al. (1988) and Uyanık and Koçak (2016) identified the "Bozdağ formation" in a Pre-Triassic region and detailed the stratigraphic units in the Karadağ area. Keller et al. (1977) mapped Neogene volcanism at NW Konya and dated volcanic, while Temel et al. (1998) linked calc-alkaline volcanic activity in Konya to the subduction of the African plate during the Middle to Late Miocene. Karakaş and Kadir (2000) recognised crystallisation patterns, while Kurt et al. (2003) proposed that the volcanics originated from subduction processes. Kurt et al. (2005) investigated the Erenler-Alacadağ volcanics, which are characterised by an andesite-dacite composition with subalkaline properties and proposed that these rocks originated from continental crust as a result of old subduction-related volcanic activity. Karakaya (2009) discussed the impacts of hydrothermal alteration, highlighting significant enrichment in rocks undergoing kaolinitic and alunitic changes. Kocak and Zedef (2016a) analyzed the geochemical properties of lava and its mafic enclaves, suggesting that the enclaves may have formed from the hybridization of mafic magma with partially crystallized felsic magma. Uyanık and Koçak (2016) and Kocak and Zedef (2016b) examined the Neogene Erenlerdağı volcanism, proposing that the volcanic formations likely resulted from Assimilation-Fractional Crystallization (AFC) and/or magma mixing processes. Koçak (2023) outlines the main petrographical features of the lava with restricted thin sections.

Volcanic events in this area took place from 13.72 to 3.35 million years ago (Asan & Erturk, 2013; Keller et al., 1977), with lava dome formations dating between 10.9 and 3.35 million years. According to Keller et al. (1977) the most ancient lava domes of the Erenlerdağı Alacadağ volcanic region, situated to the north of Hacibabadağ in the northwest part of the study area, date back to 10.55–10.9 million years ago. Lava domes in the Konya volcanic field's western segment, namely, in the Mesutlar, Fasillar, Huseyinler, Gevrekli, and Bostandere regions, represent the study area's most recent volcanic features. These domes intrude into Upper Pliocene continental limestone and carbonaceous marl. Radiometric dating indicates that the Fasillar lava domes are approximately 3.2 million years old, while the Gevrekli lava domes date to around 3.35 million years. That is, in the region, there is ageing in lava from south to north, so it is considered that the lava in the study area, which is relatively farther north, could be older (Miocene). The geological structure of the study region features a varied Pre-Miocene foundation consisting of metamorphic, ophiolitic, and marine deposits, along with Upper Miocene-Pliocene lake-fluvial sediments, volcanic materials, and Quaternary layers (Figure 1).

Located east of Sağlık town and west of Yatağan in western Konya, the study area features two rock quarries providing insights into the relations between Neogene lava and its MME. The light grey to grey lavas often create elevated topographical features, with a noticeable joint system. (Figure 2). It is characterised by the existence of MME (Figure 2 b), indicating mingling in the felsic magma. The MME is finer-grained than its host, ranges in size from a few centimetres to meters and shapes from ellipse/rounded-angular. A well-developed chilled zone forms between the lava and enclave, up to 4 mm but mostly 1.25-2.5 mm in thickness. It is aimed to characterize the field, geological, and petrographical properties of the Miocene lava and its associated chilled zones in detail, as well as determine the mineral sizes and modal mineralogical composition using "Kameram" software.

2. Material and methods

Approximately 100 samples were collected and from 70 of which, thin sections were made. Their mineralogical and petrographical characteristics were examined using a polarizing microscope at the Department of Geological Engineering, Konya Technical University. An image analysis software called

“Kameram” is used for modal analysis and measuring the size of the minerals and reaction rims around biotite and opaque iron ore.

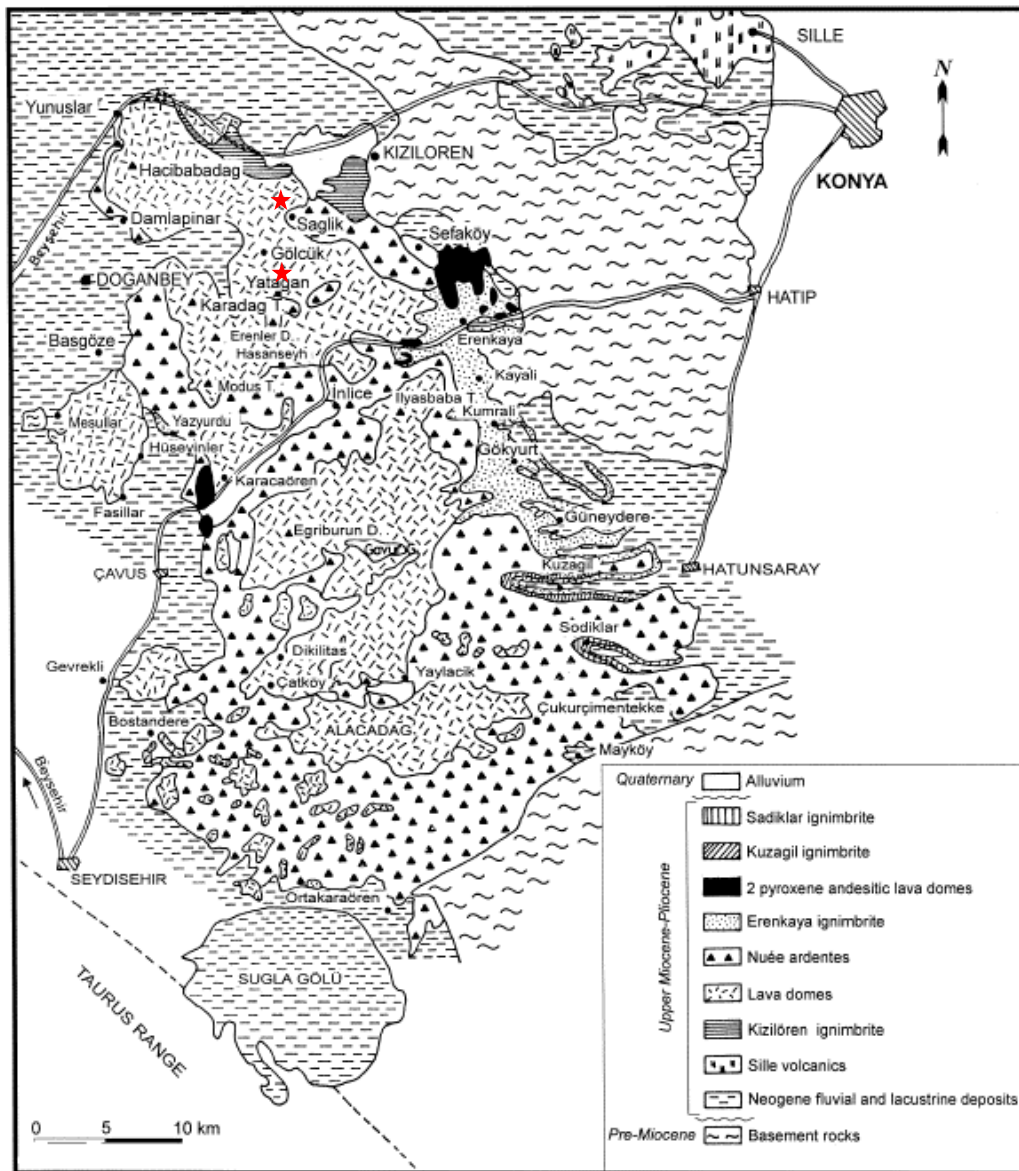


Figure 1. Location and geological maps of the study area (Keller et al., 1977). ★: Rock quarries studied.



Figure 2. Lava dome (a) and enclave with well-developed chilled zone (b).

3. Petrography

3.1. Lava

As main constituents, the samples contain plagioclase (8-46%, 0.11-4.3 mm), amphibole (3-17%, 0.14-1.613 mm), clinopyroxene (0-14%, 0.035-1.845 mm), biotite (3-12%, 0.09-2.30 mm, Figure 3, Figure 4.), epidote (0-8%, 0.078-0.166 mm), piemontite (0-3%, 0.145-0.562 mm), quartz (0-6%, 0.4-2.0 mm), sanidine (0-5%, 0.10-0.17 mm), and opaque iron ore (3-43%, 0.084-0.503mm), with apatite and zircon as accessory phase. The samples have a holocrystalline porphyritic and hypocrySTALLINE porphyritic texture with PI (Porphyritic Index=area of phenocrysts over the total area of the thin section x 100) up to 33, and synneusis, texture. They also display mostly monomineralic (plagioclase) (Figure 3a) and rare polymineralic (plagioclase and opaque iron ore) glomeroporphyritic textures, which occur in closed configurations with embedded component contacts. The ground mass microlites are mostly tabular to prismatic, and minor acicular. Common alteration types include sericitisation, saussuritization and calcitization.

The plagioclase crystal is predominantly subhedral exhibiting acicular and skeletal texture (0.44-0.957 mm). It also shows fine-sieve (Figure 3b-d) texture, which may occur as a core (0.637-0.905 mm), a rim (0.012-0.299 mm), or an inner rim (0.066-0.104 mm) between the core and rim. However, these features are mostly present at the periphery but absent from the central region. The closely packed and high-density arrangement (total area/number of inclusions) results in a dusty appearance. It is characterised by various twinning types, including simple albite, Carlsbad, albite-pericline, and patchy (Figure 3b-e), with rare flame twinning. It forms commonly as tabular, and rarely acicular crystals.

The crystal displays typical oscillatory zoning (OZ), with the core possibly containing some inclusions. The contact rim is generally straight but can be resorbed (Figure 3f). Resorption is common and observed in multiple forms, such as resorbed crystal habits (external resorption) and resorption boundaries within the plagioclase crystals (internal resorption). The plagioclase has an andesine composition (An_{45}), as determined in the crystals showing albite twins with uniform illumination when (010) is parallel to N-S crosshairs by the Michael Levy method (Kerr, 1959). The amphiboles may record various stages of progressive alteration; a dark reaction rim (Figure 4a) is common in the amphiboles (0.23-3.0 mm). In the advanced stage of alteration, they may form hexagonal pseudomorph crystals (0.5 mm) that are yellowish, reddish, and blackish brown and typically contain plagioclase as an inclusion, with some albite twinning. Intense alterations may have transformed the amphibole into an aggregate of opaque iron ore, chlorite, and epidote (0.6 mm). The brownish biotite is subhedral (Figure 4b) and mostly replaced to amphiboles. It contains plagioclase (0.023-0.117 mm) and zircon as inclusions. The biotite is surrounded by a reaction rim (width: 0.28-0.330 mm) that includes plagioclase (0.147-0.244 mm) with patchy twinning and sieve texture, epidote (0.048-0.099 mm), quartz crystals (0.09-0.16 mm), and opaque iron ore (0.081-0.197 mm).

The subhedral to anhedral clinopyroxene (Figure 4c) is subordinate with slight pleochroism in the shades of light green. It has commonly opaque iron crystallisations (0.09 mm as a diameter) ore at its core (1.2 mm). The quartz is predominantly subhedral to anhedral but can also be euhedral and embayed (Figure 4d). Anhedral quartz is sometimes rimmed by epidote (0.083 mm), forming "ocelli quartz" (Figure 4e). The sanidine is characterised by Carlsbad twinning. Epidote is mostly subhedral and shows bright birefringence colour. It is mostly developed in and around clinopyroxene. The piemontite is subhedral to anhedral and characterised by having typical reddish brown to red colour. The apatite is noted for its characteristic needle shape (Figure 4f), while zircon is distinguished by its very high relief. The matrix includes plagioclase, pyroxene (0.058-0.172 mm), epidote, opaque iron ore (0.189 mm), and rare volcanic glass. The plagioclase microliths vary in length from 0.053 to 0.167 mm, with an average length of 0.102 mm.

3.2. Chilly zone

The lava has a transitional contact with MMEs, which may be crossed by vesicles (Figure 5). The microscopic studies indicate that the chilly zone consists mainly of plagioclase (0.4-1.2 mm, 25%) and amphibole (5%) as phenocrysts (PI: 30%, Figure 6). The amphibole exhibits opacification and calcitization. The matrix consists of plagioclase, amphibole (0.3-0.4 mm), epidote (0.138 mm) and opaque minerals in a holocrystalline porphyritic texture. The modal analysis by Kamram software shows that the host lava has less ferromagnesian (biotite, amphibole) and opaque mineral than its MME (Figure 5b, Figure 6).

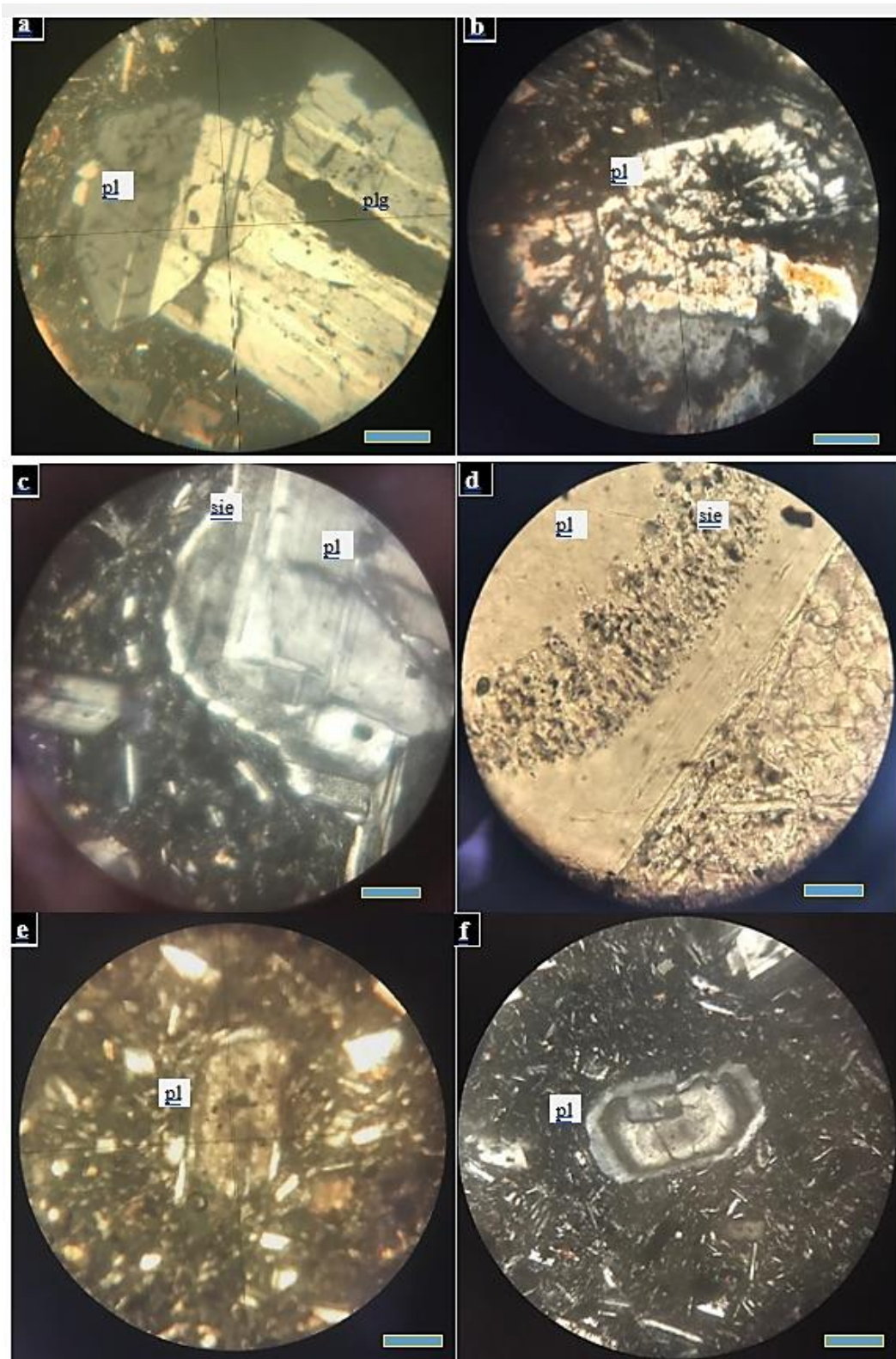


Figure 3. Represented photomicrograph of the plagioclases; cross-polarized (a-c, e-f), and light plane-polarized light (d). Scale bar is 0,2 mm (a,f), 0.1 mm(e-f). pl: plagioclase, sie: sieve texture. a) plagioclase with albite-carlsbad twinning and glomeroporphyritic texture, b) Skeletal plagioclase, c) plagioclase with sieve texture, d) Close up of sieve texture in plagioclase, e) Plagioclase showing patchy twinning, f) Internally and externally resorbed plagioclase with oscillatory zoning.

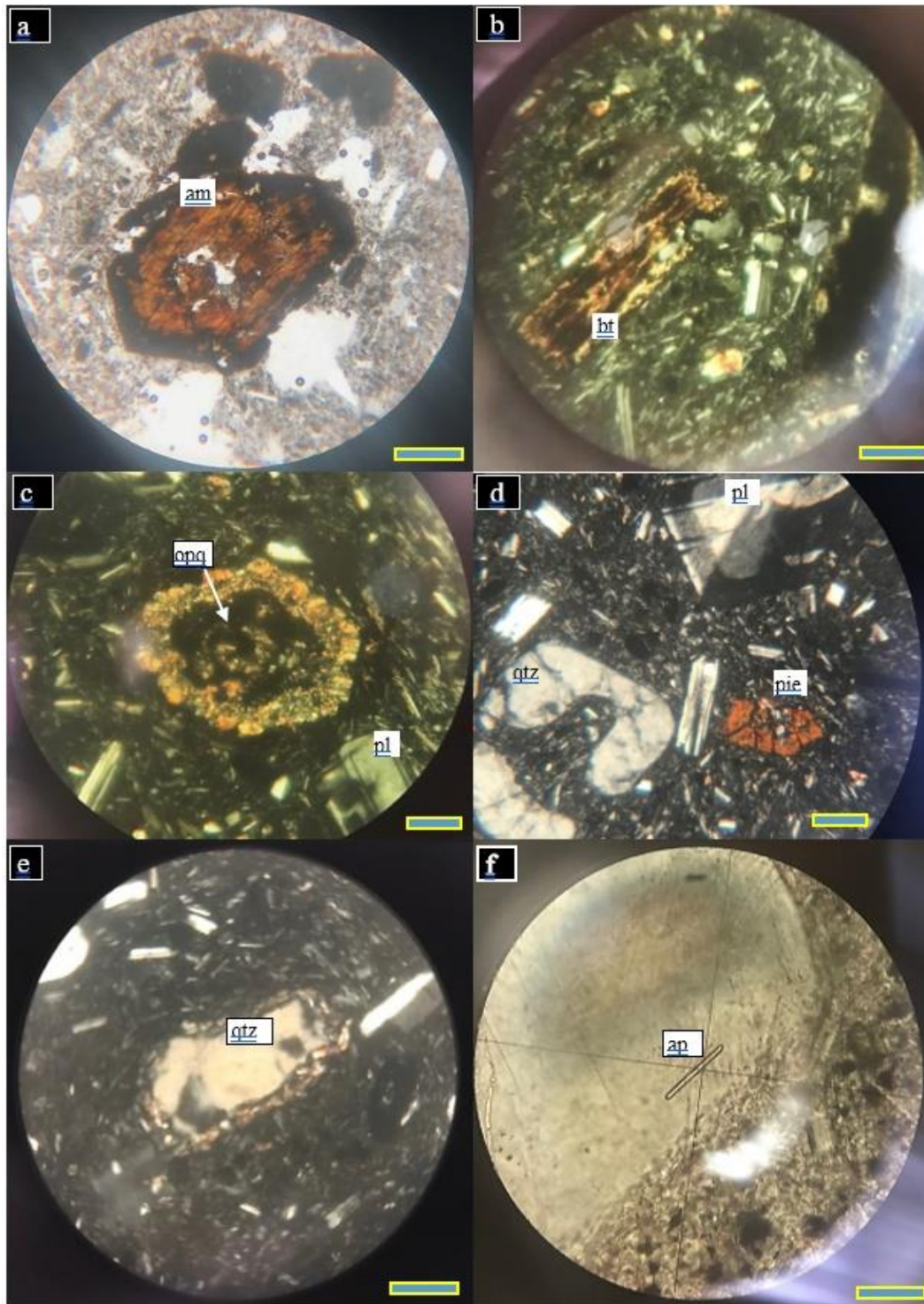


Figure 4. Represented photomicrographs of the samples; cross-polarized (b-e), light plane-polarized light (a,f). Scale bar is 0,2 mm (a- e), 0.1 mm(f). px: clinopyroxene, am: amphibole, pl: plagioclase, sn: sanidine, qtz: quartz, pie: piemontite, ap: apatite, opq: opaque iron ore. a) Brown amphibole rimmed by opaque iron ore, b) chloritised biotites are rimmed by plagioclase and epidote, c) clinopyroxene pseudomorph. d) Resorbed quartz and piemontite, e) Ocelli quartz rimmed by epidote, f) Zoned plagioclase with needle-shaped apatite.

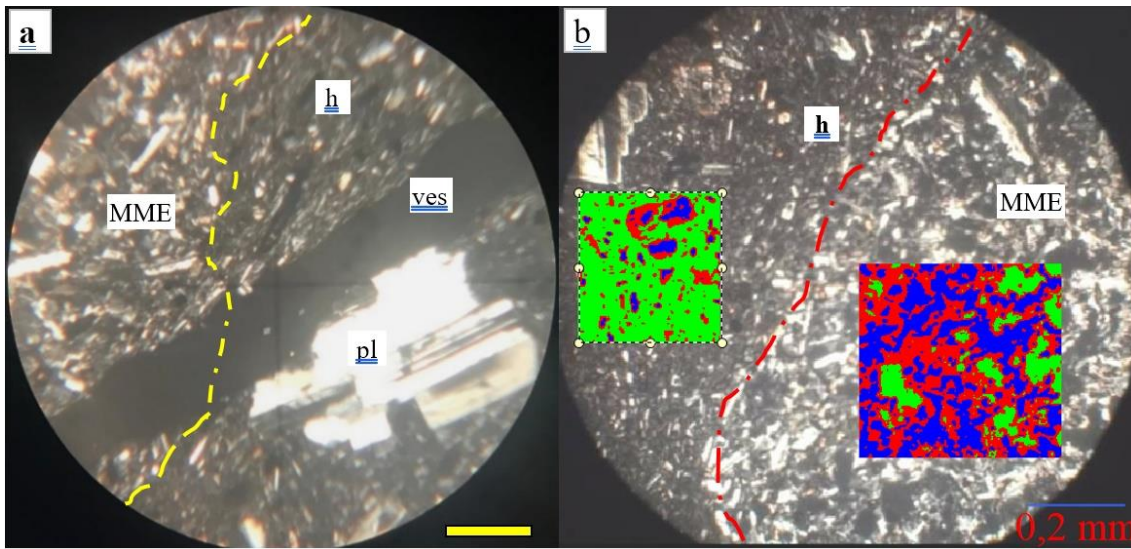


Figure 5. **a)** Contact between MME and its host, crossed by vesicle(ves). XN, Scale bar is 0.2 mm. **b)** modal analysis of lava (h) and its MME; pl: plagioclase, Red: biotite, amphibole; Blue: feldspars and, quartz; Green matrix

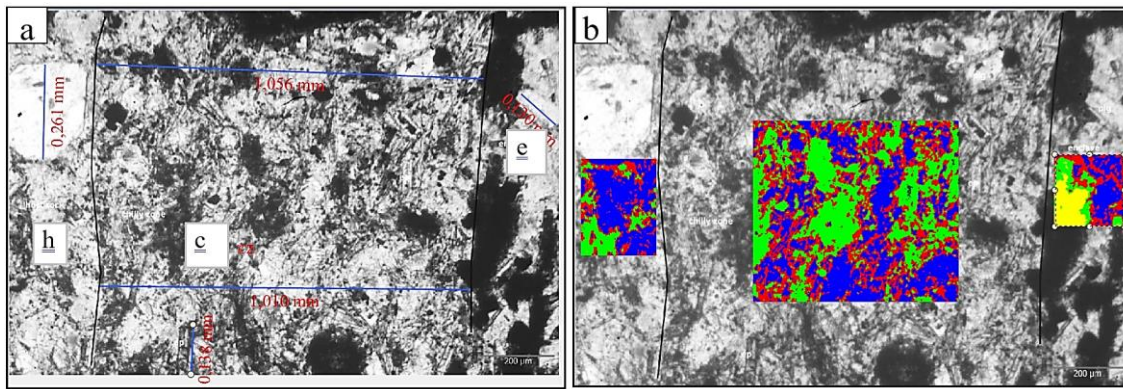


Figure 6. **a)** Lava and MMEs with a dark-coloured chilly zone, and **(b)** its modal analysis. Chilly zone (c), enclave (e), host (h). Red: biotite, amphibole; Blue: feldspars, quartz; Green matrix, Yellow: opaque iron ore.

4. Discussions

The petrographic study reveals that the lava samples are composed of plagioclase (andesine, 8-46%, 0.11-4.3 mm), amphibole (3-17%, 0.14-1.613 mm), clinopyroxene (0-14%, 0.035-1.845 mm), biotite (3-12%, 0.09-2.30 mm), epidote (0-8%, 0.078-0.166 mm), piemontite (0-3%, 0.145-0.562 mm), quartz (0-6%, 0.4-2.0 mm), sanidine (0-5%, 0.10-0.17 mm), and opaque iron ore (3-43%), and accessory apatite and zircon in various texture, namely, holocrystalline porphyric, hypocrySTALLINE porphyric and glomeroporphyritic texture. It also shows synneusis texture, which refers to the phenomenon where crystals in magma with a high liquid content coalesce and adhere to one another (Schwindinger, 1999). This process typically requires mechanisms such as shear flow or turbulent mixing to align the crystals, although it can also occur during the passive settling of crystals within a liquid medium (Schwindinger, 1999). The lack of chilly zone in the plagioclase with synneusis texture, suggests that the crystals were rarely in motion during their formation, which might be attributed to the dynamically active convection or turbulence within the crystallising magma. Thus, the synneusis texture is likely to be formed by shear flow.

Sieve-textured plagioclase phenocrysts and glomerocrysts (Figs 5a, b and 7a) are common within the lava samples. The sieve texture is characterised by small, interconnected inclusions of glass or other matrix material, giving the crystal a porous look (Tsuchiyama, 1985). Experimental studies suggest that these textures can be produced by through heating (Johannes et al., 1994) rapid decompression (Nelson & Montana, 1992)

and chemical disequilibrium (Tsuchiyama, 1985) which may be linked to processes like magma replenishment. Alternatively, the presence of sieve-textured plagioclase crystals and glomerocrysts might reflect initial crystal-liquid interactions between the host magma and the enclave-forming magma before rapid cooling (Eichelberger, 1980). The fine-sieve texture in the samples also displays slight resorption characteristics, such as curved zone boundaries (Figure 3d), suggesting minor dissolution processes occurred during their formation (Ginibre et al., 2002). The varying thickness of the sieve-textured zones is likely related to the extent of disequilibrium experienced by the crystals.

The plagioclase shows OZ, which frequently develops as a characteristic pattern resulting from comparatively gradual crystallisation processes in crystals (Muncill & Lasaga, 1987). It indicates a growth history within a liquid medium by retaining earlier euhedral forms that develop as the crystal expands (Vernon, 2010). The fine OZ domain in the samples shows slight resorption characteristics such as curved zone corners (Figure 3d), suggesting slight dissolution occurred during their development (Ginibre et al., 2002).

The plagioclase displays patchy zoning, likely resulting from the dissolution of the crystal core due to decompression followed by feldspar crystallisation adapting to the altered conditions (Vernon, 2004). Additionally, this zoning may arise from interactions between two compositionally distinct magmatic systems, such as felsic and mafic magmas (L'Heureux & Fowler, 1994), or increased H₂O levels during plagioclase crystallisation (Cao et al., 2019). The patchy zoning typified by amoeboid patches, exhibits a certain level of crystallographic orientation along the cleavage planes. It is commonly linked to two distinct processes: (1) resorption followed by overgrowth (Ginibre & Wörner, 2007), and (2) skeletal growth with subsequent infilling (Shibata, 1990). The patchy zoning with irregular amoeboid patches is interpreted (Bennett et al., 2019) to be formed as a consequence of crystal resorption either along cleavage planes leading to crystallographic alignment and elongation of patches or occurring randomly throughout the crystal structure.

Opacitic rims frequently occur in hydrated minerals like biotite and amphiboles within volcanic rocks. The amphibole exhibits a common reaction rim, which results from various conditions, such as increased temperatures, progressive magma ascent and decompression, and decreased water content and oxygen fugacity within the melt (Ridolfi et al., 2008). The reaction rim is classified as 'black' and 'gabbroic' types, based on whether plagioclase is present in the rim (Garcia & Jacobson, 1979). The amphibole in lava samples has both black and gabbroic-type rims. Garcia & Jacobson (1979) attributed the formation of the gabbroic type to a reduction in $f_{\text{H}_2\text{O}}$ within the magma reservoir, while the black type was linked to oxidation and dehydrogenation processes during or after extrusion. That is, the reaction rim is probably formed by a reduction in $f_{\text{H}_2\text{O}}$ within the magma reservoir during or after extrusion. The amphiboles, exhibiting rims ranging from 30 to 60 μm and characterised by a pronounced histogram peak around 48 micrometres, likely experienced extended periods outside the stability field of amphiboles. The amphibole reaction rims could have been developed by the intrusion of fresh magma, represented by the presence of MMEs, into the pre-eruption magma chamber.

In an experimental study, Feeley & Sharp (1996) propose that the conversion of biotite phenocrysts into anhydrous minerals, such as plagioclase and magnetite, as a rim, indicates an increase in thermal conditions or a rejuvenation of magma chambers. The decomposition of biotite crystals and the formation of reaction rims are suggested to be influenced by the bulk composition and temperature of the surrounding lava, as well as the water content within the biotite crystals.

The sample also exhibits ocelli quartz. Vernon (1991) suggests that during the mixing of mafic and felsic magmas, quartz crystals from the felsic magma are introduced into a new, more mafic hybrid environment, where they become unstable. The marginal dissolution of quartz xenocrysts extracts latent heat of crystallisation from the adjacent melt, leading to localized undercooling. This undercooling promotes the nucleation of mafic minerals, forming fine-grained aggregates around the quartz xenocrysts. Subsequent quartz precipitation may 'lock in' the mafic mineral rim, preserving the texture and resulting in an outer rim devoid of mafic minerals. A comprehensive review by Palivcova et al. (1995) on the ocellar texture and its petrogenetic interpretations concluded that magma mixing is the only process that satisfactorily explains its occurrence.

The samples contain minerals from the epidote group, including epidote and piemontite. The pink-coloured mineral in the samples is identified as piemontite; though detailed microchemical analysis Katerinopoulou et

al. (2014) reveals that the minerals with a distinctive red to pink hue are Mn-bearing epidote and Mn-bearing clinozoisite. The composition of the epidote, particularly its Fe^{3+} content, is significantly influenced by oxygen fugacity. Higher oxygen fugacity levels stabilize Fe-rich epidote variants while reducing conditions near the quartz-fayalite-magnetite equilibrium favour the formation of Al-rich epidote. It is experimentally shown that high oxygen fugacity is essential for stabilizing piemontite. Factors such as hydrothermal buffering and pre-existing minerals that sustain high oxygen levels contribute to this stability (Keskinen & Liou, 1987). Thus, it is likely that Fe-rich epidote and piemontite might have been formed in high oxygen fugacity environments by hydrothermal processes.

The microcrystals in the groundmass predominantly exhibit tabular to prismatic forms, with a lesser occurrence of acicular shapes. It is experimentally shown that the crystal morphology transitions from euhedral tabular forms to spherulitic structures, passing through prismatic, hopper, skeletal, and dendritic habits with an increase in the degree of undercooling (Suzuki & Fujii, 2010). The presence of tabular and prismatic microlites in the samples suggests that their formation occurred under conditions of minimal undercooling.

Chilled margins (Figure 5, Figure 6) suggest that the MMEs represent part of a larger enclave that disaggregated in a semi-ductile state during entrainment in the host magma.

In sum, the lava with MMEs, might have undergone mixing/mingling processes during replenishment by a mafic magma of a felsic magma possibly triggering a volcanic eruption, as evidenced by the development of sieve texture, amphibole reaction rims, ocelli quartz and acicular apatite. The intrusion of denser basalt into a lighter reservoir is capable of generating viscous gravity currents that spread along the floor. The shear flow indicated by the synneusis texture, can reduce melt viscosity and facilitate mixing. Forcible mafic intrusion into a felsic magma chamber can induce fountaining, which correlates with increased local shear rates (Campbell & Turner, 1986). Fluid dynamical analyses and observational data (e.g. Bacon, 1986) indicate that in calc-alkaline reservoirs, mixing and mingling is most likely initiated by boundary layer instabilities (J. Eichelberger, 1980) at a centimetre to decimetre wavelength scale (Bacon, 1986) or by the disintegration of injected magma dykes (Hodge et al., 2012), which is the case in the study area. The quenching process is characterised by skeletal and acicular microphenocrysts of plagioclase (Lofgren, 1974) and acicular apatite (Wyllie et al., 1962), which suggest rapid crystallisation under undercooled conditions (Bacon, 1986).

5. Conclusions

The mineralogical and petrographical characteristics, along with the modal composition, have been determined for the samples. Evidence of mixing or mingling, resulting from the intrusion of mafic magma into a pre-eruption magma chamber, is suggested by the presence of fine-sieve texture, patchy zoning, reaction rims on amphibole, ocelli quartz, skeletal and acicular microphenocrysts of plagioclase, and acicular apatite. During the ascent of magma, tabular and prismatic microlites likely formed by adiabatic decompression. The lava samples also underwent hydrothermal alteration in an environment with high oxygen fugacity, leading to the development of Fe-rich epidote and piemontite

Acknowledgements

I express my gratitude to the reviewers, Salim Oncel and Bahattin Güllü, for their valuable insights and constructive feedback, which significantly enhanced the quality of this manuscript. Thanks also to Selcuk and Konya Technical Universities for financial and logical support.

Declaration of ethical code

Author follows all ethical guidelines including authorship, citation, data reporting, and publishing original research. The author of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethics committee approval and/or legal-special permission.

Conflicts of interest

The author declares that there is no conflict of interest.

References

- Asan, K., & Erturk, M. A. (2013). First Evidence of Lamprophyric Magmatism from the Konya Region, Turkey: a Genetic Link to High-K Volcanism. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 87(6), 1617-1629. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.12163>
- Bacon, C. R. (1986). Magmatic Inclusions in Silicic and Intermediate Volcanic-Rocks. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 91(B6), 6091-6112. <Go to ISI>://WOS:A1986C311900014
- Bennett, E. N., Lissenberg, C. J., & Cashman, K. V. (2019). The significance of plagioclase textures in mid-ocean ridge basalt (Gakkel Ridge, Arctic Ocean). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174(6). <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1587-1>
- Blumenthal, M. M. (1944). Bozkır Güneyinde Toros Dağlarının Serisi ve Yapısı. *İst.Üniv. Fen Fak. Mec(B)*, 30.
- Campbell, I. H., & Turner, J. S. (1986). The influence of viscosity on fountains in magma chambers. *Journal of Petrology*, 27(1), 1-30.
- Cao, M., Evans, N. J., Reddy, S. M., Fougereuse, D., Hollings, P., Saxey, D. W., McInnes, B. I. A., Cooke, D. R., McDonald, B. J., & Qin, K. (2019). Micro- and nano-scale textural and compositional zonation in plagioclase at the Black Mountain porphyry Cu deposit: Implications for magmatic processes. *American Mineralogist*, 104(3), 391-402. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6609>
- Dewey, J., Hempton, M., Kidd, W., Saroglu, F., & Şengör, A. (1986). Shortening of continental lithosphere: the neotectonics of Eastern Anatolia—a young collision zone. *Geological Society, London, Special Publications*, 19(1), 1-36.
- Eichelberger, J. (1980). Vesiculation of mafic magma during replenishment of silicic magma reservoirs. *Nature*, 288(5790), 446-450.
- Eichelberger, J. C. (1980). Vesiculation of mafic magma during replenishment of silicic magma reservoirs. *Nature*, 288(5790), 446-450. <https://doi.org/10.1038/288446a0>
- Eren, Y. (1993). Konya kuzeybatısında Bozdağlar Masifinin otokton ve örtü birimlerinin stratigrafisi (in Turkish). *Geol Bull Turk*, 36, 7-23.
- Feeley, T. C., & Sharp, Z. D. (1996). Chemical and hydrogen isotope evidence for in situ dehydrogenation of biotite in silicic magma chambers. *Geology*, 24(11), 1021-1024. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<1021:Cahief>2.3.Co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<1021:Cahief>2.3.Co;2)
- Garcia, M. O., & Jacobson, S. S. (1979). Crystal clots, amphibole fractionation and the evolution of calc-alkaline magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69(4), 319-327. <https://doi.org/10.1007/BF00372257>
- Ginibre, C., & Wörner, G. (2007). Variable parent magmas and recharge regimes of the Parinacota magma system (N. Chile) revealed by Fe, Mg and Sr zoning in plagioclase. *Lithos*, 98(1-4), 118-140.
- Ginibre, C., Kronz, A., & Wörner, G. (2002). High-resolution quantitative imaging of plagioclase composition using accumulated backscattered electron images: new constraints on oscillatory zoning. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(4), 436-448.
- Hekimbaşı, E. B. (1996). *Petrology and geochemistry of Ladik-KurşunluSızma-Yükselen (Konya) Region* Selcuk University]. Konya.
- Hodge, K. F., Carazzo, G., & Jellinek, A. M. (2012). Experimental constraints on the deformation and breakup of injected magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 325, 52-62.
- Johannes, W., Koepke, J., & Behrens, H. (1994). Partial melting reactions of plagioclases and plagioclase-bearing systems. *Feldspars and their reactions*, 161-194.
- Karakaş, Z., & Kadir, S. (2000). Devitrification of Volcanic Glasses in Konya Volcanic Units, Turkey. *TJES*.

- Karakaya, N. (2009). REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Dagi Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence. *Journal of Geochemical Exploration*, 101(2), 185-208. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.07.001>
- Katerinopoulou, A., Balic-Zunic, T., Kolb, J., Berger, A., & Secher, K. (2014). Manganiferous minerals of the epidote group from the Archaean basement of West Greenland. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 62, 27-37. <Go to ISI>://WOS:000346602400002
- Keller, J., Jung, D., Burgath, K., & Wolff, F. (1977). Geologie und petrologie des Neogenen kalkalkali- vulkanismus von Konya (Erenler Dağ - Alaca Dağ - Massiv. *Geologisches Jahrbuch Hessen*, 25, 37-117.
- Kerr, P. (1959). Optical Mineralogy. In: McGraw-Hill Book Company, Inc.
- Keskinen, M., & Liou, J. (1987). Stability relations of Mn-Fe-Al piemontite. *Journal of Metamorphic Geology*, 5(4), 495-507.
- Koçak, K. (2016). Geochemical characteristics of the mafic enclaves and their hosts from Neogene Erenlerdagi volcanites, around Yatagan village and Sağlık town (Konya), central Turkey. 14th Intern. Congress, Thessaloniki, May 2016, Thessaloniki.
- Koçak, K. (2023). Petrographic characteristics of the Neogene lava dome around Sağlık and Yatağan area, Konya/Türkiye. 2nd International Karatekin Science And Technology Conference, Çankırı, Türkiye.
- Kocak, K., & Zedef, V. (2016a). Geochemical Characteristics Of The Lava Domes in Yatagan Village And Sağlık Town, From Erenlerdagi (Konya, Central Turkey) Volcanites. *Acta Geobalkanica*, 2(1), 7-19.
- Kocak, K., & Zedef, V. (2016b). Geochemical characteristics of the lava domes in Yatagan village and Sağlık town, from Erenlerdagi (Konya, Central Turkey) volcanites. *Acta Geobalkanica* | Volume, 2(1), 7-19.
- Kurt, H., Özkan, A. M., & Kocak, K. (2003). Geology, Petrography And Geochemistry Of The Subduction Related Volcanic Rocks, West Of Konya, Central Anatolia. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 46(2), 39 – 51
- Kurt, S., Akgül, B., & Kurt, H. (2005). Sağlık-Erenkaya (Konya batısı) yöresi volkanik kayaların petrografik ve jeokimyasal özellikleri. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 190 - 204.
- L'Heureux, I., & Fowler, A. D. (1994). A nonlinear dynamical model of oscillatory zoning in plagioclase [Article]. *American Mineralogist*, 79(9-10), 885-891.
- Lofgren, G. (1974). An experimental study of plagioclase crystal morphology; isothermal crystallization. *American Journal of Science*, 274(3), 243-273.
- Muncill, G. E., & Lasaga, A. C. (1987). Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems; one-atmosphere experiments and application of a simplified growth model. *American Mineralogist*, 72(3-4), 299-311.
- Nelson, S. T., & Montana, A. (1992). Sieve-textured plagioclase in volcanic rocks produced by rapid decompression. *American Mineralogist*, 77(11-12), 1242-1249.
- Özcan, A., Göncüoğlu, M. C., Turhan, N., Uysal, S., & Şentürk, K. (1988). Late Palaeozoic evolution of the Kütahya-Bolkardağ Belt. *METU Journal of Pure and Applied Science*, 21, 211-220.
- Palivcova, M., Waldhausrova, J., & Ledvinkova, V. (1995). Ocelli in mafic rocks of granitic complexes. *Krystalinikum*, 22, 149-186.
- Ridolfi, F., Puerini, M., Renzulli, A., Menna, M., & Toulkeridis, T. (2008). The magmatic feeding system of El Reventador volcano (Sub-Andean zone, Ecuador) constrained by texture, mineralogy and thermobarometry of the 2002 erupted products. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(1), 94-106. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.03.003>
- Schwindinger, K. R. (1999). Particle dynamics and aggregation of crystals in a magma chamber with application to Kilauea Iki olivines. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88(4), 209-238.
- Şengör, A. M. C., Görür, N., Şaroğlu, F., Biddle, K. T., & Christie-Blick, N. (1985). Strike-Slip Faulting and Related Basin Formation in Zones of Tectonic Escape: Turkey as a Case Study1. In *Strike-Slip Deformation, Basin*

Formation, and Sedimentation (Vol. 37, pp. 0). SEPM Society for Sedimentary Geology. <https://doi.org/10.2110/pec.85.37.0211>

- Shibata, T. (1990). Complex zoning in plagioclase feldspars from ODP site 648. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*.
- Suzuki, Y., & Fujii, T. (2010). Effect of syneruptive decompression path on shifting intensity in basaltic sub-Plinian eruption: Implication of microlites in Yufune-2 scoria from Fuji volcano, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 198(1-2), 158-176.
- Temel, A., Gundogdu, M. N., & Gourgaud, A. (1998). Petrological and geochemical characteristics of Cenozoic high-Kcalc-alkaline volcanism in Konya, Central Anatolia, Turkey *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 85(1-4), 327-354.
- Tsuchiyama, A. (1985). Dissolution kinetics of plagioclase in the melt of the system diopside-albite-anorthite, and origin of dusty plagioclase in andesites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89(1), 1-16.
- Üstündağ, A. (1987). *Sızma-Kurşunlu-Meydan-Bağrıkurt köyleri arasında karadağ çevresinin jeolojisi* [MSc, Selcuk Uni.]. Konya.
- Uyanık, C., & Koçak, K. (2016). Geochemical characteristics of the Erenlerdağı volcanics, Konya, Central Turkey. . The 14th International Congress, Thessaloniki, May 2016., Thessaloniki, Greece.
- Vernon, R. (1991). Interpretation of microstructures of micro-granitoid enclaves. *Enclaves and granite petrology*, 277-291.
- Vernon, R. (2004). Microstructures of deformed rocks. *A practical guide to rock microstructure*. Cambridge University Press, Cambridge, 295-474.
- Vernon, R. H. (2010). Granites really are magmatic: Using microstructural evidence to refute some obstinate hypotheses. *The Journal of the Virtual Explorer*, 35, 1-36.
- Wyllie, P. J., Cox, K. G., & Biggar, G. M. (1962). The Habit of Apatite in Synthetic Systems and Igneous Rocks. *Journal of Petrology*, 3(2), 238-243. <https://doi.org/10.1093/petrology/3.2.238>

Guava fruit classification system design with convolutional neural networks

Evrişimsel sinir ağları ile guava meyvesi sınıflandırma sistemi tasarımı

Buket TOPTAŞ*¹ , Sara ALTUN GÜVEN² 

¹Bandırma Onyedü Eylül University, Engineering and Natural Science Facult, Software Eng. Dept, Bandırma/Balıkesir

²Tarsus University, Engineering Faculty, Computer Eng, Tarsus/Mersin

• Received: 09.06.2024

• Accepted: 29.11.2024

Abstract

For the rapid and precise advancement of agriculture, artificial intelligence applications are of significant importance. Processes such as disease detection in the agricultural field, identification of soil types, and classification of plants and fruits are currently performed manually. Artificial intelligence enables the automation of these processes, leading to cost reduction and the minimization of human errors. In this study, a system for classifying the species of Guava fruit has been proposed. The proposed system is designed using four pre-trained convolutional neural networks. The convolutional neural networks used are GoogLeNet, Vgg19, ResNet50, and DenseNet201 architectures. The Guava fruit dataset was classified by both k-fold-stratified and an 80:20 split. All experimental studies were evaluated using six different performance metrics. The best result was achieved with the DenseNet201 architecture in the proposed method. The performance results for the DenseNet201 architecture in terms of accuracy, sensitivity, specificity, F1-score, MCC, and kappa are as follows: accuracy - 0.9658, sensitivity - 0.9677, specificity - 0.9954, F1-score - 0.9681, MCC - 0.9640, and Kappa - 0.8268.

Keywords: Convolutional neural network, Classification, Guava classification

Öz

Tarımın hızlı ve hassas bir şekilde ilerlemesi için yapay zeka uygulamaları büyük önem taşımaktadır. Tarım alanında hastalık tespiti, toprak türlerinin belirlenmesi ve bitki ile meyvelerin sınıflandırılması gibi süreçler şu anda manuel olarak gerçekleştirilmektedir. Yapay zeka, bu süreçlerin otomasyonunu sağlayarak maliyetleri düşürmekte ve insan hatalarını en aza indirmektedir. Bu çalışmada, Guava meyvesinin türlerini sınıflandıran bir sistem önerilmiştir. Önerilen sistem, dört ön eğitilmiş evrişimli sinir ağı kullanılarak tasarlanmıştır. Kullanılan evrişimli sinir ağları GoogLeNet, Vgg19, ResNet50 ve DenseNet201 mimarileridir. Guava meyvesi veri seti, hem k-katmanlı stratifiye hem de 80:20 bölme ile sınıflandırılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar altı farklı performans metriği kullanılarak değerlendirilmiştir. Önerilen yöntemle en iyi sonuç DenseNet201 mimarisi ile elde edilmiştir. DenseNet201 mimarisinin performans sonuçları şu şekildedir: doğruluk - 0.9658, hassasiyet - 0.9677, özgüllük - 0.9954, F1-puanı - 0.9681, MCC - 0.9640 ve Kappa - 0.8268.

Anahtar kelimeler: Evrişimsel sinir ağlar, Sınıflandırma, Guava sınıflandırma

*Buket TOPTAŞ; btoptas@bandirma.edu.tr

1. Introduction

Agriculture is an important industry that faces challenges such as increasing food demand and decreasing agricultural labor. In this industry, data obtained through monitoring, measuring, and analyzing various physical variables and events must be evaluated constantly. Correct evaluations will ensure that precautions can be taken against possible difficulties. Thus, studies have begun on issues such as increasing the efficiency of agriculture, ensuring sustainability, increasing food security, and minimizing environmental impacts. However, it is difficult for studies to both protect the natural ecosystem and provide a sustainable food supply worldwide. Considering the increasing amount of data and the success of modern technology in different fields, deep learning technologies have become an important tool to ensure sustainability in other sectors and in the field of agriculture.

Deep learning has various applications in the agriculture sector and is contributing to the transformation of agriculture through modern technology. Deep learning has proven itself in applications such as disease detection, crop counting, yield prediction, classification, and segmentation in the agricultural sector. The classification and identification of agricultural products is among the first and crucial steps in making agriculture more efficient. Particularly, classification applications are of great importance in identifying rare agricultural products and distinguishing between very similar agricultural products. There is a substantial body of literature on the classification of agricultural data.

Kapila et al. (2021) conducted a study on classification and damage detection of apple fruit. In this study, they used the features taken from the last layer of weighted conventional convolutional neural networks. These features are given to classifiers such as support vector machines (SVM), linear regression, k-nearest neighbor and random forest. Ultimately, they achieved the highest classification success in the SVM classifier trained with features from the ResNet50 network (Kapila et al., 2021). Loddo et al. proposed a study that classifies plant seed data. In their study, they used a convolutional neural network called SeedNet. SeedNet is built as an architecture consisting of six layers, and a maxpooling layer is added before each layer. The overlearning issue has been managed by the usage of maxpooling. Two distinct seed data sets were used in the proposed method's trials, and a comparison of the SeedNet architecture with conventional convolutional networks was given (Loddo et al., 2021). Adige et al. have developed a method for classifying apple fruit. The method employs machine learning algorithms, specifically utilizing SVM and ResNet-50 architecture. The dataset in this method was tested at three different split ratios for training and testing purposes (Adige et al., 2023). Huang et al. (2022) used a deep learning-based approach to analyze soybeans. Their method made use of SNet architecture with Mask R-CNN. Deep Adjustable Convolution is a sophisticated convolution that was used in the construction of the SNet architecture. This design also included an MFR module, which is a particular module. Mixed Feature Recalibration Module is what MFR stands for (Huang et al., 2022). Conversely, (Türkoğlu et al., 2020) used convolutional neural networks (CNN) architecture to classify diseases in apricot fruit. A proposal was made for an eighteen-layer architecture to classify diseases. It was compared how well the suggested approach and conventional convolutional networks classified data. (Doğan et al., 2023) created a system that uses extreme learning machines (ELM) and transfer learning architecture to categorize dry beans. A pre-trained technique was presented by (Singh et al., 2022) for identifying distinct species of pistachios. AlexNet, VGG16, and VGG19 were used to distinguish between two different varieties of pistachios, "siirt" and "red," after the dataset was partitioned in an 80:20 ratio. A transfer learning-based approach was presented by Alsirhani et al. (2023) to categorize the date fruit dataset. In their proposed method, Vgg19, Vgg16, DenseNet121, Inception, ResNet152V2, InceptionResNetV2, DenseNet169, EfficientNetV2M and DenseNet201 architectures were used. The success of the transfer learning architectures is compared with traditional machine learning methods. Ultimately, the date fruit was divided into 27 classes (Alsirhani et al., 2023). In addition to these studies, classification processes have been carried out in various agricultural domains, such as classifying plant diseases (Khan et al., 2022; Chen et al., 2020), classifying grapevine leaves (Koklu et al., 2022), and classifying coffee species (Pinto et al., 2017).

In this article, the species classification of guava fruit harvested in the Larkana district of Pakistan is presented. Guava fruit is a tropical fruit that resembles pear fruit in appearance but tastes like a mixture of pineapple, pear, banana, and grapefruit. Moreover, this fruit contains a significant number of phytochemicals important for health. These compounds have a broad therapeutic spectrum, including the ability to regulate blood sugar and cholesterol levels, and possess antioxidant, antibacterial, anti-inflammatory, antitumor, and anticancer properties. (Jamieson et al.,) These characteristics highlight guava's role not only as a nutritious fruit but also

as a potential therapeutic agent. Guava fruit has species such as Local Sindhi, Thadhrami, and Riyali. Each species is divided into Green, Mature Green, and Ripe according to the level of ripeness. Traditional convolutional neural network architectures have been used to classify guava fruit species. A comparison of the traditional CNN architectures has been made and a system has been developed for the classification of guava fruit for industry. The developed model has both commercial and agricultural potential. Commercially, it can create a model that determines the approximate prices of guava fruit. From an agricultural point of view, it can be used to classify guava fruit by informing farmers.

The aim of this study is to classify guava fruit species quickly and efficiently. Within the scope of the study;

- Classification of guava fruit species realized
- In the classification phase, the most successful model was determined by using different CNN architectures with transfer learning.
- A comprehensive analysis of CNN architectures in Classification with transfer learning was performed.
- A preliminary preparation for future studies was created for the data set used.

The rest of the organization of this paper is as follows: Section 2 is Materials and Methods, which describes the dataset used, the classification architectures used, and the proposed methodology. Section 3 is Experiments and Results, which describes the performance metrics used, the experimental work done, and the results of these studies. The last section is the Discussion and Conclusion section where conclusions and discussions are made

2. Material and method

2.1. Used dataset

The dataset used is a publicly shared dataset from 2023 (Maitlo et al., 2023). The dataset includes three types of guava fruit (Local Sindhi, Thadhrami, and Riyali). Furthermore, each type is categorized into three types according to its ripeness level: Green, Mature Green, and Ripe. In total, there are 2309 images. Figure 1 shows the distribution of the data in the dataset. In this study, three guava fruit species and three ripeness levels are considered for 9 different classes.

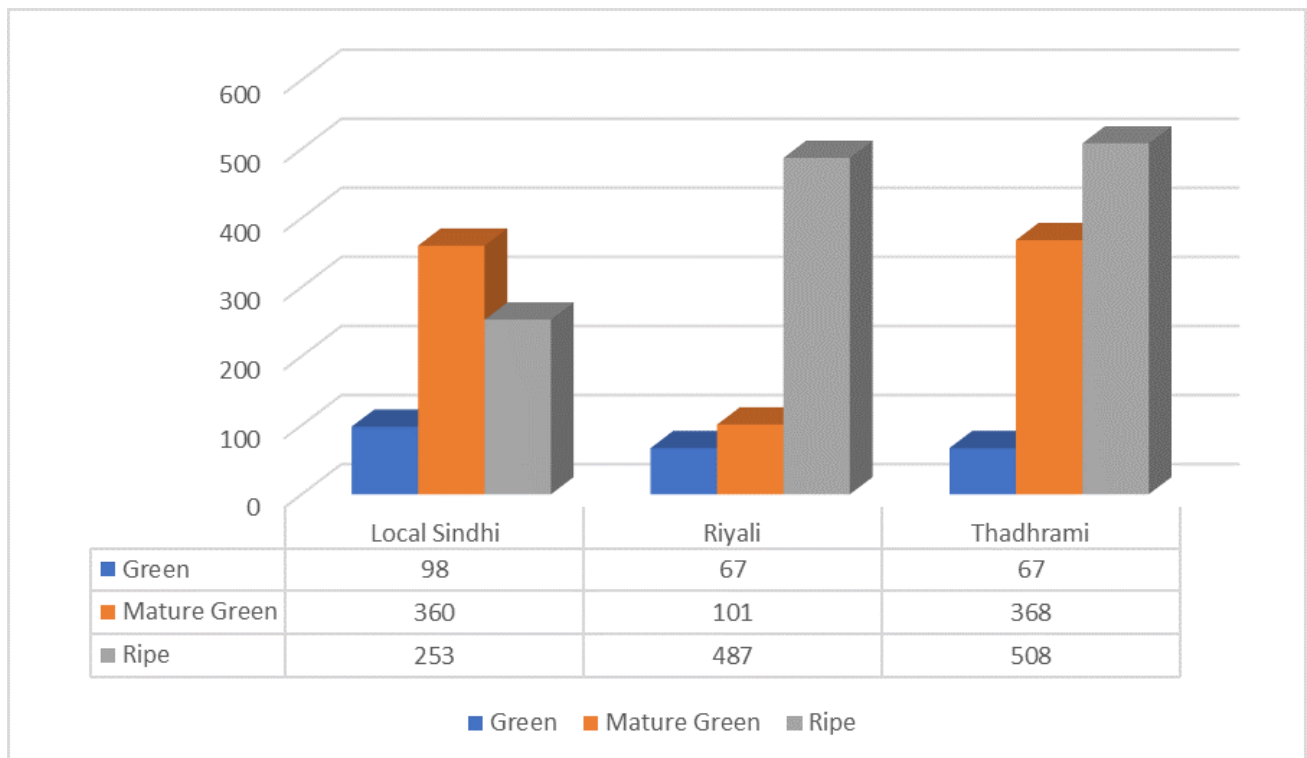


Figure 1. Details of the used dataset

The article provides a table, Table 1, that includes the labels for the 9 classes in order, along with their meanings. For example, the label "Ls_Green" is the name of the first class, representing the Local Sindhi type Green maturity level.

Table 1. Types and class labels of guava fruits in the dataset

Class	Label name	Types	Maturity level
1.class	Ls_Green	Local Sindhi	Green
2.class	Ls_MatureGreen	Local Sindhi	Mature Green
3.class	Ls_Ripe	Local Sindhi	Ripe
4.class	R_Green	Riyali	Green
5.class	R_MatureGreen	Riyali	Mature Green
6.class	R_Ripe	Riyali	Ripe
7.class	T_Green	Thadhrami	Green
8.class	T_MatureGreen	Thadhrami	Mature Green
9.class	T_Ripe	Thadhrami	Ripe

2.2. The general structure of convolutional neural networks

Convolutional neural networks generally consist of a convolution layer, activation layer, pooling layer, flatten layer, and full-connected layer. The input image is first transmitted to the convolution layer. The convolution layer uses different convolution kernels to obtain different feature maps of the input images. Each kernel generates feature maps by convolving the input data in local regions. The output of this layer is a tensor of these feature maps. Furthermore, each convolution layer is followed by an activation function. These functions help the network to detect non-linear features. Rectified Linear Unit (ReLU), Hyperbolic Tangent Function (Tanh), Softmax and Sigmoid function are some of the commonly used activation functions. The pooling layer aims to achieve translation invariance by reducing the resolution of feature maps. It is usually placed between two convolution layers and summarizes the feature maps. Maximum pooling, average pooling, global average pooling, minimum pooling are some of the pooling layers used. Convolution and pooling layers can form deep architectures to incrementally extract higher level feature representations. This allows the network to extract more abstract and high-level information. With the flattening layer, all features obtained from the deep network architecture are flattened and given as input to the fully connected layer. Finally, one or more fully connected layers form the final results of the network. The last layer of the CNN is the output layer, which produces the final predictions for a specific task (Raiaan et al., 2024). The structure of a traditional convolutional network is visually represented in Figure 2.

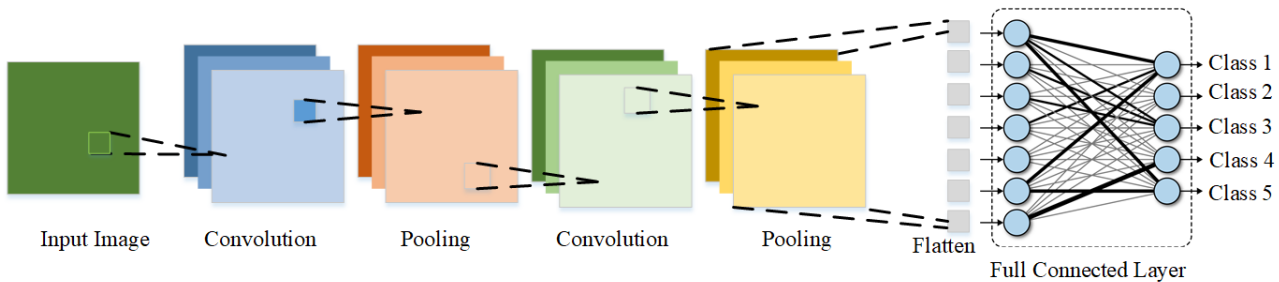


Figure 2. Traditional Convolutional Neural Networks

2.3. Pre-trained convolutional neural networks models

In the agricultural sector, creating images of data is often laborious. When the number of images is small, deep learning approaches cannot train the network sufficiently. To overcome this problem, pre-trained network architectures with different datasets are used. This method is known as transfer learning (TL). With transfer learning, the training time is reduced and features are not extracted repeatedly. In this paper, pre-trained network models are used using millions of images from the ImageNet dataset. These network models directly take input images of Guava fruit and perform classification by extracting high-level features. Here, the 1000 class of the network in the ImageNet architecture is set to 9, considering the 9 species of the Guava fruit.

The pre-trained CNN models used in this study include GoogLeNet, Visual geometry group - 19 Layers (Vgg19), residual network - 50 Layers (ResNet50), and densely connected convolutional networks (DenseNet). GoogLeNet is a CNN architecture created by Google in 2014. This architecture used the "Inception" structure, which is different from the traditional CNN architecture. Inception extracts features from input with convolutional kernels of different sizes and combines these features to pass them to the next layer of the network. Thus, more features are extracted and higher accuracy is achieved. A total of 9 Inception modules are used in the network architecture. The input image size of the network is 224x224x3 pixels. GoogLeNet architecture has proven its success in different classification problems (Chen et al., 2023; Assari et al., 2022). The Vgg19 architecture is a traditional convolutional neural network model proposed in 2014 by (Simonyan et al., 2014). The architecture, which has 19 layers in total, uses the first 16 levels to extract features and the final three layers to do classification. A pooling layer is utilized after each of the five blocks made up of the sixteen layers used for feature extraction. The ImageNet dataset is used to pre-train the architecture. The size of the final layer is set to 1000 in order to categorize the samples in this dataset into 1000 distinct groups. 224x224x3 pixels make up the input picture, and the kernel size is 3x3. A 50-layer design called the ResNet50 architecture was suggested in 2016 (He et al., 2016) ResNet design offers an answer to the difficult task of training very deep networks, which gets more difficult with depth increases. The challenge of training very deep networks—which gets more difficult as depth increases and vanishing gradients arises—is addressed by the ResNet design. This design has a connection type known as a "skip connection," which combines the block's input and output at the conclusion of each convolutional block. The input image size for the network is 224x224x3 pixels. The DenseNet201 architecture is a CNN network first introduced in 2017 by (Huang et al., 2017). The architecture consists of 5 layers and the layers contain Dense Block. These Dense Blocks serve the purpose of merging the feature maps of consecutive layers. As you progress between these blocks, the filters change. This increases the architecture of the deep learning network. The input image size of the DenseNet201 architecture is 224x224x3 pixels. The general structure of these pre-trained CNN architectures is presented in Table 2.

Table 2. Architectural Structure of the Used CNN Networks

GoogLeNet	Vgg19	ResNet50	DenseNet201
Convolution	Convolution	Zero Padding	Convolution
Pooling	Convolution	Convolution	Pooling
Convolution	Pooling	Batch Normalization	Dense Block1
Pooling	Convolution	ReLU	Convolution
Inception (3a)	Convolution	Max pool	Pooling
Inception (3b)	Pooling	Conv Block	Dense Block2
Pooling	Convolution	ID Block x2	Convolution
Inception (4a)	Convolution	Conv Block	Pooling
Inception (4b)	Convolution	ID Block x3	Dense Block3
Inception (4c)	Convolution	Conv Block	Convolution
Inception (4d)	Pooling	ID Block x4	Pooling
Inception (4e)	Convolution	Conv Block	Dense Block4
Pooling	Convolution	ID Block x5	Global Avg. Pool
Inception (5a)	Convolution	ReLU	Softmax
Inception (5b)	Convolution	Avg. pool	
Avg. pool	Pooling	Flattening	
Dropout (40%)	Convolution	Fc	
Linear	Convolution	Softmax	
Softmax	Convolution		
	Convolution		
	Pool		
	Fc6		
	ReLU		
	Fc7		
	ReLU		
	Fc8		
	Softmax		

2.4. Proposed methods

In the last time, CNN architectures have achieved remarkable success both in agriculture and other fields. This has led to the organization of various object recognition, classification, and segmentation competitions and the creation of extensive datasets. In this paper, instead of training the model from scratch, it involves using pre-trained weights of deep architectures in various competitions and extensive datasets. In the proposed method, a transfer learning approach is adopted for the classification of Guava fruit species. First, the dataset was trained on four different pre-trained architectures using k-fold-stratified. Then, the data set was split in a fixed ratio of 80:20 and the performance result of each model was compared. Figure 3 shows the flowchart of the proposed model.

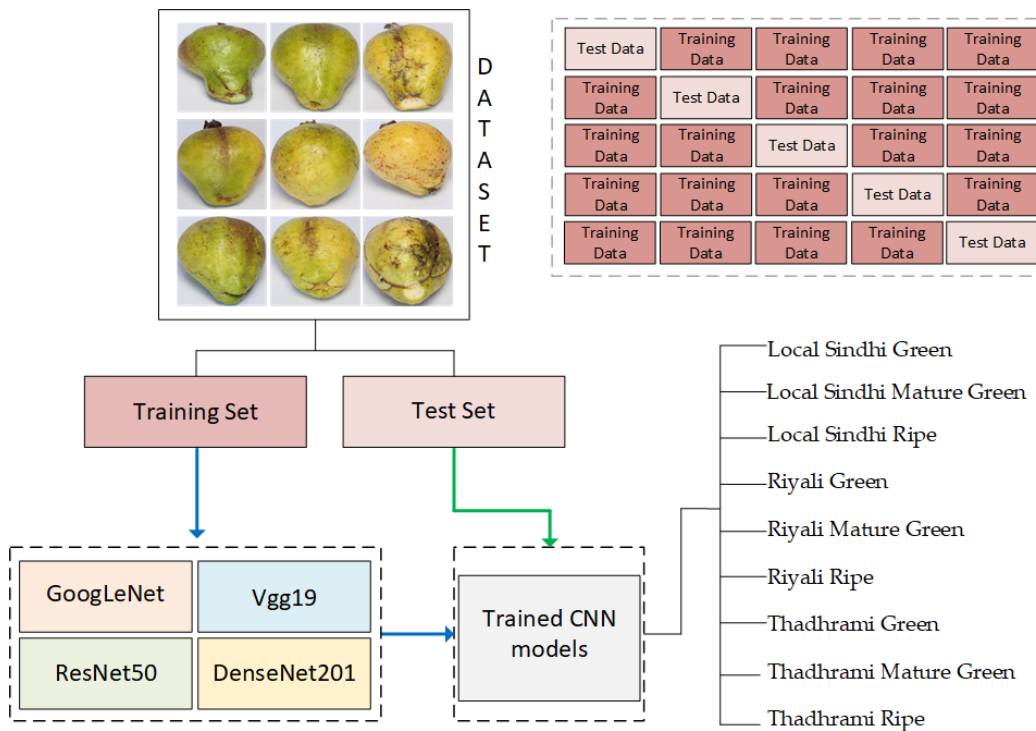


Figure 3. The proposed system's flowchart.

3. Results

This section is divided into three phases. First, the performance metrics used are introduced. Then, the application environment and the parameters used in the experiments are described. In the third phase, the experiments are described and the results are presented.

3.1. Performance metrics

One of the steps in creating a reliable and comparable classification is to evaluate the effectiveness of the proposed classification system. This requires the use of acceptable performance measures (Luque et al., 2019). Accuracy, sensitivity, specificity, F1-score, mcc and kappa measures were used in this study. Table 3 shows the performance metrics used and their mathematical equivalent. The mathematical expressions of the performance metrics are generated from the confusion matrix. A visualization of the confusion matrix is given in Figure 4.

		Predicted Class	
		Positive	Negative
Actual Class	Positive	True Positive (TP)	False Negative (FN)
	Negative	False Positive (FP)	True Negative (TN)

Figure 4. Confusion matrix

Table 3. Used performance metrics

Metrics	Definition
Accuracy	$Acc = \frac{(TP+TN)}{(TP+TN+FP+FN)}$
Sensitivity	$Sn = \frac{TP}{(TP+FN)}$
Specificity	$Sp = \frac{TN}{(TN+FP)}$
F1-score	$F1 - score = 2 \cdot \left(\frac{(Pr \times Sn)}{(Pr + Sn)} \right)$ $Pr = \frac{TP}{(TP+FP)}$
Matthews Correlation Coefficient (MCC)	$MCC = \frac{(TN \times TP) - (FN \times FP)}{\sqrt{(TP+FP)(TP+FN)(TN+FP)(TN+FN)}}$
Kappa	$K = \frac{P_{agree} - P_{chance}}{1 - P_{chance}}$ P_{agree} = Proportion of trial in which judges agree P_{chance} = Proportion of trial in which agreement would be expected due to chance

3.2. Application environment and experimental setup

Experimental studies were conducted using the MATLAB environment. A computer with Windows 10 64-bit, powered by an AMD Ryzen 3 CPU (3.10 GHz) and equipped with 32 GB of RAM, was used for all applications.

Table 4 shows the hyper-parameters of all CNN networks used in transfer learning. These parameters were applied throughout the experiment. Furthermore, training and test data were determined using 5-fold- stratified cross validation.

Table 4. Hyper-parameters of Pre-Trained Networks.

Input size	Optimization method	Initial learning rate	Max epochs	Learning rate drop factor	Mini batch size	Shuffle
224x224x3	SGDM	0.001	20	0.9	32	Every-epoch

3.2. Experimental results

The experimental studies were carried out on four different pre-trained convolutional networks. The convolutional networks used are GoogLeNet, Vgg19, ResNet50, and DenseNet201 architectures. First, Guava fruit data was trained and tested on these networks using 5-fold- stratified. The fastest running architecture was ResNet50 and the slowest running architecture was DenseNet201. The working speed of the architectures for each fold value is presented in Table 5. The confusion matrix obtained from each fold architecture is presented in Figure 5. When the dataset is divided using k-fold stratified, each fold value ensures that there is at least one sample representing each class. This approach helps prevent the issue of failure in imbalanced

classes, which can occur in the classical k-fold method. When interpreting the confusion matrix in multiple classes, each data is interpreted according to its predicted class (corresponding to these columns) and its actual class (corresponding to these rows). In such an interpretation, the diagonal values represent correctly classified data. Data outside the diagonal represents mislabeled data. The magnitude of the diagonal values is related to how successful the classifier is. For instance, in Figure 5, during the k-1-fold loop, the second class was correctly classified with 100% accuracy by ResNet50 and DenseNet201, while GoogLeNet assigned one label to class three and Vgg19 assigned two labels to class three. Upon detailed examination of Figure 5, it was observed that all models achieved the best performance for classes one and seven in every fold.

The accuracy result of the architectures at each fold value is given in Figure 6. The performance results of the cross-validation are presented in Table 6. According to this table, DenseNet201 has the highest accuracy rate of 96.58%. The other models performed competitively.

Table 5. In each fold, the training speed of the architectures

	GoogLeNet	Vgg19	ResNet50	DenseNet201
K1	7 min. 2 sec.	6 min. 57 sec.	6 min. 56 sec.	80 min. 23 sec.
K2	7 min. 14 sec.	7 min. 16 sec.	7 min. 17 sec.	86 min. 17 sec.
K3	7 min. 13 sec.	7 min. 16 sec.	7 min. 19 sec.	71 min. 15 sec.
K4	7 min. 14 sec.	17 min. 15 sec.	7 min. 17 sec.	66 min. 22 sec.
K5	7 min. 14 sec.	17 min. 59 sec.	7 min. 20 sec.	65 min. 35 sec.

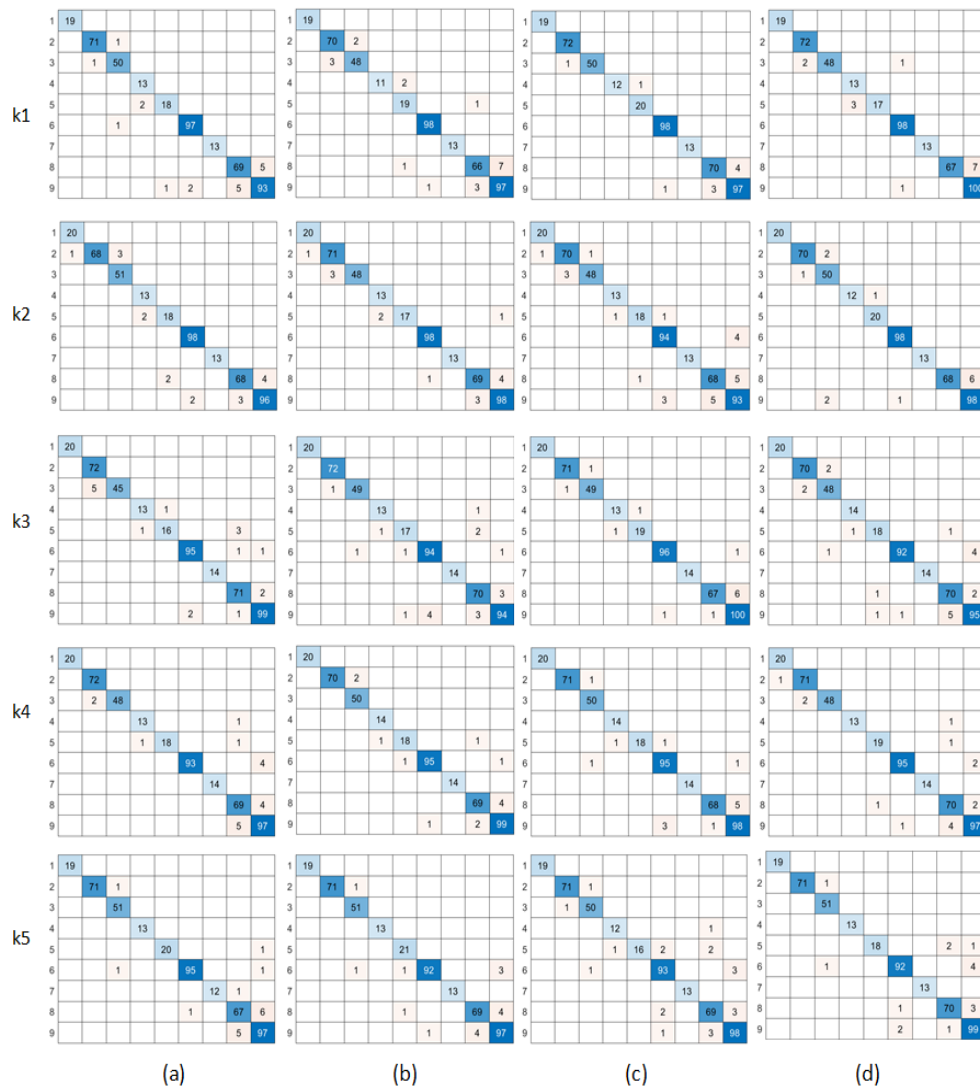


Figure 5. A confusion matrix for each fold. Vertical column true class, horizontal column predicted (a) GoogLeNet (b) Vgg19 (c) ResNet50 and (d) DenseNet201

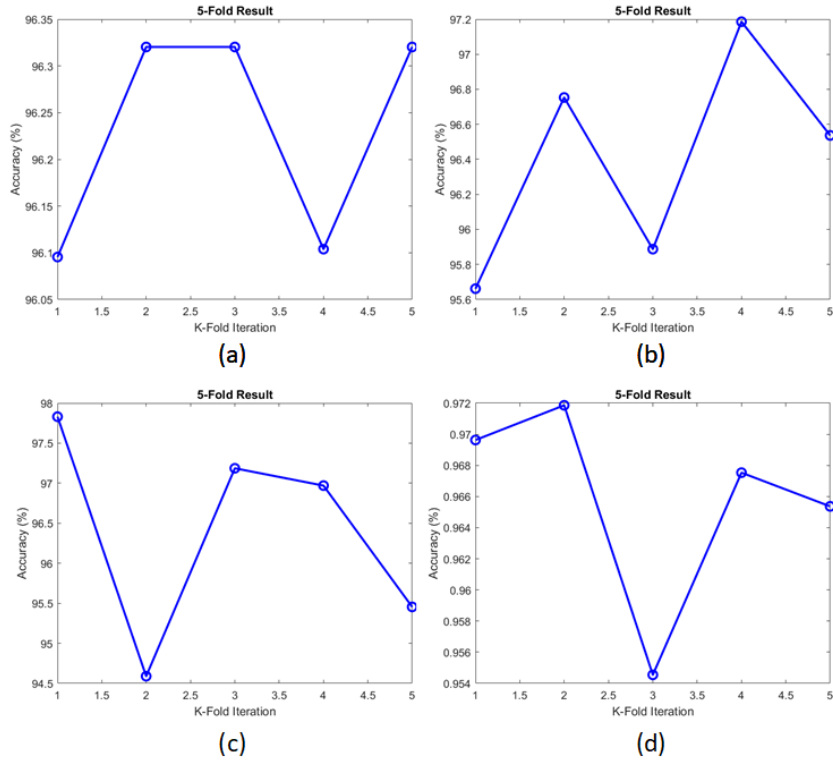


Figure 6. 5-fold results (a) GoogLeNet (b) Vgg19 (c) ResNet50 and (d) DenseNet201

Table 6. 5-fold average results

Pre-Trained CNN	Accuracy	Sensitivity	Specificity	F1-score	MCC	Kappa
GoogLeNet	0.9623	0.9626	0.9950	0.9628	0.9582	0.8092
Vgg19	0.9641	0.9652	0.9952	0.9646	0.9602	0.8180
ResNet50	0.9641	0.9648	0.9951	0.9666	0.9621	0.8181
DenseNet201	0.9658	0.9677	0.9954	0.9681	0.9640	0.8268

Figure 7 shows the confusion matrix we obtained when we split the training data as 80% training and 20% testing instead of k-fold. Here we aimed to measure the response of each model on the same data. Therefore, we randomly split our training and test data into 80% training and 20% test. We then tested this data on each model without changing it at all. Looking at Figure 6, it's evident that the models produced different results when distinguishing classes 6, 8, and 9. In this experiment, the runtimes for the architectures are as follows, in order: GoogLeNet (7 min 19 sec), Vgg19 (8 min 30 sec), ResNet50 (7 min 5 sec), and DenseNet201 (143 min 56 sec). Keeping all conditions including data sets equal, the fastest architecture was the ResNet50 architecture, while the slowest architecture was the DenseNet201 architecture. The speed difference here is related to the depth of the architectures. The ResNet50 architecture has 50 layers while the DenseNet201 architecture has 201 layers.

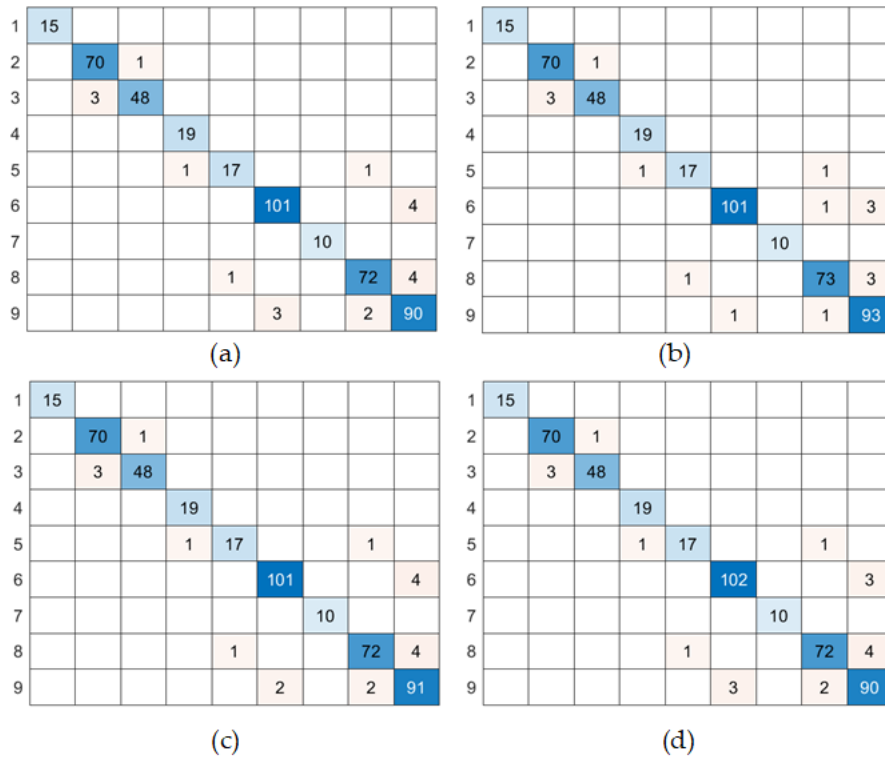


Figure 7. Confusion matrix results in a fixed split dataset. Vertical column true class, horizontal column predicted (a) GoogLeNet (b) Vgg19 (c) ResNet50 and (d) DenseNet201

Table 7. 80 training 20 test average results

Pre-Trained CNN	Accuracy	Sensitivity	Specificity	F1-score	MCC	Kappa
GoogLeNet	0.9567	0.9629	0.9941	0.9635	0.9578	0.781
Vgg19	0.9653	0.9678	0.9953	0.9682	0.9638	0.825
ResNet50	0.9588	0.9640	0.9944	0.9646	0.9593	0.792
DenseNet201	0.9588	0.9639	0.9944	0.9646	0.9592	0.792

4. Discussion and conclusions

This study involves the classification of guava fruit species based on the transfer learning method. There are three different types of guava fruit and each type has three different maturity levels. The dataset of the study contains a total of 2309 data. Pre-trained CNN architectures were used in the classification process. These architectures are GoogLeNet, Vgg19, ResNet50 and DenseNet201. The preferred architectures are those that have proven successful in other classification studies (Islam et al., 2023; Şahin et al., 2023; Toğaçar et al., 2020). The dataset was split by k-fold-stratified method to train and test the network. Here, the value of k is preferred to be 5. Finally, the results of the network architectures were evaluated with six different performance metrics (accuracy, sensitivity, specificity, F1-score MCC and kappa). The highest performance in all metrics was achieved with the DenseNet201 architecture. The performance results for the DenseNet201 architecture in terms of accuracy, sensitivity, specificity, F1-score, MCC, and kappa are as follows: accuracy - 0.9658, sensitivity - 0.9677, specificity - 0.9954, F1-score - 0.9681, MCC - 0.9640, and kappa - 0.8268. These results indicate that the model has a strong performance on the dataset. The MCC metric shows the overall quality of classification success. The obtained rate of - 0.9640 indicates that the model has strong and balanced classification performance. The kappa metric generally represents a measure of the model's consistency and reliability. The obtained rate of 0.8268 is evidence of the model's reliability. Although the GoogLeNet architecture had the lowest performance, it still competed well with the other architectures.

The dataset has been re-split into 80% for training and 20% for testing, and training has been conducted on four models. Here, the dataset was kept constant to ensure fair evaluation of the models, meaning that both training and testing data, as well as training parameters, were the same across experiments. Additionally, all experiments were conducted under equal conditions on a device with the same performance capabilities. The highest accuracy rates, 95.88%, were achieved by the DenseNet201 and ResNet50 architectures. Although the

ResNet50 architecture reached the same level of performance accuracy as DenseNet201, it required less time to train. These results indicate that classification success is not always linearly proportional to the network's architecture. As we delve deeper, more detailed insights are obtained, yet it becomes apparent that not all models consistently perform the same. Additionally, when evaluating the performance of deep learning models, not only the accuracy rate is important, but also factors such as the training duration and applicability of the model.

Despite the strengths of the study, several limitations must be acknowledged. Firstly, the unique dataset used in this study has not been previously utilized by other researchers, which precluded a performance comparison with existing studies. This limitation might affect the generalizability of our findings across different datasets. However, this study's methodology and findings can serve as a benchmark for future research using this dataset. Secondly, while the study presents robust initial results, it did not fully address the issue of class imbalance within the dataset. To improve upon this, there are plans to develop an application that specifically targets this issue within the framework of the proposed method. This development will aim to enhance the performance of the classification system, making it more effective for researchers interested in classifying guava fruit types and potentially other similar applications. By acknowledging and addressing these limitations, we aim to refine our approach and provide a more reliable foundation for future research in this area.

Acknowledgement

None

Author contribution

Buket Toptaş: Conceptualization, Methodology, Software, Writing. Sara ALTUN GÜVEN: Writing – review & editing

Declaration of ethical code

The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethics committee approval and/or legal-special permission

Conflicts of interest

The authors declare that there is no conflict of interest

References

- Adige, S., Kurban, R., Durmuş, A., & Karaköse, E. (2023). Classification of apple images using support vector machines and deep residual networks. *Neural Computing and Applications*, 35(16), 12073-12087.
- Alsirhani, A., Siddiqi, M. H., Mostafa, A. M., Ezz, M., & Mahmoud, A. A. (2023). A novel classification model of date fruit dataset using deep transfer learning. *Electronics*, 12(3), 665.
- Assari, Z., Mahloojifar, A., & Ahmadinejad, N. (2022). A bimodal BI-RADS-guided GoogLeNet-based CAD system for solid breast masses discrimination using transfer learning. *Computers in Biology and Medicine*, 142, 105160.
- Chen, J., Chen, J., Zhang, D., Sun, Y., & Nanekaran, Y. A. (2020). Using deep transfer learning for image-based plant disease identification. *Computers and Electronics in Agriculture*, 173, 105393.
- Chen, S. H., Wu, Y. L., Pan, C. Y., Lian, L. Y., & Su, Q. C. (2023). Breast ultrasound image classification and physiological assessment based on GoogLeNet. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 16(3), 100628.
- Dogan, M., Taspınar, Y. S., Cinar, I., Kursun, R., Ozkan, I. A., & Koklu, M. (2023). Dry bean cultivars classification using deep cnn features and salp swarm algorithm based extreme learning machine. *Computers and Electronics in Agriculture*, 204, 107575.

- He, K., Zhang, X., Ren, S., & Sun, J. (2016). Deep residual learning for image recognition. *In Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, 770-778.
- Huang, G., Liu, Z., Van Der Maaten, L., & Weinberger, K. Q. (2017). Densely connected convolutional networks. *In Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, 4700-4708.
- Huang, Z., Wang, R., Cao, Y., Zheng, S., Teng, Y., Wang, F., ... & Du, J. (2022). Deep learning-based soybean seed classification. *Computers and Electronics in Agriculture*, 202, 107393.
- Islam, M. M., Barua, P., Rahman, M., Ahammed, T., Akter, L., & Uddin, J. (2023). Transfer learning architectures with fine-tuning for brain tumor classification using magnetic resonance imaging. *Healthcare Analytics*, 100270.
- Jamieson, S., Wallace, C. E., Das, N., Bhattacharyya, P., & Bishayee, A. (2022). Guava (*Psidium guajava* L.): a glorious plant with cancer preventive and therapeutic potential. *Critical reviews in food science and nutrition*, 63(2), 192-223.)
- Kapila, G., Vandana, B., Khaitan, A., Francis Avinash, A., and Ajay Kumar, C. H., (2021). Apple fruit classification and damage detection using pre-trained deep neural network as feature extractor. *In Innovations in Electronics and Communication Engineering: Proceedings of the 9th ICIECE*, 235-243. Springer Singapore.
- Khan, M. A., Alqahtani, A., Khan, A., Alsubai, S., Binbusayyis, A., Ch, M. M. I., ... & Cha, J. (2022). Cucumber leaf diseases recognition using multi-level deep entropy-ELM feature selection. *Applied Sciences*, 12(2), 593.
- Koklu, M., Unlarsen, M. F., Ozkan, I. A., Aslan, M. F., & Sabanci, K. (2022). A CNN-SVM study based on selected deep features for grapevine leaves classification. *Measurement*, 188, 110425.
- Luque, A., Carrasco, A., Martín, A., & de Las Heras, A. (2019). The impact of class imbalance in classification performance metrics based on the binary confusion matrix. *Pattern Recognition*, 91, 216-231.
- Loddo, A., Loddo, M., & Di Ruberto, C. (2021). A novel deep learning-based approach for seed image classification and retrieval. *Computers and Electronics in Agriculture*, 187, 106269.
- Maitlo, A. K., Aziz, A., Raza, H., & Abbas, N. (2023). A novel dataset of guava fruit for grading and classification. *Data in Brief*, 49.
- Raiaan, M. A. K., Sakib, S., Fahad, N. M., Al Mamun, A., Rahman, M. A., Shatabda, S., & Mukta, M. S. H. (2024). A systematic review of hyperparameter optimization techniques in convolutional neural networks. *Decision Analytics Journal*, 100470.
- Pinto, C., Furukawa, J., Fukai, H., & Tamura, S. (2017). Classification of green coffee bean images based on defect types using convolutional neural network (CNN). *In 2017 International Conference on Advanced Informatics, Concepts, Theory, and Applications (ICAICTA)* 1-5.
- Simonyan, K., & Zisserman, A. (2014). Very deep convolutional networks for large-scale image recognition. *arXiv preprint arXiv:1409.1556*.
- Singh, D., Taspinar, Y. S., Kursun, R., Cinar, I., Koklu, M., Ozkan, I. A., & Lee, H. N. (2022). Classification and analysis of pistachio species with pre-trained deep learning models. *Electronics*, 11(7), 981.
- Şahin, N., Alpaslan, N., İlçin, M., & Hanbay, D. (2023). Evrişimsel sinir ağı mimarileri ve öğrenim aktarma ile bitki zararlısı çekirge türlerinin sınıflandırılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 35(1), 321-331.
- Toğaçar, M., Ergen, B., & Cömert, Z. (2020). Classification of white blood cells using deep features obtained from convolutional neural network models based on the combination of feature selection methods. *Applied Soft Computing*, 97, 106810.
- Türkoğlu, M., Hanbay, K., Sivrikaya, I. S., & Hanbay, D. (2020). Classification of apricot diseases by using deep convolution neural network. *BEU Journal of Science*, 9, 334-345.

Xanthium Strumarium L. bitkisinin Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörleri varlığında hidrotermal yöntemle sıvılaştırılması

Hydrothermal liquefaction of Xanthium Strumarium L. in the presence of Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂ catalysts

Salih GENEL* 

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, 65100, Van, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 02.07.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 29.11.2024

Öz

Hidrotermal sıvılaştırma (HTS), biyokütlenin yüksek basınç ve sıcaklık altında sıvı hale getirilmesi sürecidir ve çevre dostu enerji ve malzeme dönüşümü sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. HTS sürecinde, doğru katalizörlerin seçimi, süreç verimliliğini artırmak ve enerji değeri yüksek ürünler elde etmek açısından kritik öneme sahiptir. Bu amaçla bu çalışmada Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörleri sentezlenmiş, SEM, SEM-EDX, XPS ve ICP-OES gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir ve Xanthium strumarium bitkisinin HTS prosesinde kullanılmıştır. HTS prosesinde reaksiyon sıcaklığı 275, 300 ve 325 °C bekleme süresi ise 30 dakika olarak belirlenmiştir. Deneyler sonunda katalizörlü denemelerin sıvı ürün miktarını artırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin Elementel ve GC-MS analizleri yapılmıştır. En yüksek enerji değeri, Mn/TiO₂ katalizörü varlığında elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, Biyoenerji, Hidrotermal sıvılaştırma, Katalizör, TiO₂

Abstract

Hydrothermal liquefaction (HTL) is the process of liquefying biomass under high pressure and temperature and is widely used to provide environmentally friendly energy and material conversion. In the HTL process, the selection of the right catalysts is critical to increase process efficiency and obtain products with high energy value. For this purpose, in this study, Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂ catalysts were synthesized, characterized by analysis methods such as SEM, SEM-EDX, XPS and ICP-OES and used in the HTL process of the Xanthium strumarium plant. The reaction temperature in HTS was determined as 275, 300 and 325 °C and the waiting time was determined as 30 minutes. At the end of the experiments, it was observed that the experiments with catalysts increased the amount of liquid product. Elemental and GC-MS analyzes of the obtained liquid products were performed. The highest energy value was obtained in the presence of the Mn/TiO₂ catalyst.

Keywords: Biomass, Bioenergy, Hydrothermal liquefaction, Catalyst, TiO₂

*Salih GENEL; sgenel@yyu.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Enerji, modern toplumun yaşamının temel taşıdır. Gelişen teknolojinin artan enerji taleplerini karşılamak için enerji arzının artırılması gerekmektedir. Ancak, bu artışla birlikte ortaya çıkan iklim değişikliği ve çevresel sorunların çözümü için sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelmek kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu bağlamda, biyokütle gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarının önemi giderek artmaktadır.

Biyokütle, esas olarak karbonhidrat ve karbonhidrat dışı bileşenlerden oluşan doğal polimerler içermesi sebebiyle azot ve kükürt seviyeleri düşük ve kolay ulaşılabilir olma avantajı ile çevre dostu bir enerji kaynağıdır (Cao vd., 2017; Van Doren vd., 2017).

Biyokütleyi sıvı yakıt ve değerli kimyasalları üretmek için bir kaynak olarak kullanan teknoloji, geçtiğimiz on yılda önemli ölçüde ilerlemiştir ve gelecekte önemli gelişme potansiyeline sahiptir. Biyokütlenin dönüşümü, yalnızca fosil yakıtta bağımlılığı azaltmakla kalmaz, aynı zamanda biyokütlenin büyüme evresinde çevredeki mevcut CO₂'i tüketme özelliği ile yaşam döngüsü boyunca karbon emisyonlarını da azaltabilir. Biyokütle, dolaylı ya da doğrudan bitki yaşamından türetilen ve yaklaşık 100 yıldan daha kısa sürede yenilenebilir malzemelerdir. Lignoselülozik biyokütle başlıca üç bileşenden oluşur; hücrelerin yapısal bileşenleri (selüloz, hemiselüloz ve lignin), ekstraktifler (reçineler; pigmentler vb.) ve inorganik maddeler (çoğunlukla metallerin oksitleri ve karbonatları olarak bulunan küller). Genel formülü (C₆H₁₀O₅)_n ile ifade edilen selüloz, D-glukopiranoz birimlerinin β-1,4 glikozidik bağlantısı ile oluşurlar. Selülozun glikoz monomerleri, birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanır. Selüloz lignoselülozik malzemelerin en büyük bileşenidir, bunu lignin ve hemiselüloz takip eder. Hemiselülozlar bitki biyokütlesinin %20-40'ını oluşturur. Genel formülü (C₅H₈O₄)_n olan hemiselüloz; ksiloz, mannoz, glukoz ve galaktoz da dahil olmak üzere çeşitli monosakkaritlerden oluşan bir heteropolimerdir. Lignin, dünyadaki organik karbonun yaklaşık %30'unu oluşturan heterojen bir aromatik biyopolimerdir ayrıca tarım ve ormancılık artıklarında bulunan birkaç yenilenebilir aromatik kimyasal madde kaynaklarından biridir (Tekin vd., 2014; Brunner, 2014). Lignin, esas olarak metoksillenmiş fenilpropanoidin alt birimlerinden oluşur.

Biyokütlenin en büyük avantajı yenilenebilir olması, düşük kükürt içeriğine sahip olması ve yeniden yetiştirme döngüsü ile sifıra yakın CO₂ salımıdır. Biyokütle, fiziksel, kimyasal ve biyolojik dönüşüm yöntemleri ile enerji değeri yüksek, sürdürülebilir; sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Bu teknikler içerisinde termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Hidrotermal sıvılaştırma, süperkritik sıvılaştırma, piroliz ve gazlaştırma) yüksek basınç ve sıcaklık parametreleri ile biyokütlenin değerli kimyasallara dönüşümünde diğer yöntemlerden daha avantajlı olarak değerlendirilmektedir (Tekin vd., 2014; Briens vd., 2008). Hidrotermal sıvılaştırma (HTS) yöntemi ile düşük oksijen içerikli ve yüksek enerji değerine sahip sıvı ürün elde edilmektedir. HTS yönteminde 5-30 Mpa basınç ve 250-400 °C sıcaklık şartlarında sulu ortamda çalışılmaktadır (Scarsella vd., 2020).

Bu çalışmada, termokimyasal yöntemlerden biri olan hidrotermal sıvılaştırma (HTS) kullanılmıştır. HTS, yüksek sıvı ürün verimi ve çözücü olarak su kullanılmasından dolayı çevre dostu bir teknoloji olarak kabul edilmektedir (Yang vd., 2021). HTS, genellikle kritik altı su koşullarında yüksek basınç altında gerçekleştirilmektedir (Elliott vd., 1991). Kritik altı sıcaklık ve basınç, HTS işlemi sırasında, sıvı fazda bulunan yüksek basınçlı suyun karakteristiğini değiştirerek biyopolimer yapıların parçalanmasını ve yeni bileşiklerin oluşumunu kolaylaştırmakta ve dielektrik sabitini ve yoğunluğunu etkileyerek süreci daha da hızlandırmaktadır (Galamba vd., 2019). HTS'nin diğer termokimyasal dönüşüm yöntemlerine göre bir diğer avantajı da ıslak biyokütleyle kurutulmadan uygulanabiliyor olmasıdır. Çünkü kurutma işlemi için zaman ve enerji fazladan harcanmaktadır. Ayrıca yüksek basınç ve sıcaklıkta bulunan su, biyokütledeki kimyasal bağların kopmasına ve kararsız reaktiflerin bir araya gelerek yeni bileşikler oluşturmasına ortam sağlar (Batan vd., 2016; Savage vd., 2010).

Kimyasal dönüşümlerde ürün verimini ve seçiciliği arttırmada katalizörler büyük önem taşımaktadır. Birçok farklı prosede bu amaçla katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır. HTS prosesi ile biyokütle gibi karmaşık yapıda olan biyopolimerlerden belirli bileşik ya da bileşik gruplarının eldesinde katalizör kullanımı ve tercihi kilit rol oynamaktadır. Bu amaçla birçok çalışmada homojen ve heterojen katalizörler kullanılmıştır (Mısırlıoğlu P., 2013). HTS proseslerinde homojen katalizör olarak asitler, alkaliler ve metal tuzları gibi farklı kimyasal maddeler kullanılmıştır (Jena vd., 2012; Shakya vd., 2015). Homojen

katalizörlere kıyasla Heterojen katalizörler sistemden kolay ayrılabilme ve geniş yüzey alanı gibi özellikleriyle daha avantajlı görünmektedir.

HTS sürecinde heterojen katalizörlerin etkileri ile ilgili kapsamlı bir inceleme Scarsella vd., (2020) tarafından yayımlanmıştır. Heterojen katalizörler süreçte dikkate değer bir aktivite sergilemekte ve sıvı ürünlerden kolay geri kazanım avantajı sunarak onları tekrarlı kullanım için çok uygun hale getirmekte ve tüm biyo-ham üretim zinciri boyunca maliyet düşüşlerine katkıda bulunmaktadır (Scarsella vd., 2020). Ayrıca heterojen katalizörler, aşındırıcı olmayan doğaları ve gelişmiş termal stabiliteyi ile karakterize edilebilmektedir (Hagen, 2015). Metal toz katalizörlerin etkisi, birçok çalışmada (Durak & Genel, 2020; Feng vd., 2021; Q. Wang vd., 2022) kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır.

Titanyum Dioksit (TiO_2), yüksek termal stabilitesi ve oksidasyon-indirgeme katalizindeki aktivitesi nedeniyle endüstriyel üretim ve teknik araştırmalar için yaygın olarak kabul gören bir destek olarak kabul edilir (Aranda-Pérez vd., 2017; Chen vd., 2015a). Bu nedenle, TiO_2 , biyokütlenin HTS'sinde uygulanan potansiyel bir katalizör desteği olabilir. Örneğin Tian vd., (2018), Ni/ TiO_2 katalizörüyle katalitik HTS'de Spirulina biyokütlesini kullanılmıştır. Ayrıca Tian vd., (2018), Ni/ TiO_2 katalizörünün kullanılmasının, arzu edilen ürünlerin ve daha hafif fraksiyonların oluşumunu artırdığını ve bunun süreç üzerindeki olumlu etki gösterdiğini belirtilmiştir. Wang vd., (2018a), tarafından yapılan bir çalışmada, TiO_2 destekli çeşitli geçiş metali katalizörlerini (Fe, Co, Ni, Mo ve Mn) kullanarak mikroalglerin HTS'sini araştırılmıştır. Ayrıca Ni/ TiO_2 , sıvılaştırma dönüşümünün yanı sıra biyolojik ham ürün verimini ve kalitesini artıran en etkili katalizör olarak ortaya çıkmıştır. Dong vd., (2019), özellikle fenolik bileşik üretimini hedefleyerek, TiO_2 bazlı katalizörler (Cu, Fe ve Mo yüklü) kullanılarak mısır samanı lignininin kimyasal yapısını ve katalitik piroliz davranışını (350-650 °C) incelemiştir. Sonuçlara göre TiO_2 ilavesi biyo-yağ üretimini iyileştirmiş, fenol seçiciliğini ve verimini artırmıştır. Özellikle Mo ile yapılan metal katkısı, TiO_2 'nin gelişmiş termal katalitik aktivitesini vurgulayarak fenol verimini ve seçiciliğini daha da artırmıştır. Genel vd., (2016), Xanthium strumarium bitkisinin süperkritik koşullarda (aseton, etanol, metanol gibi organik çözücülerde) çinko oksit, kalsiyum hidroksit katalizörleri ile ve katalizörsüz olarak 250, 275 ve 300 °C sıcaklıklarda silindirik bir reaktörde (75 mL) sıvılaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek üst ısıl değeri ise aseton içinde kalsiyum hidroksit katalizörü ile 32.16 MJ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Durak ve Genel, (2018), yaptığı çalışmada biyokütle, (FeCl₃, NaOH) katalizörler ile ve katalizörsüz olarak HTS yöntemi kullanılarak 250, 300 ve 350 °C sıcaklıklarında sıvı ve katı kalıntılara dönüştürülmüştür. Yapılan analizlere göre, en yüksek sıvı ürün verimi (toplam biyoyakıt) %38.08 olarak, FeCl₃ katalizörü kullanılarak 300 °C'de elde edilmiştir. 350 °C'de gerçekleştirilen deneylerde ise, en yüksek üst ısıl değer değeri NaOH katalizörü kullanılarak 32.35 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Yapmış olduğum bu çalışmada da biyokütle olarak Xanthium strumarium bitkisi kullanılmıştır. Genel vd., (2016) çalışmasında çözücü olarak organik çözücüler kullanılmış buna karşılık bu çalışmada çevre dostu olarak bilene su çözücü olarak kullanılmıştır. Durak ve Genel, (2018) çalışmalarında katalizör olarak homojen katalizör kullanılmıştır. Bu çalışmada heterojen katalizör kullanılmıştır. Heterojen katalizörler, geri kazanım ve sulu fazdan ayrılma gibi özelliklerinden dolayı homojen katalizörlere göre daha önemli avantajlara sahiptir. Heterojen katalizörler üzerine yapılan yeni çalışmalarda metal, destekli metal yapılar, moleküler elekler ve metal oksit yapılar kullanılmaktadır (Durak ve Genel, 2020; Gollakota vd., 2018; Li vd., 2016).

Önceki çalışmalar incelendiğinde metal katalizörlerin düşük oksijen içeriğine sahip sıvı ürünler elde etmede etkili oldukları görüldüğünden bu çalışmada katalizör olarak (Co, Mn ve Co+Mn)/ TiO_2 seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, Biyokütleden enerji değeri yüksek sıvı ürün elde etmektir. Bu amaçla TiO_2 nin, HTS prosesi ile biyokütlenin sıvılaştırılmasında potansiyel bir katalizör desteği olabileceği ve bu yapıya eklenen Co ve Mn metal katalizörlerinin biyokütle yapısından oksijenin uzaklaştırılmasında, aromatik ve alifatik bileşik gruplarının eldesinde etkili olabileceği düşünülmüştür. Biyokütle kaynağı olarak Xanthium strumarium'un seçilmesinin nedeni doğada kendiliğinden yetişmesi, doğal koşullara dayanıklı olması ve herhangi bir enerji hammaddesi olarak kullanılmayan atıl bir bitki olmasıdır. Bu özellikleri maliyetin azalmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada, TiO_2 destekli metal (Co, Mn, Co+Mn) / TiO_2 katalizörleri sentezlenmiş, elde edilen katalizörler SEM, SEM-EDX, XPS ve ICP-OES analizleri ile karakterize edilmiş ve biyokütle (Co, Mn, Co+Mn) / TiO_2 katalizörleri kullanılarak sıvılaştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak 275, 300 ve 325 °C reaksiyon süresi olarak 30 dk belirlenmiş ve elde edilen sıvı ürün verim ve içerikleri incelenmiştir. Elde

edilen ham biyoyağın bileşik içeriğine göre uygun geliştirme yöntemleri kullanılarak bu malzemenin hidrojen oranı artırılır yakıt ya da farklı girdi maddeleri olarak kullanılabilir.

2. Materyal ve metot

2. Material and method

Xanthium strumarium (Pıtrak) bitkisi Hatay bölgesinden (coğrafi konum: 36° 25' 49" K Boylam: 36° 10' 2" D.) toplanmıştır. Bu biyokütle kaynağı deneysel çalışmalara geçmeden önce bir takım ön işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. İlk olarak toplanan biyokütle kaynağı gölgede yeteri kadar süreyle kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş biyokütlenin sapları bitki öğütücü değirmende öğütülerek 40 mesh'lik elekten geçirilerek eleme işlemi yapılmıştır. Son olarak elde edilen X. Strumarium unu kapalı kaplar içerisinde muhafaza edilmiştir.

Tablo 1. Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Table 1. Chemical substances used in the synthesis of Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂

Sentez Bileşeni	Kaynak
Metal kaynağı	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (toz, %99 saflıkta, Merck)
Çözücü	Deiyonize su
Metal Desteği Kaynağı	TiO ₂ (%98 saflıkta, Merck)

2.1. Katalizör hazırlama

2.1. Catalyst preparation

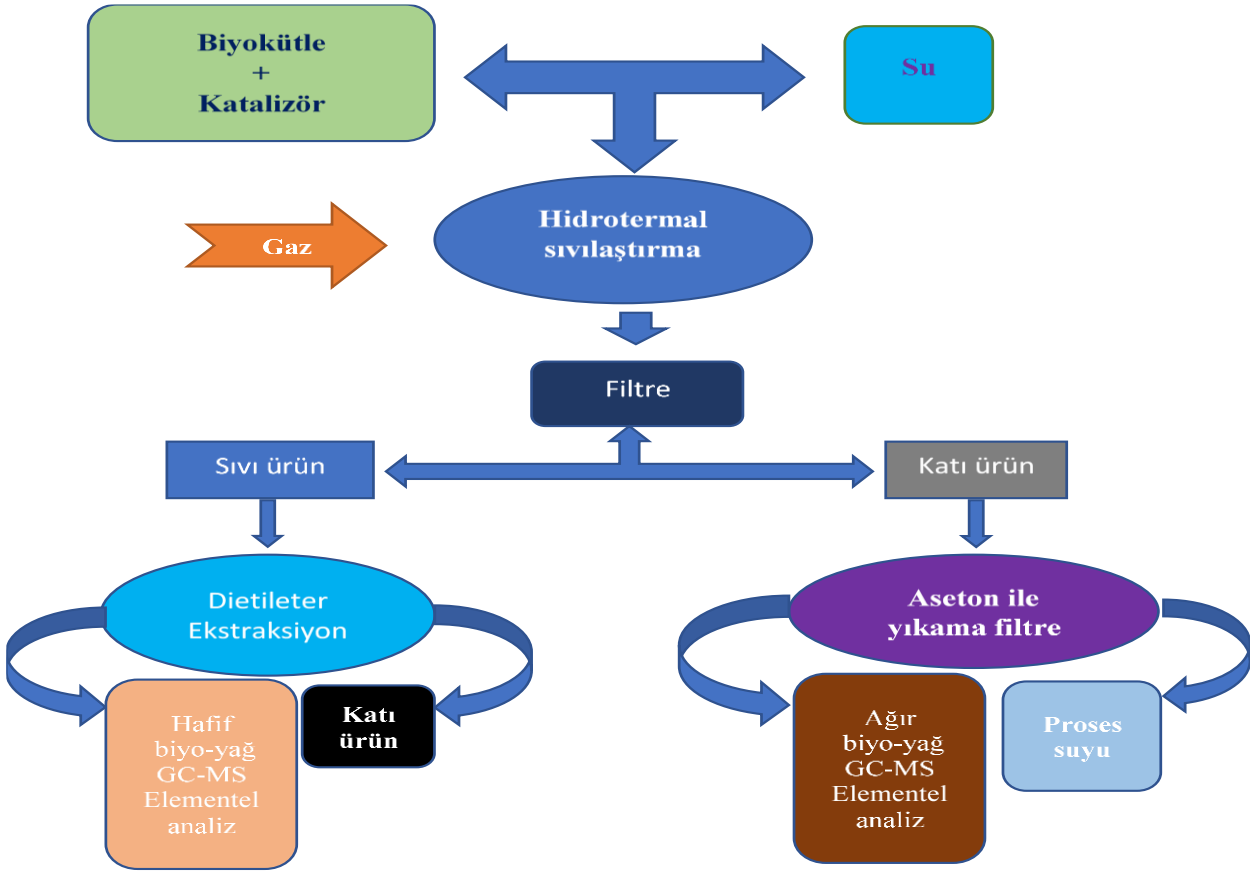
Katalizör sentezi, literatür çalışmaları dikkate alınarak yapılmıştır. Daha önce yapılan farklı bir çalışmada TiO₂ üzerine metal nitratlar kullanılarak yükleme yapılmıştır (Wang vd., 2018a). TiO₂ üzerine yüksek miktarda metal yüklemek amacıyla katalizör hazırlanmasında emdirme yöntemi kullanılmıştır. Emdirme yöntemi, bir maddenin başka bir malzemeyle doyurulması işlemini ifade etmektedir. Tablo 1'deki metal nitratları [Co(NO₃)₂ ve Mn(NO₃)₂] 0,75 mol/L'lik konsantrasyonda hazırlanmıştır. Co+Mn/TiO₂ katalizörü için her bir metal nitrat için hazırlanan emdirme çözeltilerden yarı yarıya (50ml) alıp karıştırılmış ve 100 ml'lik emdirme çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra emdirme çözeltisi (100 mL), oda sıcaklığında (25 °C) 250 mL'lik bir beher içinde sürekli karıştırılarak TiO₂ tozu (20 g) üzerine damlatılmıştır ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Desteğe nüfuz etmesinden sonra, emdirme sıvısı Wang vd., (2018a) tarafından yapılan çalışmadaki sürece benzer bir şekilde yeteri kadar bekletildikten sonra sıvı ve katı olmak üzere iki faz haline gelmiştir. Sıvı kısım dekantasyon yoluyla ayrılmıştır. Daha sonra emdirme ürünü 110 °C'de 12 saat kurutulmuş ve ardından 600 °C'de kül fırınında kalsinasyon işlemi yapılmıştır. 4 saat boyunca kalsine edilmiş katalizör, 80 meshlik elekten elenmiş ve bir kurutma kabında saklanmıştır. Elde edilen katalizör M/TiO₂ olarak isimlendirilmiştir (M = Co, Mn, Co+Mn).

2.2. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü

2.2. Hydrothermal conversion of biomass

HTS deneyleri, 316 paslanmaz- 4140 alaşım reaktör sisteminde (100 ml hacimli) gerçekleştirilmiştir (Genel, 2023). Reaktöre su ve hammadde konularak karıştırılmıştır. Yapılan deneyler katalizörlü ise sisteme biyokütlenin ağırlıkça %10'u kadar katalizörde eklenerek sistem kapatılmakta ve reaktör içerisindeki havanın süpürülmesi için reaktörden azot gazı geçirilmektedir. Reaktör tamamen kapatıldıktan sonra ısıtıcı fırın içerisine konularak belirlenen sıcaklığa ulaşana kadar ısıtılmaktadır. Isıtma işlemi sonlandırıldıktan sonra reaktörün soğutucu içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulup reaktör açılarak süzme işlemi yapılmaktadır. İlk süzme işleminden elde edilen sıvı kısmın dietil eterle ekstraksiyonu yapıldıktan sonra çözücü uzaklaştırılarak hafif biyoyağ olarak adlandırılan sıvı elde edilmektedir. Daha sonra ilk süzme işleminden elde edilen katı numune kurutulur ve katı, aseton ile yıkanır. Daha sonra aseton ortamdan uzaklaştırılır. Bunun sonucunda ağır biyo-yağ olarak adlandırılan sıvı elde edilmektedir (Genel, 2023). Yapılan deneysel çalışma aşamaları ve elde edilen ürünlere uygulanan analiz yöntemleri Şekil 1'de görülmektedir. Bu çalışmada 275, 300 ve 325 °C sıcaklık ve 30 dakika bekleme süresi ile biyokütlenin kütlece %10'u oranında Co/TiO₂, Mn/ TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörlerin varlığında HTS işlemi yapılmıştır. Bu deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS ile sıvı içerisindeki bileşiklerin

belirlenmesi ve elementel analizi ile sıvı ürün içerisinde karbon, hidrojen, kükürt ve oksijen oranları tespit edilerek üst ısıl değerleri hesaplanarak sonuçlar değerlendirilmiştir.



Şekil 1. Biyokütle hidrotermal sıvılaştırma prosedürü (Genel, 2023).

Figure 1. Hydrothermal liquefaction procedure of biomass (Genel, 2023).

3. Bulgular ve tartışma

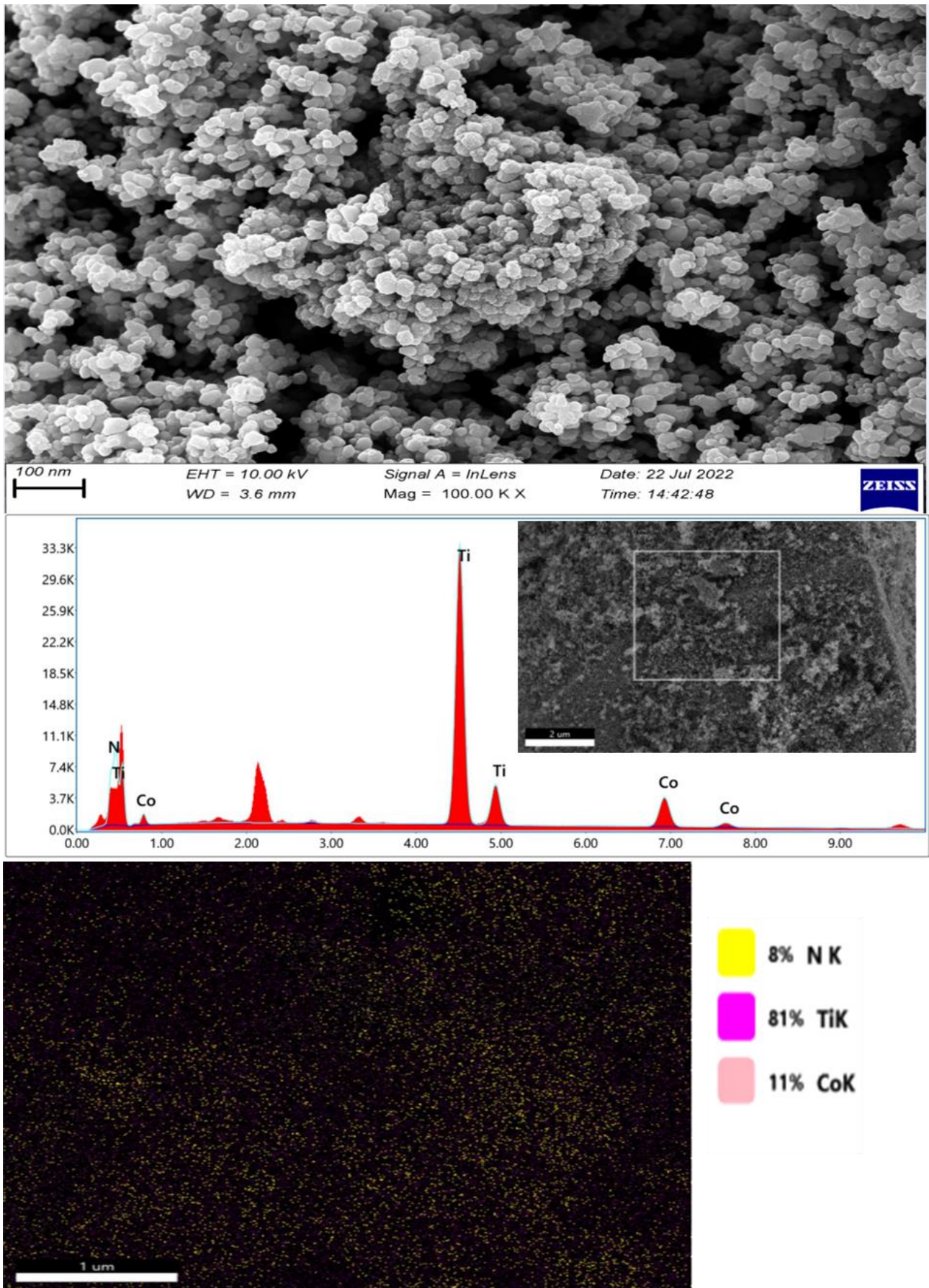
3. Results and discussion

Biyokütle kaynağı olarak X. Strumarium bitkisi kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan X. Strumarium bitkisine ait içerik ve elementel analiz sonuçları (Genel vd., 2016) tarafından bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde üst ısıl değeri (Genel vd., 2016) tarafından 14.49 MJ kg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

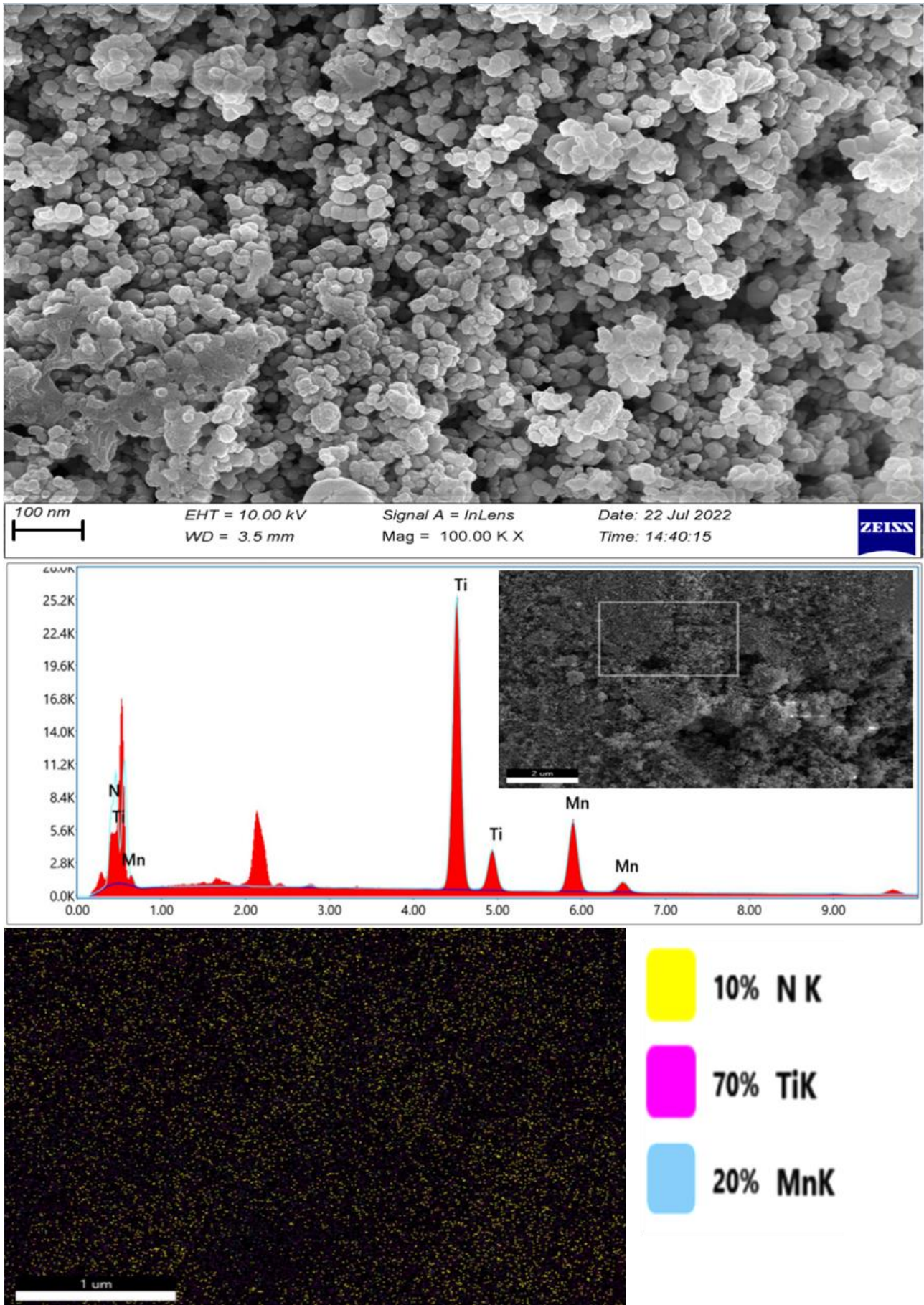
3.1. Co/TiO₂, Mn/ TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörlerinin karakterizasyonu

3.1. Characterization of Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂ catalysts

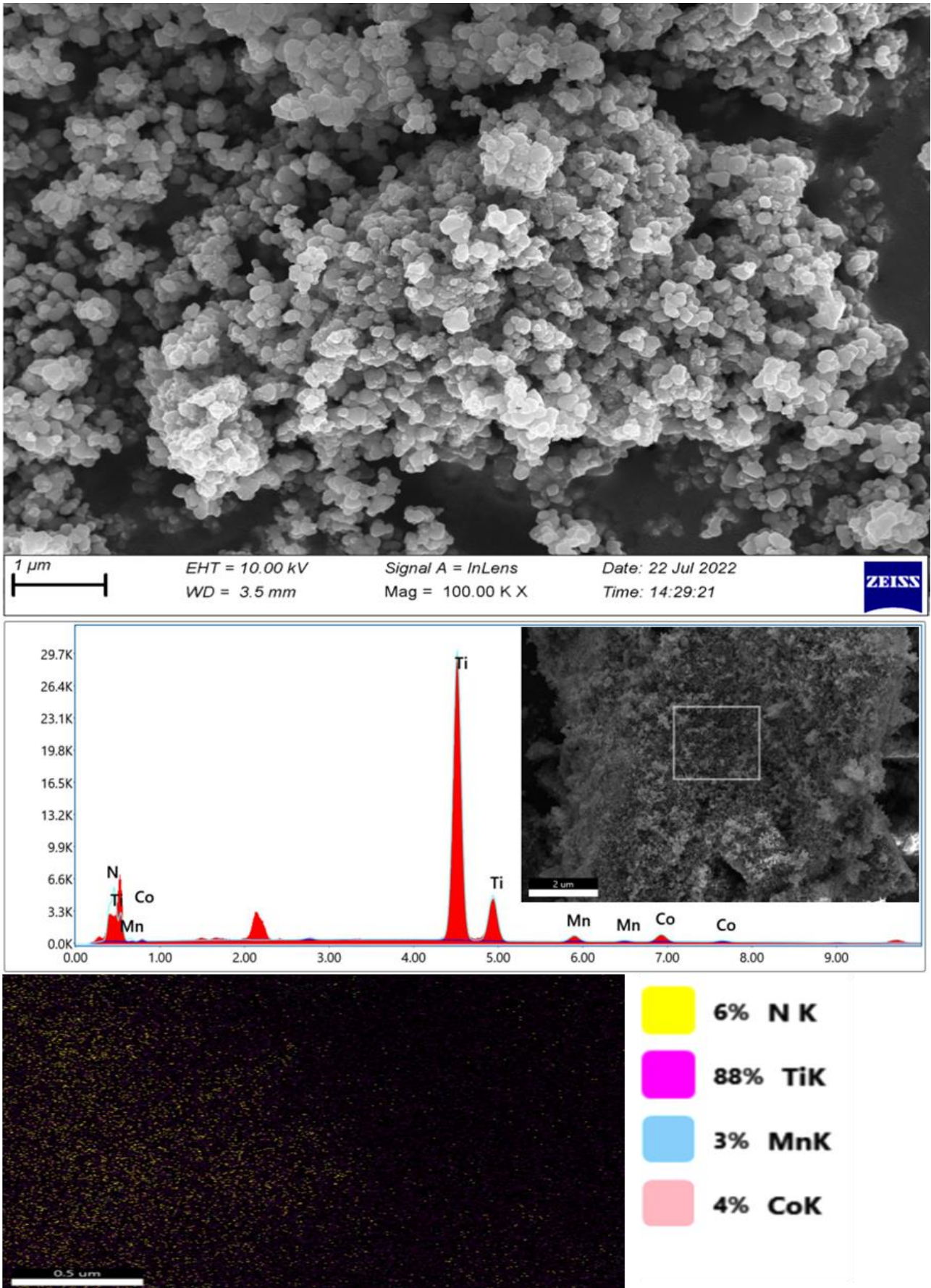
Yapılan çalışmalar sonunda, Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörleri sentezlenmiştir. Yapılan sentez işlemlerinin başarılı olduğu karakterizasyon analizleri sonucunda tespit edilmeye çalışılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için SEM, SEM-EDX, XPS ve ICP-OES analizlerinden faydalanılmıştır. Şekil.2-4' de Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörlerine ait her bir şeklin en üste SEM ve en altta SEM-EDX analizleri görülmektedir. Katalizörün karakterize edilmesi için yapılan SEM ve SEM-EDX analizleri incelendiğinde katalizörün yüzey yapısı ve yüzeyde yer alan bileşenlerin dağılımları görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre Ti yüzeyde beklenildiği üzere büyük bir alan kaplamaktadır. Yeni eklenen Co, Mn ve Co+Mn bu alanlar içerisinde dağılım göstermiştir. Bu analiz sonuçlarına göre TiO₂ yüzeyine hedeflenen metallerin yerleştiği söylenebilir. Metallerin destek malzemesi üzerinde tutunması düşük elektrostatik tutunma ile adsorpsiyon şeklindedir.



Şekil 2. Co/TiO₂ katalizörünün SEM ve SEM-EDX analizi.
Figure 2. SEM and SEM-EDX analysis of Co/TiO₂ catalyst.

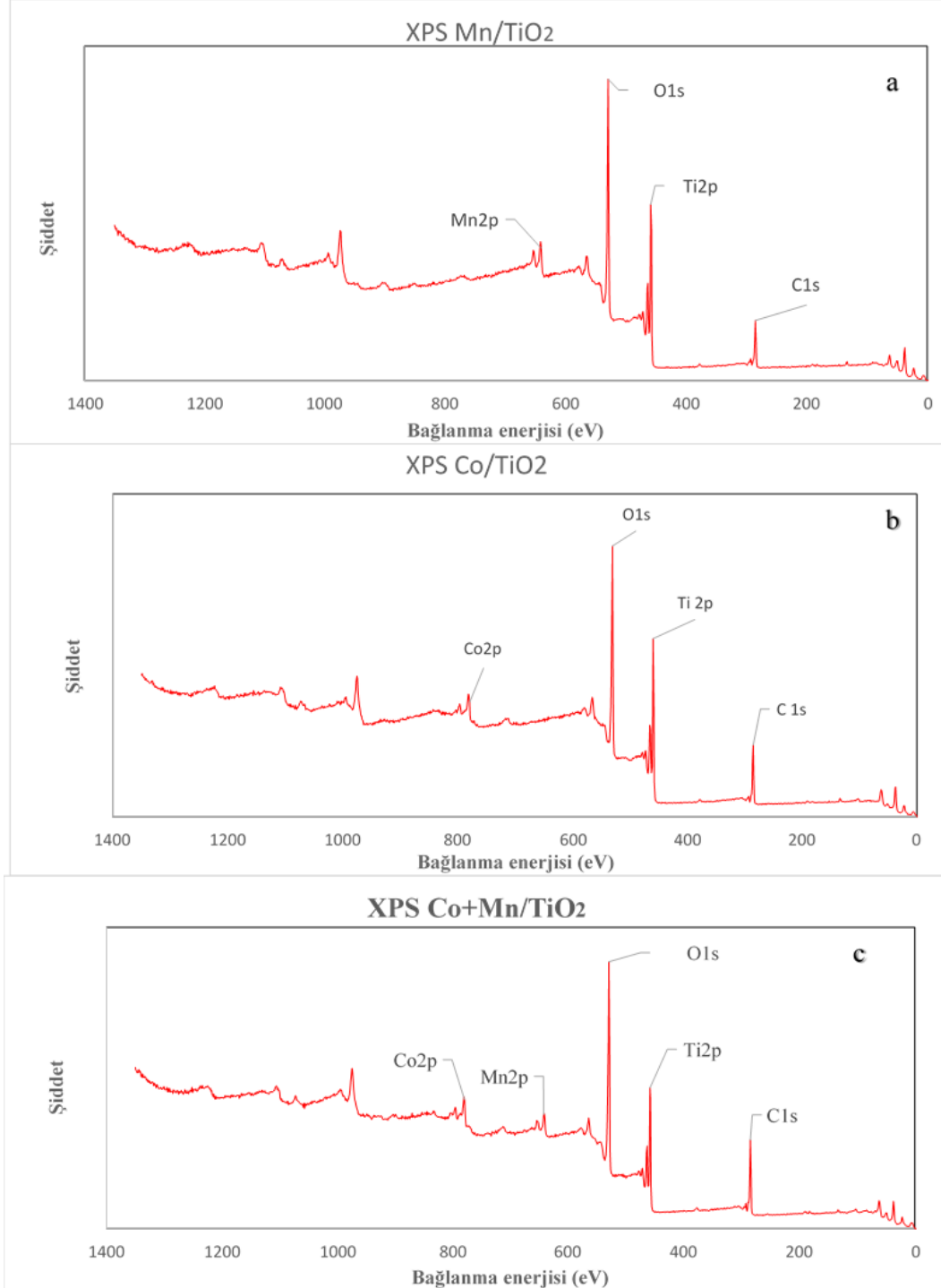


Şekil 3. Mn/TiO₂ katalizörünün SEM ve SEM-EDX analizi.
Figure 3. SEM and SEM-EDX analysis of Mn/TiO₂ catalyst.



Şekil 4. Mn+Co/TiO₂ katalizörünün SEM ve SEM-EDX analizi.
Figure 4. SEM and SEM-EDX analysis of Mn+Co/TiO₂ catalyst

Yöntem bölümünde de bahsedildiği gibi karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra bekletilerek sıvı ve katı olamak üzere iki faz elde edilmiştir. Burda elde edilen sıvı kısım dekantasyon yöntemi ile ayrılmıştır. Yapılan sentez işlemleri sırasında dekantasyon sonunda elde edilen sıvılar ICP-OES analizi ile incelenmiştir. Yapılan ICP-OES analizi sonucunda sıvı çözeltilerde ilk hazırlanan konsantrasyonlara kıyasla %95 üstünde bir oranda metal kaybı tespit edilmiştir. Bu analiz sonucunda metallerin çok büyük bir oranının destek materyaline tutunduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 5. Sentezlenen katalizörlerinin XPS analizi a) Mn/TiO₂, b) Co/TiO₂, c) Co+Mn/TiO₂.

Figure 5. XPS analysis of synthesized catalysts a) Mn/TiO₂, b) Co/TiO₂, c) Co+Mn/TiO₂.

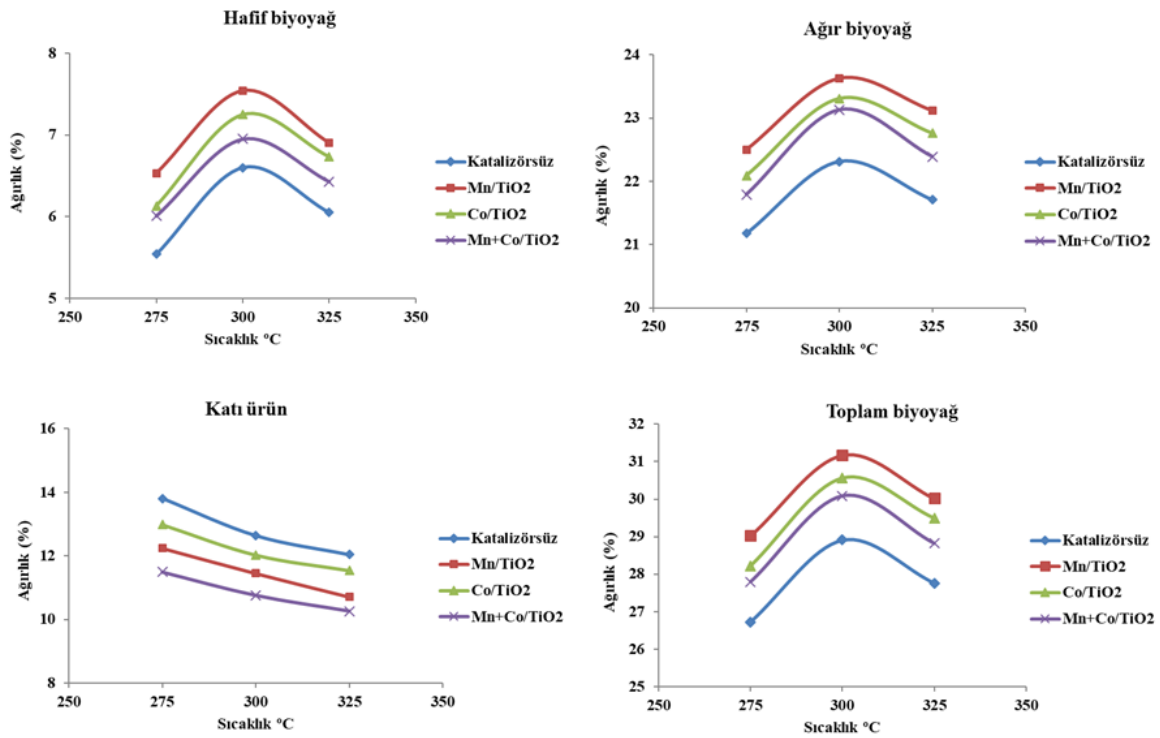
XPS analizi, Mn,Co/TiO₂ malzemenin kimyasal bileşimini ve değerlik durumunu karakterize etmek için gerçekleştirilir. Mn/TiO₂ malzemenin genel spektrumu Şekil 5'de gösterilmiştir. Mn2p, Co2p, Ti2p ve O1s karşılık gelen ana pikler gözlemlenebildi (Gou vd., 2018). Şekil 5' de Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂

katalizörlerine ait XPS analizlerinden elde edilen grafikler görülmektedir (L. Wang vd., 2018b). Şekil 5a'de, Mn2p'nin XPS spektrumunu göstermektedir. 653,4 eV'de bulunan pik Mn2p'ye atanabilir. Malzemedeki manganezin esas olarak Mn³⁺ durumunda bulunduğunu göstererek Mn₂O₃ oluşumunu doğrulamaktadır (Chen vd., 2015b). Ti2p'nin XPS spektrumu Şekil 5a-b-c'de gösterilmiştir. 464,2 eV'deki tepe Ti2p'nin Ti⁴⁺ oksidasyon durumuna atfedilebilir. Ayrıca, Şekil 5a-b-c'de, O1'lerin XPS spektrumunu gösterir. 530,0 eV'de bulunan pik oksijene atanabilir. Buda Mn/TiO₂ oluşumunu doğrular (Lei vd., 2017). Şekil 5b'de, Co2p'nin XPS spektrumunu göstermektedir. 780,7 eV'de bulunan pike Co2p atanabilir burada ki kobalt esas olarak Co⁺³ durumunda bulunduğunu göstermektedir (Dragan vd., 2014). Bu analiz sonuçlarına göre pik değerleri doğru olarak bulunmuş ve XPS analiz sonucunda TiO₂ yüzeyine hedeflenen metallerin yerleştiği söylenebilir.

3.2. Sıcaklık ve katalizörün ürün verimine etkisi

3.2. Effect of temperature and catalyst on product yield

Deneyler sonunda elde edilen ürünlerin % ağırlık oranları hesaplanmıştır. Şekil 3'e bakıldığında hem katalizörün hem de sıcaklığın ürünler üzerinde etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 6. Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırması ürün verimine sıcaklık ve katalizörlerin etkisi

Figure 6. The effect of temperature and catalysts on the yield of hydrothermal liquefaction of biomass

Grafikler incelendiğinde, hidrotermal sıvılaştırma işlemi için sıcaklığın hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneylerde etkili olduğu görülmüştür. En yüksek hafif ve ağır biyo-yağ verimi 300 °C'de elde edilirken, artan sıcaklık değeri ile depolimerizasyonun devam etmesi ve gaz ürün dönüşümünün artması, 325°C'den sonra sıvı ürünlerdeki azalmanın nedeni olarak gösterilebilir. Şekil 6 incelendiğinde katalizörlerin ürün miktarları üzerinde etkili olduğu görülmüştür. En yüksek hafif biyo-yağ verimi 300 °C'de sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %7.54, %7.25, %6.95 ve %6.60 olarak bulunmuştur. En yüksek ağır biyo-yağ verimi 300 °C'de sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %23.63, %23.31, %23.13 ve %22.31 olarak bulunmuştur.

Şekil 6'da katı ürün oluşumunun sıcaklıktan nasıl etkilendiği görülmektedir. Katı ürün oluşumunun sıcaklık ile azalması beklenen bir durumdur. Sıcaklık ile hammaddenin daha yüksek derecede parçalandığı bilinmektedir. Tüm sıcaklıklar için en az katı oluşumu sırasıyla Co+Mn/TiO₂, Mn/TiO₂, Co/TiO₂, ve katalizörsüz denemeler için 325 °C'de sırasıyla %10.26, %10.71, %11.54 ve %12.04 olarak elde edilmiştir.

3.3. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu

3.3. Characterization of the obtained products

3.2.1. Elementel analiz

3.2.1. Elemental analysis

Tablo 2' de verilen hafif ve ağır biyoyağlara yapılan elementel analiz sonucunda elde edilen veriler verilmiştir. Bu verilerden anlaşıldığı üzere hem hafif hem de ağır biyoyağlarda katalizörlü deneylerde elde edilen üst ısıl değerinin katalizörsüz denemelerdeki üst ısıl değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek üst ısıl değeri hafif ve ağır biyoyağlarda sırasıyla 22.97 ve 27.79 MJ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ürünlerde ağır biyo-yagın C içeriğinin hafif biyo-yaga göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ağır biyo-yag C oranı %64.71 ile %66.15 arasında, ısıl değerleri ise 26.52 ile 27.79 MJ kg⁻¹ arasında değişmiştir. Hafif biyo-yag C oranı %57.59 ile %60.05 arasında ve ısıl değeri 21.72 ile 22.97 MJ kg⁻¹ arasında değişmiştir. (Genel vd., 2016) tarafından hammaddenin C içeriği %43.68 ve ısıl değeri 14.49 MJ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin hem C oranı hem de ısıl değerleri ham maddeden elde edilenlere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu da deneylerin amacına ulaştığını göstermiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz bütün deneyler sonucunda elde edilen üst ısıl değerine bakıldığında ham biyokütleninkinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

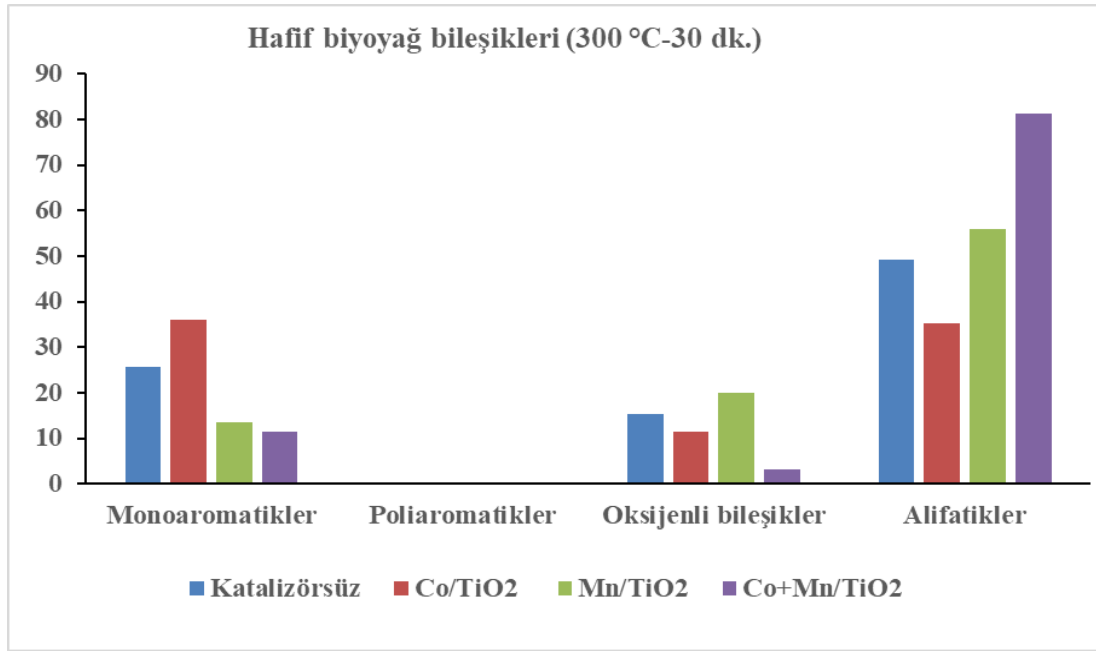
Tablo 2. 300 °C-30 dk. katalizörsüz ve katalizörlü deneylerde sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları
Table 2. 300 °C-30 min. elemental analysis results of liquid products in trials without and with catalyst

Hafif biyoyağ	Katalizörsüz	Co/TiO ₂	Mn/TiO ₂	Co+Mn/TiO ₂
C		58.07	60.05	58.89
H	57.59	6.07	6.03	6.13
N	6.05	0.44	0.39	0.36
O	0.42	35.42	33.53	34.62
H/C mol oranı	35.95	1.25	1.20	1.24
O/C mol oranı	1.25	0.46	0.42	0.44
Üst ısıl değeri MJ kg ⁻¹	21.72	22.02	22.97	22.53
Ağır biyoyağ	Katalizörsüz	Co/TiO ₂	Mn/TiO ₂	Co+Mn/TiO ₂
C		65.69	66.15	64.71
H	65.63	6.97	7.01	6.71
N	6.43	0.51	0.73	0.70
O	0.40	26.83	26.11	27.88
H/C mol oranı	27.54	1.26	1.26	1.24
O/C mol oranı	1.17	0.31	0.30	0.32
Üst ısıl değeri MJ kg ⁻¹	26.52	27.45	27.79	26.55

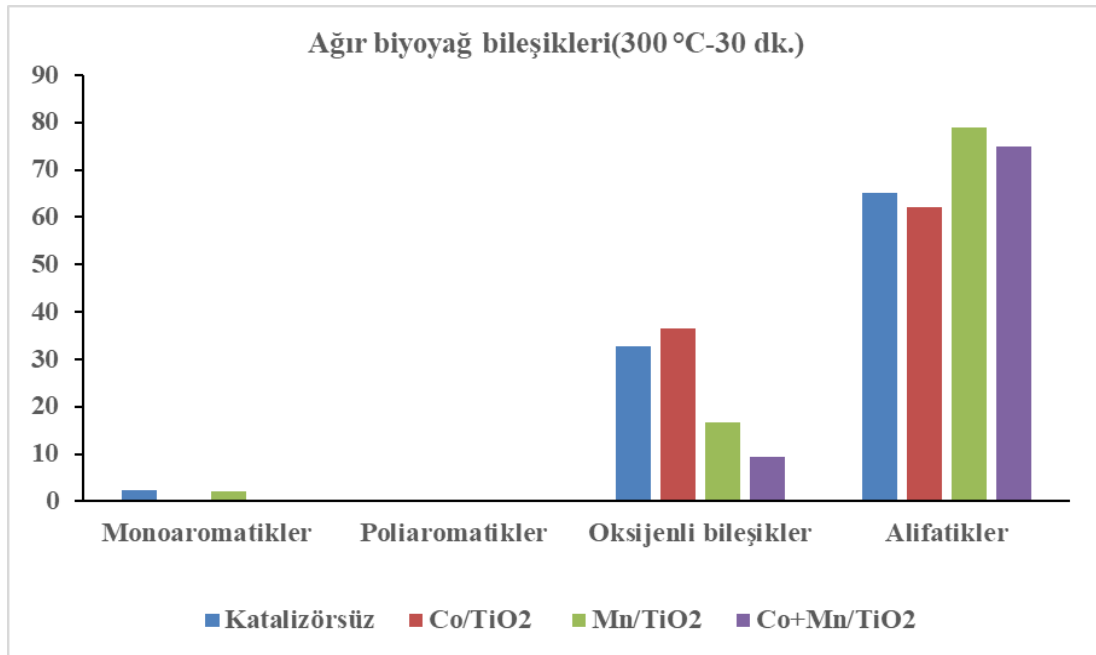
3.1.2. GC-MS Analiz

3.1.2. GC-MS Analysis

300 °C'de sıcaklıklarda katalizör ve katalizörsüz deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi yapılmıştır. Genel olarak sıvı ürünler monoaromatik, alifatik, poliaromatik ve oksijen bileşikler olarak sınıflandırılmıştır (Durak, 2016). Elde edilen GC-MS sonuçları, bileşik türleri üzerindeki katalizör ve sıcaklık etkisini incelemek için Şekil 7-8'de çizilmiştir.



Şekil 7. 300 °C'de hafif biyo-yağlardaki bileşiklerin karakterizasyonu.
Figure 7. Characterization of compounds in light bio-oils at 300°C



Şekil 8. 300 °C'de ağır biyo-yağlardaki bileşiklerin karakterizasyonu.
Figure 8. Characterization of compounds in heavy bio-oils at 300°C

300 °C-30 dakika deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre sıvı ürünlerde toplamda 77 farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşikler farklı özellik ve yapıdadır. Elde edilen bileşiklerin yapıları hakkında daha iyi bir değerlendirme için bu bileşikler Şekil 7'de monoaromatik, poliaromatik, oksijenli, alifatik ve diğerleri olarak sınıflandırılmıştır. Şekil 7'de görüldüğü üzere 300 °C-30 dk denemesinde elde edilen hafif biyo-yağda katalizörler farklı grup bileşiklerin oluşumunu desteklemiştir. Grafik incelendiğinde en yüksek oranda monoaromatik bileşik Co/TiO₂ katalizörlü varlığındaki deneylerde ve katalizörsüz deneylerde elde edilmiştir. Poliaromatik bileşiklerin yok denecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir. Oksijenli bileşik grubuna bakıldığında ise Mn/TiO₂ katalizörlü varlığında oksijenli bileşik oluşumu gözlemlenmiştir. Yine alifatik bileşik grupları incelendiğinde en etkili katalizörün Co+Mn/TiO₂ olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 8'de 300 °C sıcaklık ve 30 dakika reaksiyon süreli deneme sonunda elde edilen ağır biyo-yağ içerisindeki bileşikler gruplandırılmıştır. Hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ içerisinde

farklı oranda farklı grup bileşiklerin olması beklenen bir durumdur. Şekil 7-8 incelendiğinde bu durum daha açık bir şekilde görülmektedir. Ağır biyoyağ içerisinde monoaromatik bileşik oluşumu sıcaklığın etkisi ile baskılandığı gözlemlenmektedir. Ağır yağdada hafif yağa benzer şekilde poliaromatik bileşik oluşumu yok denecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir. Oksijenli bileşik grubuna bakıldığında ise en etkili katalizörün Co/TiO₂ gözlemlenmiştir. Alifatik bileşikler incelendiğinde en etkili katalizörün Mn/TiO₂ gözlemlenmektedir. Biyokütlenin sıvılaştırılması sonucunda elde edilen ham biyo-yığın yakıt özelliği yoktur bu nedenle katalitik hidrojenasyon gibi yöntemlerle geliştirilerek yakıt özelliği kazandırılabilirler. Biyokütleden elde edilen ham biyoyağın bileşik içeriği çok önemlidir. Elde edilen ham biyoyağın bileşik içeriğine göre uygun geliştirme yöntemleri kullanılarak bu malzemenin hidrojen oranı artırılır yakıt ya da farklı girdi maddeleri olarak kullanılabilir. Yapılan GC-MS sonuçlarına göre Co/TiO₂, Mn/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ katalizörlü denemelerde, katalizörsüz denemelere oranla alifatik bileşik grubunda artış görülmektedir. Bu durum elde edilen ham biyoyağın farklı proseslerle iyileştirilmesi açısından avantaj sağlayabilir.

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Yapılan deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre katalizörlü deneyler ile elde edilen ürünlerin enerji değerinin ham biyokütlenin enerji değerinden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek üst ısıl değeri hafif biyoyağ için sırasıyla Mn/TiO₂, Co+Mn/TiO₂, Co/TiO₂ ve katalizörsüz için 22.97, 22.53, 22.02 ve 21.72 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur. En yüksek üst ısıl değeri Ağır biyoyağ için sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için 27.79, 27.45, 26.55 ve 26.52 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca katalizörlü deneylerden elde edilen sıvı ürün (hafif biyoyağ ve ağır biyoyağ) miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek hafif biyo-yag verimi 300 °C'de sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %7.54, %7.25, %6.95 ve %6.60 olarak bulunmuştur. En yüksek ağır biyo-yag verimi 300 °C'de sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %23.63, %23.31, %23.13 ve %22.31 olarak bulunmuştur. En yüksek toplam biyoyağ verimi 300 °C sıcaklıkta sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %31.17, %30.56, %30.08 ve %28.91 olarak bulunmuştur. Ayrıca deneylerde kullanılan katalizörlerin alifatik bileşik grubunda artış meydana getirdiği bunda daha sonraki iyileştirme ve geliştirme prosesleri için avantaj sağlayacağını söylenebilir. Sentezlenmiş olan Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ heterojen katalizörünün X. Strumarium bitkisinin hidrotermal sıvılaştırmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Yazar katkısı

Author contribution

Salih GENEL: literatür taraması, metodoloji, deneysel çalışmalar, ilgili tabloların/şekillerin hazırlanması ve yorumlanması, bulgular ve sonuç kısmının şekillendirilmesi, makalenin düzenlenmesi ve revizyon süreçlerinin yürütülmesi.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

Aranda-Pérez, N., Ruiz, M. P., Echave, J., & Faria, J. (2017). Enhanced activity and stability of Ru-TiO₂ rutile for liquid phase ketonization. *Applied Catalysis A: General*, 531, 106–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.025>

- Batan, L. Y., Graff, G. D., & Bradley, T. H. (2016). Techno-economic and Monte Carlo probabilistic analysis of microalgae biofuel production system. *Bioresource Technology*, 219, 45–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.085>
- Brunner, G. (2014). *Hydrothermal and supercritical water processes*. Elsevier.
- Briens, C., Piskorz, J., & Berruti, F. (2008). Biomass valorization for fuel and chemicals production--A review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(1).
- Cao, L., Zhang, C., Chen, H., Tsang, D. C., Luo, G., Zhang, S., & Chen, J. (2017). Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects. *Bioresource technology*, 245, 1184–1193.
- Chen, H.-Y. T., Tosoni, S., & Pacchioni, G. (2015a). Hydrogen Adsorption, Dissociation, and Spillover on Ru10 Clusters Supported on Anatase TiO₂ and Tetragonal ZrO₂ (101) Surfaces. *ACS Catalysis*, 5(9), 5486–5495. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01093>
- Chen, X. Q., Lin, H. B., Zheng, X. W., Cai, X., Xia, P., Zhu, Y. M., ... & Li, W. S. (2015b). Fabrication of core-shell porous nanocubic Mn₂O₃@TiO₂ as a high-performance anode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(35), 18198–18206.
- Dong, Z., Yang, H., Chen, P., Liu, Z., Chen, Y., Wang, L., Wang, X., & Chen, H. (2019). Lignin Characterization and Catalytic Pyrolysis for Phenol-Rich Oil with TiO₂-Based Catalysts. *Energy & Fuels*, 33(10), 9934–9941. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02341>
- Durak, H., & Genel, S. (2020). Catalytic hydrothermal liquefaction of lactuca scariola with a heterogeneous catalyst: The investigation of temperature, reaction time and synergistic effect of catalysts. *Bioresource Technology*, 309, 123375. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123375>
- Durak, H. (2016). Pyrolysis of Xanthium strumarium in a fixed bed reactor: Effects of boron catalysts and pyrolysis parameters on product yields and character. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(10), 1400–1409.
- Drăgan, N., Crișan, M., Răileanu, M., Crișan, D., Ianculescu, A., Oancea, P., ... & Vasile, B. (2014). The effect of Co dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts. *Ceramics International*, 40(8), 12273–12284.
- Elliott, D. C., Beckman, D., Bridgwater, A. V., Diebold, J. P., Gevert, S. B., & Solantausta, Y. (1991). Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. *Energy & Fuels*, 5(3), 399–410.
- Feng, L., Li, X., Wang, Z., & Liu, B. (2021). Catalytic hydrothermal liquefaction of lignin for production of aromatic hydrocarbon over metal supported mesoporous catalyst. *Bioresource Technology*, 323, 124569. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124569>
- Galamba, N., Paiva, A., Barreiros, S., & Simões, P. (2019). Solubility of polar and nonpolar aromatic molecules in subcritical water: the role of the dielectric constant. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(11), 6277–6293.
- Genel, S. (2023). Biyokütlenin heterojen katalizör varlığında katalitik hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile sıvılaştırılması ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(3), 675–687. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.1279608>
- Genel, Y., Durak, H., Aysu, T., & Genel, İ. (2016). Effect of process parameters on supercritical liquefaction of Xanthium strumarium for bio-oil production. *The Journal of Supercritical Fluids*, 115, 42–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.04.009>
- Gou, Q.-Z., Li, C., Zhang, X.-Q., Zhang, B., Zou, S.-R., Hu, N., Sun, D.-W., & Lei, C.-X. (2018). Facile synthesis of porous Mn₂O₃/TiO₂ microspheres as anode materials for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 16064–16073. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9695-7>
- Hagen, J. (2015). Catalyst shapes and production of heterogeneous catalysts. *Ind. Catal*, 211–238.

- Lei, C. X., Huang, X., Liu, X., Wang, L. S., Zhang, G. S., & Peng, D. L. (2017). Photoelectrochemical performances of the SnO₂-TiO₂ bilayer composite films prepared by a facile liquid phase deposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 227-235.
- Mısıroğlu, P. (2013). *Biyokütleden Sıvı Ürün Üretiminde Kullanılacak Heterojen Katalizörün Sentezlenmesi*, Yüksek Lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Turkey.
- Jena, U., Das, K. C., & Kastner, J. R. (2012). Comparison of the effects of Na₂CO₃, Ca₃(PO₄)₂, and NiO catalysts on the thermochemical liquefaction of microalga *Spirulina platensis*. *Applied Energy*, 98, 368–375. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.056>
- Savage, P. E., Levine, R. B., & Huelsman, C. M. (2010). Hydrothermal Processing of Biomass. In M. Crocker (Ed.), *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (p. 0). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849732260-00192>
- Scarsella, M., de Caprariis, B., Damizia, M., & De Filippis, P. (2020). Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, 140, 105662. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105662>
- Shakya, R., Whelen, J., Adhikari, S., Mahadevan, R., & Neupane, S. (2015). Effect of temperature and Na₂CO₃ catalyst on hydrothermal liquefaction of algae. *Algal Research*, 12, 80–90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.08.006>
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687.
- Tian, W., Liu, R., Wang, W., Yin, Z., & Yi, X. (2018). Effect of operating conditions on hydrothermal liquefaction of *Spirulina* over Ni/TiO₂ catalyst. *Bioresource Technology*, 263, 569–575. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.014>
- Van Doren, L. G., Posmanik, R., Bicalho, F. A., Tester, J. W., & Sills, D. L. (2017). Prospects for energy recovery during hydrothermal and biological processing of waste biomass. *Bioresource technology*, 225, 67-74.
- Wang, L., Qi, T., Wang, J., Zhang, S., Xiao, H., & Ma, Y. (2018b). Uniform dispersion of cobalt nanoparticles over nonporous TiO₂ with low activation energy for magnesium sulfate recovery in a novel magnesia-based desulfurization process. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 579–588. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.080>
- Wang, Q., Wu, S., Cui, D., Zhou, H., Wu, D., Pan, S., Xu, F., & Wang, Z. (2022). Co-hydrothermal carbonization of organic solid wastes to hydrochar as potential fuel: A review. *Science of The Total Environment*, 850, 158034. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158034>
- Wang, W., Xu, Y., Wang, X., Zhang, B., Tian, W., & Zhang, J. (2018a). Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO₂ catalyst. *Bioresource Technology*, 250, 474–480. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.051>
- Yang, J., Hong, C., Xing, Y., Zheng, Z., Li, Z., Zhao, X., & Qi, C. (2021). Research progress and hot spots of hydrothermal liquefaction for bio-oil production based on bibliometric analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(7), 7621–7635. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11942-2>

Enhancing sound transmission loss of polyurethane foams using waste soda glass filler

Atık soda cam dolgusu kullanılarak poliüretan köpüklerin ses iletim kaybının artırılması

Ayşenur YEŞİLYURT* 

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa

• Received: 13.09.2024

• Accepted: 29.11.2024

Abstract

Sound transmission mechanisms and sound transmission losses are of great importance in providing acoustic comfort. Research has focused on developing materials and structures that will reduce sound transmission loss. The increasing amount of waste disrupts the ecological balance; this situation brings about global warming, air and soil pollution. These environmental effects negatively affect the lives of all living things, especially humans, and also harm the economy. Combating global pollution has become one of the primary goals of scientists. Recycling provides significant economic benefits as well as protecting both human health and natural resources. In this study, polyurethane foams used in the automotive industry and many other areas were produced by adding waste soda glass powder at various rates while keeping the isocyanate/polyol ratio constant. The durability of the produced foams was tested by apparent density measurement, wettability by contact angle analysis, organic bond structures by FT-IR spectroscopy and acoustic properties by sound transmission loss analysis. It was determined that soda glass powder did not react with the foams and that the produced foams exhibited hydrophobic properties. The acoustic properties of the filler foams were higher than the neat foam in almost the entire frequency range (65-6300 Hz). The sample coded PU-SG4 is the sample that exhibits the best acoustic properties by reaching 9.28 dB, 9.10 dB and 13.48 dB values in the low, medium and high frequency regions, respectively. In the high frequency range region, all of the soda glass added foam composites reached a sound transmission loss of over 13 dB.

Keywords: Polyurethane foam, Sound transmission loss, Waste soda glass

Öz

Ses iletim mekanizmaları ve ses iletim kayıpları, akustik konforun sağlanmasında büyük önem taşır. Araştırmalar, ses iletim kaybını azaltacak malzeme ve yapılar geliştirmeye odaklanmıştır. Artan atık miktarı ekolojik dengeyi bozar; bu durum küresel ısınmayı, hava ve toprak kirliliğini beraberinde getirir. Bu çevresel etkiler, başta insan olmak üzere tüm canlıların yaşamını olumsuz etkiler ve ekonomiye de zarar verir. Küresel kirlilikle mücadele, bilim insanlarının öncelikli hedeflerinden biri haline gelmiştir. Geri dönüşüm, hem insan sağlığını hem de doğal kaynakları korumanın yanı sıra ekonomik açıdan da önemli faydalar sağlar. Bu çalışmada, otomotiv endüstrisi ve diğer birçok alanda kullanılan poliüretan köpükler, izosiyanat/poliol oranı sabit tutularak çeşitli oranlarda atık soda camı tozu eklenerek üretilmiştir. Üretilen köpüklerin dayanıklılıkları görünür yoğunluk ölçümü, ıslanabilirlikleri temas açısı analizi, organik bağ yapıları FT-IR spektroskopisi ve akustik özellikleri ses iletim kaybı analizi ile test edilmiştir. Soda camı tozunun köpükler ile reaksiyona girmediği, üretilen köpüklerin hidrofobik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Katkılı köpüklerin akustik özellikleri katkısız köpüğe göre neredeyse tüm frekans aralığında (65-6300 Hz) daha yüksek çıkmıştır. PU-SG4 kodlu numune, düşük, orta ve yüksek frekans bölgelerinde sırasıyla 9.28 dB, 9.10 dB ve 13.48 dB değerlerine ulaşarak en iyi akustik özellikleri sergileyen numunedir. Yüksek frekans aralığı bölgesinde soda cam katkılı köpük kompozitlerin tamamı 13 dB'nin üzerinde ses iletim kaybına ulaşmıştır.

Anahtar kelimeler: Poliüretan köpük, Ses iletim kaybı, Atık soda camı

*Ayşenur YEŞİLYURT; ayşenur.erdogan@btu.edu.tr

1. Introduction

Polyurethanes (PUs) are formed by the reaction of two main raw materials: isocyanate and polyols (Alsuhaibani et al., 2023; Das & Mahanwar, 2020; Pinto et al., 2024). Isocyanates, whose raw material is petroleum, are used as hardeners in polyurethane production. Isocyanates are liquid at room conditions and are highly reactive substances. Polyols, on the other hand, contain at least two or more functional –OH groups in their structures. The chain structure of the polyol, the number of hydroxyl groups and other groups it contains play a critical role in determining the properties of the final product. Urethane bonds (-NHCOO-) are formed by reacting with isocyanate groups through the functional groups of the polyol structures (Alsuhaibani et al., 2023; Batra, 2024; Das & Mahanwar, 2020; Wang et al., 2023).

Polyurethane foams are used in many sectors such as construction and automotive thanks to their positive properties such as excellent thermal insulation, low density, high specific strength, and good dimensional stability (Akindoyo et al., 2016; Ates et al., 2022; Jiang et al., 2023). Polyurethane foams are divided into two classes as rigid polyurethane and flexible polyurethane according to their strength (Salino & Catai, 2023; Tamaddoni Moghaddam et al., 2023). The flexibility and rigidity of the foam material depends on the raw materials and agents used in foam production, as well as the isocyanate and polyol ratio (Akindoyo et al., 2016; Das & Mahanwar, 2020; Wang et al., 2023). In the literature, studies have been conducted on foams produced with different NCO/OH ratios, foams prepared using different types of polyols, and organic and inorganic additives added to a fixed NCO/OH ratio (Coman et al., 2021; Izarra et al., 2021). Polyurethane foams are also a type of polymer material with a cellular structure. For this reason, they are also classified as open-cell and closed-cell foams. Rigid polyurethane foams have a lower density and a closed-cell structure, while flexible polyurethane foams have an open-cell structure (Polaczek et al., 2022; Salino & Catai, 2023). In general, no foam has a completely uniform cell structure.

Today, noise pollution has become a significant environmental problem with industrial developments and advances in transportation. Especially automobiles bring about various sources of noise pollution such as engine noise and structural noise caused by contact with the road. The automotive industry has various sound insulation standards and targets in order to increase in-car comfort and reduce noise levels.

In previous studies on sound insulation materials, PU foams are widely used and their acoustic performance is increased by reinforcing them with various fillers. Porous materials absorb sound energy and play an important role in increasing acoustic performance. Rigid polyurethane foams in particular are used as heat and sound insulation materials in construction and automotive industries (Rastegarfar et al., 2018). In the literature, studies have been conducted on foams produced with different NCO/OH ratios, foams prepared using different types of polyols, and organic and inorganic additives added to a fixed NCO/OH ratio (Coman et al., 2021; Izarra et al., 2021). In order to improve the sound insulation and sound absorption properties of polyurethane foams, Chen and Jiang (2016) used biodegradable and easily disposable natural bamboo leaves (bamboo particles and bamboo stems), while Ekici et al. (2021) added tea leaf fibers and luffa cylindrica, Zhu et al. (2019) and colleagues added various amounts of polyethylene fibers to PU foams (Chen & Jiang, 2016; Ekici et al., 2012; Zhu et al., 2019). Thermal, mechanical, and morphological analyses of the foam were carried out when cellulose, chitosan, hazelnut shell, and egg shell additives were added to the polyurethane foam at different rates (Husainie et al., 2021). There are studies showing how natural fibers such as Bambara Shell and Corn Husk, Coconut Shell and Corn Cob, Walnut and Hazelnut Shell improve various properties of PU foams and provide different effects depending on the type of these fibers (Kuranchie et al., 2021).

As waste is increasing day by day, ecological balance is being disrupted, global warming is increasing, and air and soil are being polluted. These negatively affect the lives of all living beings, especially humans, and also have negative effects on the economy. Fighting global pollution has become one of the greatest goals of scientists (Aguilar-Jurado et al., 2019; Ahmed & Rana, 2023; Bildirici & Gökmenoğlu, 2017; Butler, 2018; Marsolea Cristea et al., 2023; Nava-Castro et al., 2019; Terro, 2006; Triassi et al., 2015). With the Zero Waste project, which was opened in Turkey in 2017 and entered into force upon publication in the Official Gazette in 2019, wastes have been classified (plastic, paper, glass, metal, etc.) in many public and private institutions and organizations, and their recycling has gained importance (Türkiye Cumhuriyeti Çevre, 2024). Glass, which is resistant to many chemicals, high temperatures and oxidation, is a good alternative to plastic bottles because it is healthier. The increase in demand for glass products has also led to a significant increase

in glass waste. Glass, one of the materials we use almost every day, takes approximately 4000 years to decompose in nature due to its chemical structure and durability. Glass is mainly made of silica and thus is a material that is not biodegradable in nature but it is 100 % recyclable. Glass waste can be recycled infinitely without losing its properties and functionality during recycling. When 3000 standard glass bottles are recycled, 1000 kg of waste accumulation is prevented and with each ton of recycled glass, 670 kg of carbon dioxide is prevented from being released from the atmosphere. Recycling glass waste in glass production reduces both air pollution by 20 % and greenhouse gas emission. In addition, the use of glass waste in glass production improves drinking water quality by approximately 50 %, which reduces the risk of infection and chemical poisoning. Glass recycling reduces the consumption of natural resources such as sand, limestone, sodium carbonate. Recycled glass has a lower melting point, which saves 26.6 % of energy. For every ton of glass recycling, 136 liters of oil are saved (Aguilar-Jurado et al., 2019; Consulting, 2010; Marsolea Cristea et al., 2023).

In addition to the reuse of glass waste in glass production, waste glass has found different areas of use in the literature, especially in the construction sector. Uzun et. al. (2018) and his friends used glass waste instead of cement because the chemical structures of glass and cement are similar and they observed that the compressive strength of concrete increased with the use of glass (Uzun et al., 2018). Glass waste used instead of aggregates in concrete (up to a certain percentage) improved the mechanical strength of concrete (Subhani et al., 2024). Najla Postaue and her friends used potassium fluoride / glass waste catalyst in biodiesel synthesis and observed that the catalyst used was efficient and increased the production of by-products, especially glycerin (Postaue et al., 2024). Glass powder was added to raku glaze recipes instead of ceramics, which are structurally and functionally similar, and the usability of glass powder as a raw material was proven (Sönmez, 2020).

In this study, polyurethane foams, which are used in many different areas, especially in the automotive industry, were produced with different ratios of waste soda glass powder by keeping the isocyanate/polyol ratio constant. While soda glass is known for its high sound absorption capacity and low density properties, we aim to increase the acoustic properties of polyurethane foams. This research is important in two critical aspects. The first is to emphasize the importance of recycling in protecting human health and natural resources and to support environmental sustainability. The second is to fill the current knowledge gap in automotive sound insulation in order to reduce noise in vehicle interiors and increase driving comfort. Previous studies have focused on different fillers and chemical structures to increase the sound absorption properties of PU foams. However, the potential of soda glass in PU foams and its ability to increase sound absorption capacity stands out as an area that has not yet been investigated. The research is expected to fill the current knowledge gap in automotive sound insulation and to provide a new perspective in this field.

The chemical composition of soda glass is given in Figure 1.

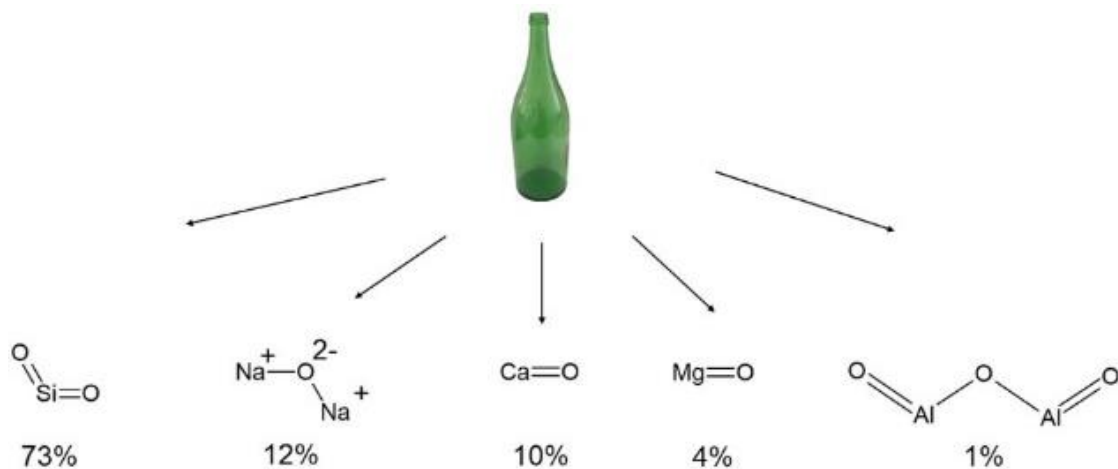


Figure 1. Chemical composition of soda glass.

The contact angle, fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR), sound transmission loss and density measurements of the produced foams were performed.

2. Material and method

The raw materials of polyurethane foams, polyol component and iso component, were supplied by BASF. The polyol component is a mixture containing polyol, catalyst, additives. The iso component contains the chemical methylenediphenyldiisocyanate (P-MDI). The physical properties of the iso component and polyol component are given in Table 1.

Table 1. Component datas of polyol component and iso component.

	Density (g/cm ³)*	Viscosity (mPa.s)*	NCO content (%)
Polyol component	1.04	1000	-
Iso component	1.23	50	32

*Density and viscosity values are recorded at 25 °C.

Green soda glass was purchased from a local market in Turkey. Polyol component, iso component and soda glass were used as received.

The isocyanate/polyol (-NCO/-OH) ratio is critical in RPUF synthesis. When the isocyanate/polyol (-NCO/-OH) ratio is equal to 1, a reaction occurs at equilibrium. In order for all polyol groups to react, an excess of the isocyanate group must be used. When the isocyanate/polyol (-NCO/-OH) ratio is greater than 1, highly cross-linked rigid polyurethane foams will be formed (Akindoyo et al., 2016; Das & Mahanwar, 2020; Wang et al., 2023). In this study, the -NCO/-OH ratio was determined as 1.3 for rigid polyurethane foam production.

Waste soda glass was ground in a Pulverisette brand vibrating cup mill at 1000 rpm. Then, the soda glass powder was dried in a 100 °C oven for 24 hours to remove moisture. The dried powders were sieved to separate large powder particles, and the particle size of the fine particles sieved through a 100 micron sieve was measured with a particle size determination device. The analysis was carried out in water and the measurement was taken with the laser diffraction method. The particle size distribution of the powder is given in the Table 2 with Dv10, Dv50, Dv90 and Dv99 values. When the obtained values were examined, the median value, Dv50, was found to be 32.7 µm. This value indicates that half of the particles are smaller than this size, while the other half are larger than 32.7 µm. The Dv90 value of 46.7 µm indicates that 90 % of the particles are smaller than this size.

Table 2. Particle size distribution of waste soda glass powder*.

Dv10	Dv50	Dv90	Dv99
12.23	32.7	46.7	60.1

* Dv values are presented in µm.

For the production of polyurethane foam, the required amount of polyol component was weighed and mixed with a mechanical mixer for 1 min. Then, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % (w/v) moisture-removed soda glass powder was added to the polyol component and mixed until a homogeneous mixture was obtained. The iso component was added to the homogeneous mixture and mixed at 2000 rpm for 10 seconds. The resulting mixture was quickly poured into a 30 cm x 30 cm x 4 cm container. The curing process of the obtained polyurethane foams was carried out for 48 hours at room conditions. Neat polyurethane foam was obtained by directly adding the iso component onto the homogeneous polyol component. The stages of the experiment are shown in the Figure 2 and the definitions of the produced rigid polyurethane foam samples are given in Table 3.

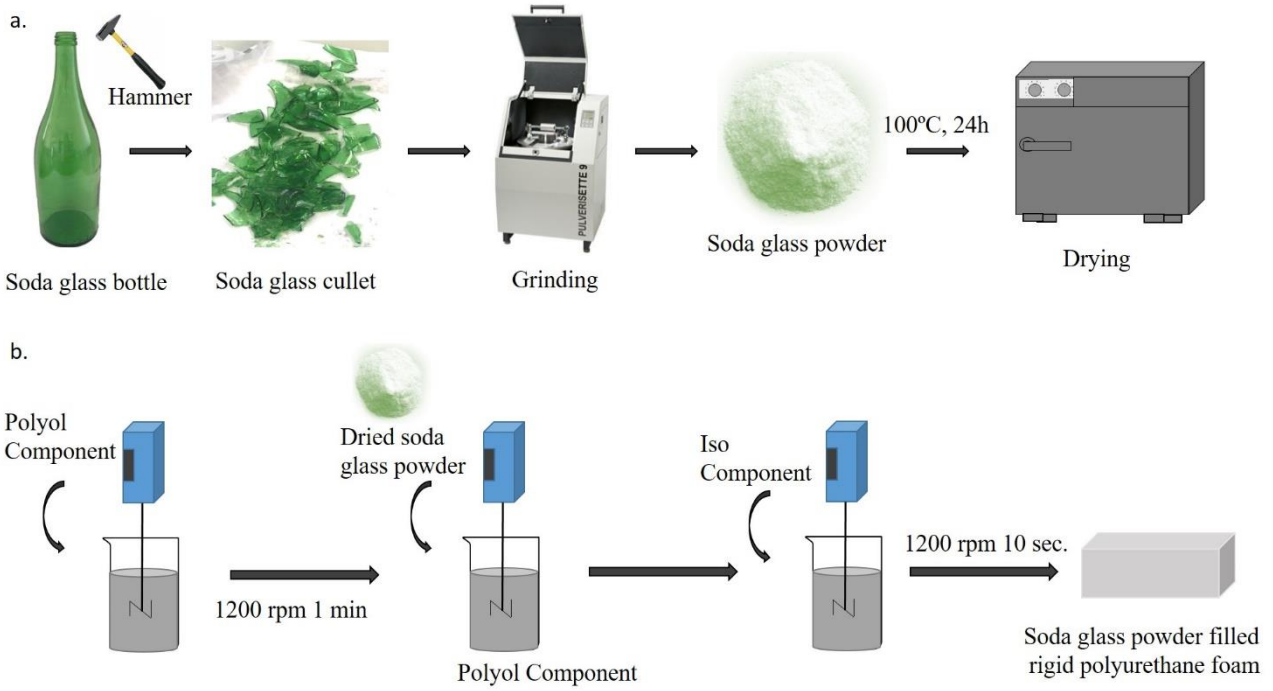


Figure 2. a) Stages of preparing the soda glass bottle for the experiment, b) Foam production scheme.

Table 3. Description of rigid polyurethane foams.

Symbol	Description
PU	Unfilled rigid polyurethane foam
PU-SG1	1 % soda glass powder filled rigid polyurethane foam
PU-SG2	2 % soda glass powder filled rigid polyurethane foam
PU-SG3	3 % soda glass powder filled rigid polyurethane foam
PU-SG4	4 % soda glass powder filled rigid polyurethane foam
PU-SG5	5 % soda glass powder filled rigid polyurethane foam

2.1. Analysis

FT-IR analysis was performed to observe the chemical bonds, functional groups, and interactions between soda glass powder and polyurethane. For the analyses performed in the 400-4000 cm⁻¹ wavenumber range, 16 scans at 4 cm⁻¹ resolution Transmission mode, a diamond crystal ATR head FT-IR spectrometer (Perkin Elmer/Spectrum Two) was used.

A contact angle device was used to determine the wettability of filled and unfilled foam samples. Contact angle measurements of 2 cm x 2 cm samples were performed in the contact angle device (Attension/Theta Lite) using distilled water in sessile drop mode.

Apparent densities of polyurethane foams were performed in three replicates for each sample according to the ASTM-D1622:20 “Apparent Density of Rigid Cellular Plastics” standard, and the average values of apparent densities were given (International, 2020).

$$d = \frac{m}{V} \tag{1}$$

Apparent densities were calculated according to Formula 1. d is the density of the foams in kg/m³, m is the mass of the foams in kg, V is the volume of the samples in m³.

The sound transmission loss properties of the obtained rigid foam samples were measured and calculated using the transfer function method in accordance with the ASTM E2611:19 “Standard Test Method for Measurement of Normal Incidence Sound Transmission of Acoustical Materials Based on the Transfer Matrix Method” standard. The inner diameter of the impedance measurement tubes is 100 mm and 30 mm. Sound transmission loss measurements were carried out in the range of 50-6400 Hz (International, 2024).

3. Results and discussion

3.1. Apparent density

The apparent densities of soda glass powder filled and unfilled rigid polyurethane foams are given in Table 4. When the table is examined, it is seen that the apparent densities of unfilled foams are 38.25 kg/m^3 . The apparent density of the foams increases with the addition of soda glass powder. The increase in apparent density when fillers are added to polyurethane foams is a result consistent with the literature (Członka et al., 2020; Głowacz-Czerwonka et al., 2023).

Table 4. Density results of polyurethane foams.

Sample	Density (kg/m^3)*
PU	38.25 ± 0.33
PU-SG1	39.60 ± 0.31
PU-SG2	39.98 ± 0.35
PU-SG3	40.46 ± 0.31
PU-SG4	42.87 ± 0.32
PU-SG5	44.47 ± 0.33

*Results are presented in mean \pm standard deviation format.

3.2. Contact angle (WCA)

The contact angle is a test method in which apolar or polar liquid is dropped onto a surface to be analyzed and the angle formed between the surface and the dropped liquid is determined. It is an important analysis to observe the wettability quality of the solid surface. The angle formed between the solid surface and the liquid provides information about the hydrophilicity of the surface. If the contact angle is close to 0 degree, it is called superhydrophilic; if it is between 0 and 90, it is called hydrophilic; if it is between 90 and 140, it is called hydrophobic; and if it is higher than 140, it is called superhydrophobic. The size of the angle depends on the type of solid surface in contact, the type of liquid contacted and the cohesion-adhesion forces formed between them (Chau et al., 2009; de Oliveira et al., 2022).

The contact angle images of rigid nanocomposite foams are given in Figure 3.

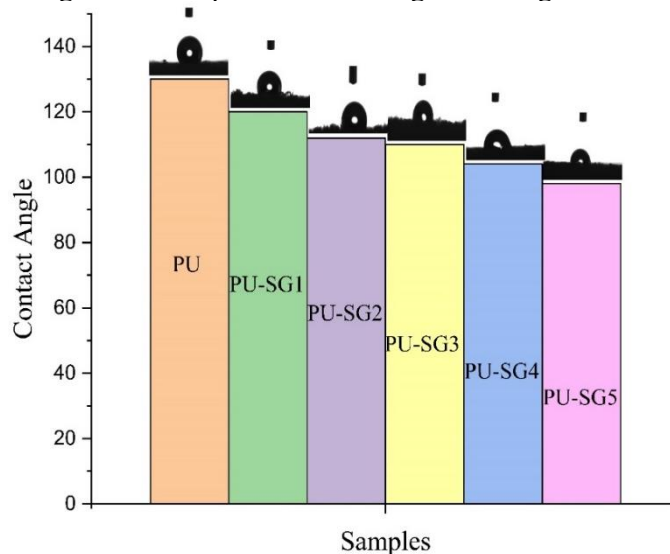


Figure 3. Contact angle graph of samples.

When the contact angle data were examined; it was observed that the contact angle values of soda glass powder filled and unfilled rigid polyurethane foams were above 90° . As a result of the measurements made with pure water, it was determined that the composite rigid foams produced had hydrophobic surfaces. The contact angle values of the rigid foam samples decreased as the soda glass doped ratio increased. This decrease can be explained by the hydrophobic structure of the glass (Ersoy et al., 2022; Jing et al., 2022).

High contact angles increase water resistance and ensure the longevity of materials, while also having a significant impact on acoustic performance. In the literature, it has been found that the water-repellent properties of materials are directly related to their ability to absorb sound energy (Chen et al., 2016; Ekici et al., 2021). In particular, it has been observed that polyurethane foams with high contact angles prevent water from accumulating in the pores within the material, increasing the absorption of sound waves by the material. This can contribute to the improvement of sound insulation performance (Zhu et al., 2019).

Research emphasizes the importance of establishing a balance between the porosity and waterproof properties of sound insulation materials; therefore, it is expected that the acoustic performance of materials with high contact angles will be increased (Rastegarfar et al., 2018).

3.3. Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR)

The FT-IR spectra of rigid foam samples are given in Figure 4. Polyurethane foams are produced by the formation of urethane bonds as a result of the reaction of polyol and isocyanate raw materials. When the FTIR spectrum is examined, the presence of $-N-C=O$ groups belonging to the isocyanate structure is seen at 2274 cm^{-1} . This shows that the isocyanate raw material is present in the environment and does not react completely. This is an expected result since the $-NCO/-OH$ ratio is 1.3.

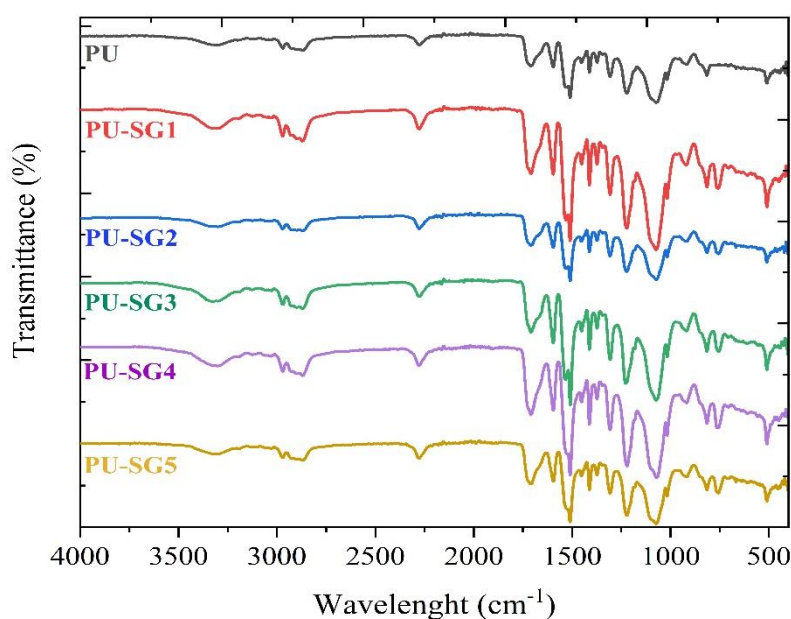


Figure 4. FT-IR spectrum of soda glass powder filled and unfilled rigid polyurethane foams.

The broad peak located at 3317 cm^{-1} shows the stretching vibration mode of $-N-H$ bonds of H-bonded urethane groups. The peaks located at 2965 cm^{-1} and 2862 cm^{-1} are asymmetric $-C-H$ and symmetric $-C-H$ stretching vibration peaks, respectively. The peak located at 1714 cm^{-1} is the $-C=O$ stretching vibration peak of ester groups. The peak located at $1593-1538\text{ cm}^{-1}$ is the $-C=C$ stretching vibration peaks of benzene rings from the isocyanate structure. The peaks located at 1507 cm^{-1} and 1226 cm^{-1} are the stretching vibration peaks of $-N-H$ (amide II and amide III) bonds, respectively. The symmetric and asymmetric stretching vibration peaks of $-C-O-C$ bonds are located at 1063 cm^{-1} and 1013 cm^{-1} (Dzunuzovic et al., 2024; Maamoun et al., 2024; Marsolea Cristea et al., 2023). The absence of change in the main peaks of polyurethane in unfilled and soda glass added polyurethane foam samples explains that the addition of soda glass powder does not react chemically with the structure in the formation of polyurethane. In rigid polyurethane foam samples with soda glass added, the peak at 1006 cm^{-1} is attributed to the asymmetric stretching of $Si-O-Si$

bonds, the peak at 820 cm^{-1} is attributed to the symmetric stretching of Si-O bonds, and the peak at 770 cm^{-1} is attributed to Silica bonds (Marsolea Cristea et al., 2023).

3.4. Sound transmission loss

Sound that spreads in waves in the environment is a type of energy. Sound waves spread through molecules in the air or through structural elements (e.g., the vehicle body). Sound transmission loss is a parameter that measures how much a material blocks sound energy in the direction of transmission and is usually measured in decibels (dB). High transmission loss effectively prevents the transmission of sound and thus increases acoustic comfort. Sound transmission loss is measured by the Impedance Tube Method and Reverberation Chamber Methods. The Impedance Tube Method is used to measure the sound absorption coefficient and transmission loss on the material. Large diameter tubes are used especially at low frequencies and small diameter tubes are used at high frequencies (Chen et al., 2015; Cunha et al., 2022; Zhu et al., 2019; Zhu et al., 2023).

Sound transmission mechanism and sound transmission loss are of critical importance in providing acoustic comfort in automotive industry as in many areas. In automotive industry, sound transmission loss is of great importance in terms of increasing in-car acoustic comfort and reducing external noise. In-car noise can be caused by the engine, road and environment, and reducing these sounds increases comfort for the driver and passengers (Koru et al., 2020; Ceyhan et al., 2021).

Especially in automotive industry, sound insulation methods are constantly being developed to reduce costs and increase performance, and virtual and analytical methods are gaining importance in this process. Research is focused on the development of materials and structures that will increase sound transmission loss.

The sound transmission loss results of the produced composite rigid foams are given in Figure 5.

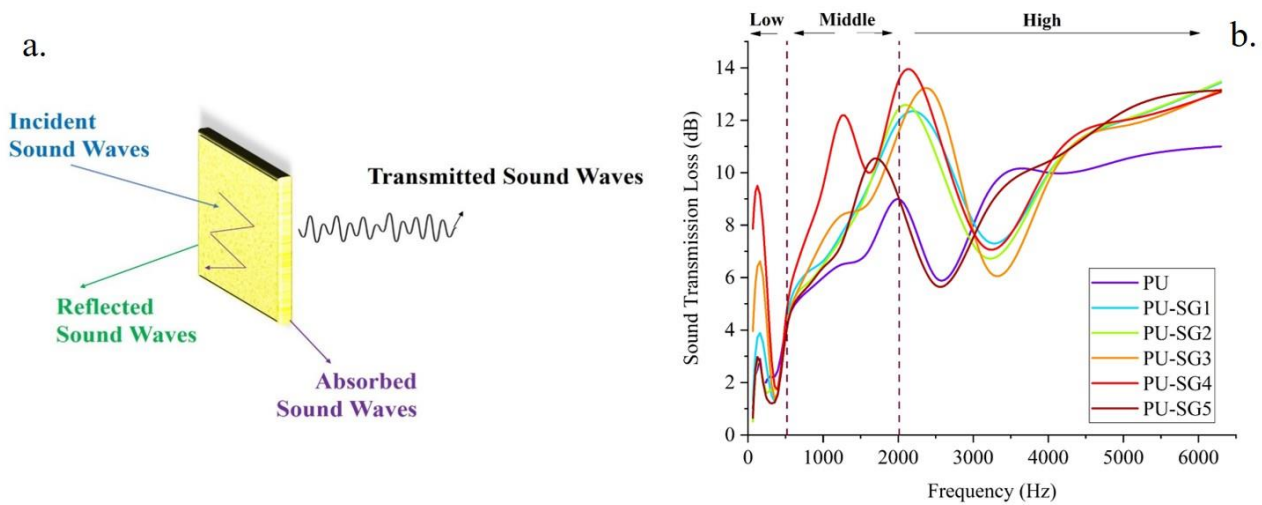


Figure 5. a) Sound transmission mechanism, b) Sound transmission loss graph of composite foam samples.

As seen in Figure 5b, the sound transmission loss values of polyurethane foams with different ratios of soda glass powder are higher than the neat PU sample in almost all frequency ranges. In the low frequency range region (20-250 Hz), the sound transmission loss of the neat PU sample was measured as 2.9 dB, while the sound transmission loss of the PU-SG4 coded sample was measured as 9.28 dB. In the middle frequency range region (250-2000 Hz), the sound transmission loss of the neat PU sample was measured as 9.1 dB, while the sound transmission loss of the PU-SG4 coded sample was measured as 13.48 dB. In the high frequency range region (2000-6300 Hz), the sound transmission loss of the neat PU sample was 11 dB, while all of the foam composites with soda glass additives reached a sound transmission loss above 13 dB. The sound transmission loss increases as the soda glass powder additive increases (except PU-SG5). The obtained data show that the soda glass additive increases the sound transmission loss value of the foam samples.

In order to increase the acoustic performance of polyurethane foams, fillers are generally preferred to absorb the sound energy emitted during the propagation of sound waves (Sung et al., 2016). Orfali (2015) observed an increase in sound absorption at low rates such as 0.2 % and 0.35 % by adding different rates of carbon nanotubes and nano-silica to the foams, while it was noted that this effect decreased at a rate of 2 %. This situation was explained by the fact that the fillers prevented the formation of the appropriate cell structure by preventing the interaction between polyol and isocyanate. Choe et al. (2020) and colleagues emphasized that the sound absorption coefficients of PU foams increased with the addition of calcium carbonate filler material, but rates above 6 % could decrease the sound absorption efficiency by increasing the open porosity. High open porosity can reduce the impact of sound waves with cell walls by reducing the interactions with air molecules. In another study, it was stated that magnesium hydroxide filler material provided optimum open porosity at 1.0 %, but higher rates decreased acoustic efficiency. This was explained by the fact that excessive amounts of filler material disrupted the internal structure of the cells and made it difficult for sound waves to pass (Sung et al., 2016). In all three studies, sound absorption properties increased with the addition of filler materials, but this increase stopped after a certain rate and sound absorption values even decreased. This situation was explained by some physical interactions that occurred with the increase in the amount of filler materials. Adding more than 4 % (w/v) waste soda glass could also be a threshold value for the produced composite foam sample. The filler material may have facilitated the passage of sound waves by preventing the reaction between polyol-isocyanate or by increasing porosity.

4. Conclusions and recommendations

This study aims to improve the acoustic properties of rigid polyurethane foams used as insulation materials in many different industrial areas, while evaluating wastes that have negative effects on ecological balance and economy. The mixture of iso component and polyol component was used for composite foam production. Isocyanate/polyol ratio was selected as 1.3.

- Excessive isocyanate causes the foam to be rigid. FT-IR results confirm this situation and that soda glass powder and polyurethane do not chemically react.
- Increasing soda glass powder additive increases the apparent density values of the foams.
- Contact angle results show that rigid polyurethane foams exhibit hydrophobic properties, and as the additive ratio increases, the contact angle values decrease due to the hydrophilic structure of the glass.
- Sound transmission loss results in low, medium and high frequency range regions show that the additive foam samples have acoustic properties compared to the neat PU sample.
- Sound transmission loss of the additive foam samples exceeds 13 dB in the high frequency range region.

The study results show that the acoustic performance of porous polyurethane foams can be significantly improved by using recycled waste glass powder, providing economic and sustainable benefits.

The long-term durability of foams against different environmental conditions (humidity/temperature cycles) is a critical factor in real-world applications. Optimization of filler content and performance tests under different environmental conditions are planned for future studies.

Acknowledgement

I would like to thank “Martur Fompak International” company for their support for chemicals.

The author sincerely thanks the valuable Editor and Referees for their contributions during the review and evaluation of the manuscript.

Author contribution

The planning, execution of the experimental studies, interpretation of the results and writing of the article were done by the corresponding author. The author has read and approved the final version of the manuscript.

Declaration of ethical code

The author declares that the materials and methods used in this study do not require ethics committee approval and/or special legal permission.

Conflicts of interest

The author declares no competing interests.

References

- Aguilar-Jurado, M. A., Gil-Madrona, P., Ortega-Dato, J. F., & Zamorano-Garcia, D. (2019). Effects of an Educational Glass Recycling Program against Environmental Pollution in Spain. *Int J Environ Res Public Health*, *16*(24). <https://doi.org/10.3390/ijerph16245108>
- Ahmed, K. S., & Rana, L. R. (2023). Fresh and hardened properties of concrete containing recycled waste glass: A review. *Journal of Building Engineering*, *70*. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106327>
- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Advances*, *6*(115), 114453-114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- Alsuhaibani, A. M., Refat, M. S., Qaisrani, S. A., Jamil, F., Abbas, Z., Zehra, A., Baluch, K., Kim, J. G., & Mubeen, M. (2023). Green buildings model: Impact of rigid polyurethane foam on indoor environment and sustainable development in energy sector. *Heliyon*, *9*(3), e14451. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14451>
- Ates, M., Karadag, S., Eker, A. A., & Eker, B. (2022). Polyurethane foam materials and their industrial applications. *Polymer International*, *71*(10), 1157-1163. <https://doi.org/10.1002/pi.6441>
- Batra, B. (2024). Polyurethane Applications-A Review. *International Journal for Multidisciplinary Research (IJFMR)*, *6*.
- Bildirici, M. E., & Gökmenoğlu, S. M. (2017). Environmental pollution, hydropower energy consumption and economic growth: Evidence from G7 countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *75*, 68-85. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.052>
- Butler, C. D. (2018). Climate Change, Health and Existential Risks to Civilization: A Comprehensive Review (1989(-)2013). *Int J Environ Res Public Health*, *15*(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph15102266>
- Ceyhan, M., Doğru, T., Sevim, H., Öğütgen, M.K., & Aydın, İ. (2021). Obtaining Sound Transmission Loss of Inner Dash Insulator via Numerical Methods. *Ulusal Arası Bilim, Teknoloji Ve Tasarım Dergisi*, *2*, 69-86. <http://uludag.edu.tr/istd>
- Chau, T. T., Bruckard, W. J., Koh, P. T., & Nguyen, A. V. (2009). A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Adv Colloid Interface Sci*, *150*(2), 106-115. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.003>
- Chen, S., & Jiang, Y. (2016). The acoustic property study of polyurethane foam with addition of bamboo leaves particles. *Polymer Composites*, *39*(4), 1370-1381. <https://doi.org/10.1002/pc.24078>
- Chen, S., Jiang, Y., Chen, J., & Wang, D. (2015). The Effects of Various Additive Components on the Sound Absorption Performances of Polyurethane Foams. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2015*, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2015/317561>
- Choe, H., Lee, J.H., Kim, J. H. (2020). Polyurethane composite foams including CaCO₃ fillers for enhanced sound absorption and compression properties. *Composites Science and Technology*, *194*, 108153, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108153>.
- Coman, A. E., Peyrton, J., Hubca, G., Sarbu, A., Gabor, A. R., Nicolae, C. A., Iordache, T. V., & Averous, L. (2021). Synthesis and characterization of renewable polyurethane foams using different biobased polyols from olive oil. *European Polymer Journal*, *149*. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110363>

- Consulting, I. (2010). Recycling: Why glass always has a happy CO₂ ending. *European Consumers Survey*. www.feve.org
- Cunha, B. Z., Zine, A.-M., Ichchou, M., Droz, C., & Foulard, S. (2022). On Machine-Learning-Driven Surrogates for Sound Transmission Loss Simulations. *Applied Sciences*, 12(21). <https://doi.org/10.3390/app122110727>
- Członka, S., Strażkowska, A., & Kairytė, A. (2020). Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams. *Polymer Testing*, 87. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106534>
- Das, A., & Mahanwar, P. (2020). A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(3), 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>
- de Oliveira, B. P., Balieiro, L. C. S., Maia, L. S., Zanini, N. C., Teixeira, E. J. O., da Conceição, M. O. T., Medeiros, S. F., & Mulinari, D. R. (2022). Eco-friendly polyurethane foams based on castor polyol reinforced with açai residues for building insulation. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 24(2), 553-568. <https://doi.org/10.1007/s10163-021-01341-1>
- Dzunuzovic, J. V., Stefanovic, I. S., Dzunuzovic, E. S., Kovac, T. S., Malenov, D. P., Basagni, A., & Marega, C. (2024). Fabrication of Polycaprolactone-Based Polyurethanes with Enhanced Thermal Stability. *Polymers (Basel)*, 16(13). <https://doi.org/10.3390/polym16131812>
- Ekici, B., Kentli, A., & Küçük, H. (2012). Improving Sound Absorption Property of Polyurethane Foams by Adding Tea-Leaf Fibers. *Archives of Acoustics*, 37(4), 515-520. <https://doi.org/10.2478/v10168-012-0052-1>
- Ersoy, B., Çiftçi, H., & Evcin, A. (2022). Camın Çeşitli Sıvılar ile Islanabilirliği ve Kullanılan Temas Açısı Test Sıvılarının Serbest Yüzey Enerjisi Değerine Etkisi. *Journal of Characterization*, 2(2), 147-160. <https://doi.org/10.29228/jchar.62777>
- Głowacz-Czerwonka, D., Zakrzewska, P., Oleksy, M., Pieliowska, K., Kuźnia, M., & Telejko, T. (2023). The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams. *Sustainable Materials and Technologies*, 36. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00610>
- Husainie, S. M., Deng, X., Ghalia, M. A., Robinson, J., & Naguib, H. E. (2021). Natural fillers as reinforcement for closed-molded polyurethane foam plaques: Mechanical, morphological, and thermal properties. *Materials Today Communications*, 27. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102187>
- International, A. (2020). ASTM D1622–20 Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics.
- International, A. (2024). ASTM E2611-24 Standard Test Method for Normal Incidence Determination of Porous Material Acoustical Properties Based on the Transfer Matrix Method.
- Izarra, I., Borreguero, A. M., Garrido, I., Rodríguez, J. F., & Carmona, M. (2021). Comparison of flexible polyurethane foams properties from different polymer polyether polyols. *Polymer Testing*, 100. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107268>
- Jiang, R., Zheng, X., Zhu, S., Li, W., Zhang, H., Liu, Z., & Zhou, X. (2023). Recent Advances in Functional Polyurethane Chemistry: From Structural Design to Applications. *ChemistrySelect*, 8(11). <https://doi.org/10.1002/slct.202204132>
- Jing, X., Xia, Y., Chen, F., Yang, C., Yang, Z., & Jaffery, S. H. I. (2022). Preparation of superhydrophobic glass surface with high adhesion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 633. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127861>
- Koru, M., Serçe, O., İpek, O., Karabulut, H., & Hidiroğlu, M. (2020). Determining the Effect of Air Chambers on Rubber Insulation in Automotive Parts for Sound Absorption Coefficient and Transmission Loss. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 8(4), 1053-1061. <https://doi.org/10.21923/jesd.757401>
- Kuranchie, C., Yaya, A., & Bensah, Y. D. (2021). The effect of natural fibre reinforcement on polyurethane composite foams – A review. *Scientific African*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00722>

- Maamoun, A. A., Naeim, D. M., Mahmoud, A. A., Esawi, A. M. K., & Arafa, M. (2024). Improving the performance of triboelectric nanogenerators using flexible polyurethane nanocomposites foam filled with montmorillonite. *Nano Energy*, 124. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.109426>
- Marsolea Cristea, A. C., Mocanu, A., Stanescu, P. O., Brincoveanu, O., Orbeci, C., Irodia, R., Pirvu, C., Dinescu, A., Bobirica, C., & Rusen, E. (2023). Synthesis and characterization of polyurethane flexible foams provided from PET derivatives, fly ash, and glass wastes. *Heliyon*, 9(12), e23097. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23097>
- Nava-Castro, K. E., Ramirez-Nieto, R., Mendez-Garcia, L. A., Giron-Perez, M. I., Segovia-Mendoza, M., Navidad-Murrieta, M. S., & Morales Montor, J. (2019). Environmental Pollution as a Risk Factor in Testicular Tumour Development: Focus on the Interaction between Bisphenol A and the Associated Immune Response. *International Journal Environmental Research and Public Health*, 16(21). <https://doi.org/10.3390/ijerph16214113>
- Orfali, W. A. (2015). Acoustic Properties of Polyurethane Composition Reinforced with Carbon Nanotubes and Silicon Oxide Nano-powder. *Physics Procedia*, 70, 699-702. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.091>
- Pinto, R. C., Pereira, P. H. F., Maia, L. S., Silva, T. L. S. E., Faria, M. I. S. D., Rosa, D. S., & Mulinari, D. R. (2024). A promising use of Kimberlite clay on sustainable polyurethane foams. *Applied Clay Science*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107472>
- Polaczek, K., Kurańska, M., & Prociak, A. (2022). Open-cell bio-polyurethane foams based on bio-polyols from used cooking oil. *Journal of Cleaner Production*, 359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132107>
- Postaue, N., Schneider, R., Borba, C. E., da Silva, C., & Cardozo-Filho, L. (2024). Application of KF/waste glass catalyst in the synthesis of fatty acid esters under pressurized conditions without glycerol generation. *Renewable Energy*, 234. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121183>
- Rastegarfar, N., Behrooz, R., & Barikani, M. (2018). Characterization of polyurethane foams prepared from liquefied sawdust by crude glycerol and polyethylene glycol. *Journal of Polymer Research*, 25(7). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1516-4>
- Salino, R. E., & Catai, R. E. (2023). A study of polyurethane waste composite (PUR) and recycled plasterboard sheet cores with polyurethane foam for acoustic absorption. *Construction and Building Materials*, 387. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131201>
- Sönmez, Ö. S. (2020). Cam Tozu Katkili Raku Sir Uygulamaları. *Social Mentality and Researcher Thinkers Journal*, 6(38), 2263-2268. <https://doi.org/10.31576/smryj.696>
- Subhani, M., Ali, S., Allan, R., Grace, A., & Rahman, M. (2024). Physical and mechanical properties of self-compacting geopolymer concrete with waste glass as partial replacement of fine aggregate. *Construction and Building Materials*, 437. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136956>
- Sung, G., Kim, J. W., Kim, J. H. (2016) Fabrication of polyurethane composite foams with magnesium hydroxide filler for improved sound absorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, , 99-104. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.014>
- Tamaddoni Moghaddam, S., Ghasemi, H., Hussein, F. B., & Abu-Zahra, N. (2023). Effect of reaction parameters on Arsenic removal capacity from aqueous solutions using modified magnetic PU foam nanocomposite. *Results in Materials*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100373>
- Terro, M. J. (2006). Properties of concrete made with recycled crushed glass at elevated temperatures. *Building and Environment*, 41(5), 633-639. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.02.018>
- Triassi, M., Alfano, R., Illario, M., Nardone, A., Caporale, O., & Montuori, P. (2015). Environmental pollution from illegal waste disposal and health effects: a review on the "triangle of death". *International Journal Environmental Research and Public Health*, 12(2), 1216-1236. <https://doi.org/10.3390/ijerph120201216>
- Türkiye Cumhuriyeti Çevre, Ş. v. İ. D. B. (2024). 2023 Faaliyet Raporu. https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/menu/2023-faaliyet_20240201021328.pdf

- Uzun, M., Çöğürçü, M. T., & Keskin, Ü. S. (2018). Cam tozunun beton basınç dayanımına etkisi. *Beykent Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11, 42-51.
- Wang, Z., Wang, C., Gao, Y., Li, Z., Shang, Y., & Li, H. (2023). Porous Thermal Insulation Polyurethane Foam Materials. *Polymers (Basel)*, 15(18). <https://doi.org/10.3390/polym15183818>
- Zhu, T., Chen, S., Zhu, W., Wang, Y., & Jiang, Y. (2019). Sound Absorption Property of Polyurethane Foam with Polyethylene Fiber. *Materials Science*, 25(1). <https://doi.org/10.5755/j01.ms.25.1.19720>
- Zhu, W., Chen, S., Wang, Y., Zhu, T., & Jiang, Y. (2023). Sound Absorption Behavior of Polyurethane Foam Composites with Different Ethylene Propylene Diene Monomer Particles. *Archives of Acoustics*. <https://doi.org/10.24425/123912>

Örümcek ipeği lifleri

Spider silk fibers

İrem PALABIYIK*¹, Esen ÖZDOĞAN²

¹FG Tekstil Konfeksiyon San. Tic. A.Ş., Ar-Ge Merkezi, 35410, İzmir

²Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 35100, İzmir

• Geliş tarihi / Received: 24.05.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 16.09.2024

Öz

Örümcek ipeği, örümceklerin ipek bezleri aracılığıyla salgıladıkları doğal bir protein esaslı biyomalzeme ve bir tür biyoelastik lif olup, doğada üretilen en iyi malzemelerden biridir. Biyolojik olarak uyumlu ve biyolojik olarak bozunabilir özellikte olan örümcek lifleri çok hafif ve çok incedir. Bu lifler yüksek elastikiyetin yanı sıra, yüksek mekanik ve özgül mukavemete de sahiptir. Örümcek ipeği lifinin bu özellikleri, yüksek performans gerektiren birçok ürün için ideal bir alternatif sunar. Örümcek ipeği lifini doğal yollarla örümceklerden elde etmenin yanı sıra, kimyasal olarak örümcek ipeğinin üretiminde rekombinant DNA teknolojisi de kullanılır. Örümcek ipeğini oluşturan ana proteini üretmek için gerekli DNA alınıp, bakteri-maya, bitki, böcek veya memelilere yerleştirildikten sonra lif oluşumu gözlenir. Endüstriyel olarak örümcek ipeğinin özelliklerine sahip bir lifin geliştirilmesi yüksek performanslı lifler alanında umut verici bir potansiyel sunar. Günümüze kadar gelen çalışmalar neticesinde biyomimetik bilimi dahilinde birçok çalışma tekstil sektöründe uygulama alanı bulmuştur. Bu çalışma kapsamında incelenen ve özel lifler içerisinde yer alan örümcek lifleri, tekstil sektörünün birçok alanında potansiyel oluşturur. Bu çalışmada, örümcekler, örümceklerden lif eldesi, örümcek ipeği liflerinin özellikleri ve bu liflerin kullanım alanlarına yer verilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyomimetik, İpek protein, Örümcek ağı, Örümcek ipeği

Abstract

Spider silk is a natural protein-based biomaterial, which is secreted through spiders' silk glands, and a type of bioelastic fiber, and is one of the best materials produced in nature. Spider silk fibers, which are biologically compatible and biodegradable, are very light and very thin. Besides having high elasticity, these fibers have high mechanical and specific strength, as well. Such properties of spider silk offer an ideal alternative for many products that require high performance. In addition to obtaining spider silk fiber from spiders by natural means, recombinant DNA technology is also used for the same purpose in a chemical manner. Fiber formation is observed after the DNA required to produce the main protein that forms the spider silk is taken, and then placed in bacteria-yeast, plants, insects or mammals. Industrially, the development of fibers with spider silk's characteristics offers a promising potential in the field of high-performance fibers. As a result of the studies to date, many studies within the scope of biomimetics science have found applications in textile sector. Spider fibers, which are one of the special fibers that present potential in many areas of the textile industry, are investigated in this study, as well. Here, spiders, obtaining fiber from spiders, properties of spider silk fibers, and the spider silk fibers' areas of use are included.

Keywords: Biomimetic, Silk protein, Spider webs, Spider silk

*İrem PALABIYIK; irempalabyk@gmail.com

1. Giriş

1. Introduction

Tekstil, insanoğlunun zamana bağlı olarak değişen ihtiyaç ve istekleri ile şekillenen en büyük endüstrilerden biridir. Teknolojinin gelişimi, kaçınılmaz olarak tekstil ürünlerini de etkilemiştir. Tekstil sektöründe teknolojinin olanakları kullanılırken, aynı zamanda doğaya zarar vermeyen yenilikçi yaklaşımlar keşfetmek ve bunları daha sürdürülebilir tasarımlar ile bir araya getirmek büyük önem taşır (Mi vd., 2023).

Doğayı koruma, doğal olma isteği ve sürdürülebilirlik günümüzde ön plana çıkan değerlerdir. İnsanlara her kültürde ve çağda tekstil ürünlerini tasarlamada ilham kaynağı olmaya devam eden doğa, daha fazla gözlemlenerek yenilikçi yaklaşımlara ulaşmayı mümkün kılar (Sevencan & Üreyen, 2020).

Biyomimikri veya Biyomimetik kavramları, yaşam ve taklit etme kelimelerinin bir araya gelmesiyle oluşan ve doğadan ilham alarak yeni ürünler geliştirme veya tasarımlar yapma olarak tanımlanır. Doğadaki canlılardan mühendislik yöntemlerini kullanarak çözüm üreten, canlıların biyolojik yapılarını, hareketlerini ve diğer konuları mühendislik bilgisiyile açıklayan biyomimetik ile bilim insanları doğadaki canlıların özelliklerini saptayarak ve bu özelliklerden ilham alarak bazı ürünlere fonksiyonel özellikler kazandırıp, performanslarını arttırmışlardır (Mi vd., 2023).

Sürdürülebilir kalkınma bugünün dünyasında ortak bir tema haline gelmiştir. Sürdürülebilir kalkınmayı karşılayan biyomalzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi de giderek daha önemli hale gelmektedir.

Doğal biyolojik malzemeler arasında örümcek ipeği, mükemmel kapsamlı özellikleri ile giderek daha fazla bilim insanının ilgisini çekmektedir. Örümcek ipeği, örümceklerin vücutlarındaki ipek bezleri aracılığıyla salgıladıkları protein esaslı bir biyomateryal ve bir tür biyoelastik lif olup, doğada üretilen en iyi malzemelerden biridir. Binlerce yıl önce bile insanlar örümcek ipeğinin uygulama değeri hakkında önemli bir bilgiye sahipti. Eski Yunanlılar kanamayı durdurmak ve yaraları iyileştirmek için, yerliler de olta malzemesi olarak örümcek ipeğini kullanmışlardır. Örümcek ipeği son yıllarda en çok araştırılan bilimsel konulardan biri olmuş ve çeşitli alanlarda büyük uygulama potansiyeli ile ticari değere ulaşmıştır (Gu vd., 2020).

Örümcek ipeği, olağanüstü mekanik mukavemete, bileşime, diğer doğal lifler ve sentetik liflerle kıyaslanamayacak yükseklikte bir özgül mukavemete, mükemmel elastikiyete ve süper dayanıklılığa sahiptir. Örümcek ipeği ağırlığı itibarıyla, aramid lifinden üç kat ve çelikten de beş kat daha sağlamdır. Şiddetli bir rüzgarın kuvvetini orijinal uzunluğundan %40 daha fazla uzatarak karşılayabilmektedir. Sabahları ipek liflerinin büzüşmesi, sabah çiğine maruz kalan örümcek ağının yüzey alanının azalmasını ve böylece çiğ bir çöküntüye sebep olmadan örümcek ipeği tarafından emilmesini sağlar. Ağın esnekliği sayesinde absorbe edilen yüksek miktarda enerji, onu parçalanmaktan korurken, aynı zamanda örümceğin kurbanlarının ölüm tuzağından kurtulmalarını da engeller (Heim vd., 2009).

Örümcek ipeğinin bu mükemmel özellikleri, yüksek performans gerektiren birçok ürün için ideal bir malzeme olarak kabul edilmesini sağlar. Ayrıca, örümcek ipeğinin biyo-bozunurluğu ve biyo-uyumluluğu; yapay tendonlar, bağlar, doku onarım malzemeleri, cerrahi dikişler vb. gibi tıbbi uygulamalar için de uygun bir malzeme olmasını sağlar (Gu vd., 2020).

Örümcekler, 400 milyon yıldır ipek üretmektedir, ancak plastikten iki kat esnek, çelikten beş kat sağlam ve aynı zamanda su geçirmez özellikte olan bu mucize lifin sırrı hala tam anlamıyla çözülememiştir (Öcal vd., 2021; Gu vd., 2020). Örümcek ağının bu özelliklerini günümüzde üretilen hiçbir malzemede bir arada bulmak mümkün değildir (Ersanlı, 2016). Örümcek ipeğinin bu eşsiz özelliklerine sahip liflerin endüstriyel olarak üretilmesi yüksek performanslı lifler alanında umut verici bir potansiyel sunar.

Bu çalışmada, örümceklerden lif eldesi ve özellikleri ile örümcek ipeği liflerinin yüksek dayanım ve performans özelliklerine sahip yapay lif geliştirme çalışmaları ve bunların uygulama olanaklarına değinilmiştir.

2. Örümcekler

2. Spiders

Ağ örme doğada örümceklere has bir özellik olduğundan “örümcek” kelimesi örme ve böcek kelimelerinin birleşiminden oluşmuştur (Gürarslan, 2012). Örümcekler, sistematik sınıflandırmaya göre *Arthropoda* (eklem bacaklılar) şubesinin *Arachnida* (örümceğimsiler) sınıfı içindeki *Araneae* (örümcek) takımına dahildir. Dünyada 117 familya, 4.118 cins ve yaklaşık 48.000 tür ile çok farklı habitatlarda yaşayabilen örümceklerin ortam nem ve sıcaklığına bağlı olarak metabolizmaları ve davranışları etkilenmektedir. Bu nedenlerle örümceğin ipek çekim hızı, enzim aktivitesi ve ipek üretim süreci koşulları değişiklik gösterdiğinden örümceklerin ürettiği ipek lifi de etkilenmektedir (Öcal vd., 2021; Saravanan, 2006; Çavuşoğlu vd., 2006; Çavuşoğlu & Yalçın, 2007; Vollrath, 1999).

Örümcekler ağlarını avlanmak veya yumurtalarını korumak gibi çeşitli yaşamsal faaliyetler için üretir. Şekil 1’de örümcek ve ağı verilmiştir.



Şekil 1. Örümcek ve ağı (Wagh, 2021).
Figure 1. The spider and its web (Wagh, 2021).

3. Örümcek ipeğinin yapısı ve karakteristikleri

3. Characteristics and structure of spider silk

Örümceklerin sadece üçte biri ağ örebilir. Örümcek türlerinin ağ yapıları ve ağ örme şekilleri oldukça önemli olup, her türün kendine özgü ağ örme biçimi bulunur. Her bir ağ bezi örümceğin vücudundaki bir memeye bağlanmış olup, bu bezler morfolojik ve histolojik olarak altıya ayrılır. Her bir bez, farklı türde ipek salgılar ve bu ipekler farklı amaçlar için kullanılır. Örümcekler, çevreleri ile arasındaki etkileşimleri, bu ipekli ağla sağladıkları için, ipeğin elde edildiği örü aygıtının morfolojik özellikleri evrimsel süreçte kazanılmıştır. Örümcek ipeğinin üretildiği kısımların fonksiyonel morfolojisi; örü memelerinin modifikasyonlarını, örme tüplerinin sayısını, örme türlerinin morfolojisini ve ipek bezlerinin anatomik özelliklerini içerir. Bu yüzden, ipeğin elde edildiği kısmın tümü, farklı tip ve kalınlıkta ipek liflerinin çıktığı çeşitli örme tüpleri ile donatılmıştır (İkinci, 2010; Öcal vd., 2021).

Ağ yapmak için gelişmiş üç çift örü memesi ve her bir örü memesinde de yaklaşık 2 ile 50.000 arasında ince kanalcık bulunur. Bu kanalcıklardan dışarı çıkan sıvı ve yapışkan madde hava ile temas edince katlaşıp, lif formunu alır. Örümcekler, iki arka bacaklarının üzerinde bulunan özel taraklar ile bu salgıları lif olarak eğirir. Bir örümcek ağ yapmaya başladığında önce tırmanarak ağın ucunu yapıştırır, daha sonra da bu lif yardımıyla aşağıya doğru süzülerek ulaştığı bir başka hedefle bağlantı kurar. Daha sonra lifler üzerinde gidip gelerek ördüğü ağı kalınlaştırır. Vücudundan çıkmaya devam eden lifin bir ucunu ilk life tutturarak kendini boşluğa doğru bırakmakta ve birkaç defa gerçekleşen gidiş gelişle ağın iskeletini oluşturmaktadır. En sonunda ise iskeletin merkez noktasının çevresinde halkalar oluşturularak ağını tamamlamaktadır (İkinci, 2010; Öcal vd., 2021).

Araneus diadematus ve *Nephila calavipes* gibi bazı örümcek türlerinden örümcek ipeği elde edilir. Örümcekler, sahip oldukları salgı bezlerinden, özel epitel hücreleri içinde sentezlenen, protein yapıda lif salgırlar (Hinman vd., 2000; Saravanan, 2006; Perera vd., 2023).

Şekil 2’de örümceğin lif üretim organları ve ürettikleri lifler gösterilmiştir.



Şekil 2. Örümceğin lif üretim organları ve lifleri (Biørnstad, 2014).

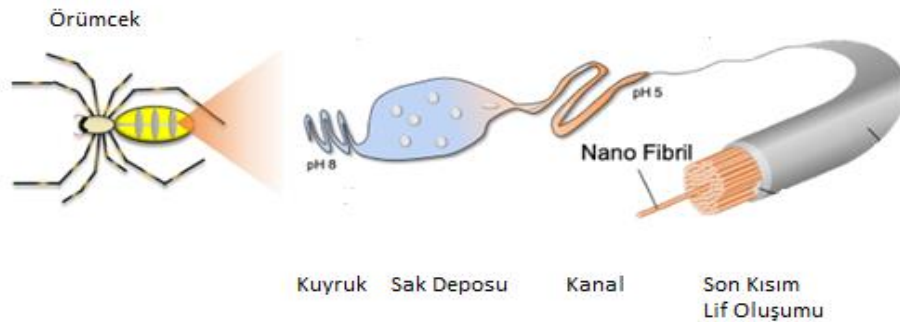
Figure 2. Fiber production organs and as-produced fibers of spider (Biørnstad, 2014).

Bütün ipek lifleri protein yapıda ve fibroin şeklindedir. Örümcek ipeği lifi, uzun aminoasit zincirlerinden meydana gelmekte ve genellikle örümcek fibroinleri veya esasen ana proteini olan, spidroin adlı yapısal proteinlerden oluşur. Bu proteindeki amino asitler helezonik yapıda olup, gevşek hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanmışlardır. Örümcek ipeği proteinlerinin amino asit dizisine çevrilmesi, örümcek ipeği bezinin en üst kısmında bulunan endotel hücrelerinde gerçekleşir. Bu hücreler geniş bir endoplazmik retikulum (ER) ve çok sayıda salgı keseciği barındırır (Heim vd., 2009).

Fibroinler örümceğin ana ampullat bezinde, 8-10 amino asit uzunluğunda bir poli-alanin ve 24-35 amino asit uzunluğunda glisin açısından zengin bir blok içeren çok sayıda tekrarlar şeklinde üretilir. Fibroinler life dönüştüğünde, poli-alanin blokları β -tabaka kristalleri oluşturmakta ve bunun sonucu olarak çapraz bağlanan fibroinler polimerik ağ yapısına büyük bir mukavemet, sertlik ve aynı zamanda tokluk kazandırır. Ağ maddesinin aminoasit dağılımının, ağın değişik kısımlarında farklı olduğu ve kokon veya boru şeklindeki barınak iç döşemelerinde kullanılan ipeğin farklı aminoasitler içerdiği önceki araştırmalarda belirlenmiştir (Öcal vd., 2021; Sponner vd., 2005; Singha vd., 2012; Ersanlı, 2016).

Örümceklerin lif eğirme bölgesi Şekil 3’te görüldüğü gibi dört ana kısımdan oluşur (Rat vd., 2018).

Örümceğin kuyruk kısmında, spidroin adı verilen örümcek ipeği proteinleri sentezlenir. Sak/Ampula kısmında ise spidroinler depolanır ve misel şeklindeki yapılar, diğer bileşenlerin eklenmesiyle oluşturulur. Kanal kısmında, sıvı kristal formdaki yapı sabit bir uzama akışına maruz kalmakta ve bunun yanı sıra iyon değişimi, asidikleşme ve suyun uzaklaştırılması gibi oluşumlarla faz ayrımı gerçekleşir. Son kısım ise ipeğin dışarıya çıktığı kısımdır (Çetin & Denizli, 2016).



Şekil 3. Örümcek ipeğinin eğirme işleminin şematik gösterimi (Watanabe & Arakawa, 2023).

Figure 3. Schematic representation of the spinning process of spider silk (Watanabe & Arakawa, 2023).

Ağ bezlerinde sıvı durumda bulunan madde dışarı çıkar çıkmaz katılaşmakta ve moleköl ağırlığı da 10 kat artmaktadır. Sıvı ipek, katılaşma ile elastik ve yüksek dirençli bir hal almaktadır (Öcal vd., 2021; Sponner vd., 2005; Singha vd., 2012; Ersanlı, 2016).

Her bir örümcek, vücudunda binlerce lif bezi barındırabilir. Her biri farklı olan bu lif bezleri çeşitli amaçlara hizmet etmek için temel olarak yedi sınıfta toplanır. Bu bezlerde oluşan farklı ipek liflerinin mekanik özelliklerini peptit kısımları sağlamakta ve bu yedi farklı örümcek ipeği türünün kopma mukavemeti değerleri 0.02 GPa'dan 1.7 GPa'ya kadar değişiklik gösterirken, uzama değerleri ise %10-500 arasında değişkenlik gösterir (Çetin & Denizli, 2016; İkinci, 2010; Hinman vd., 2000; Hsia vd., 2012).

Büyük ampul ipeği, aynı adlı bezden üretilir. Ağırlığı >300 kDa ve inceliği (çapı) 1-20 µm arasında olup, çekirdek-kabuk yapısında ve orta düzeyde esneklik ile yüksek dayanıma sahiptir. Spidroin 1 ve 2 isimli iki önemli proteinin 3-5 disülfür bağları üzerinden birbirine bağlanması ile yapısı oluşur (Hinman vd., 2000). İçeriğindeki diğer aminoasitler glisin, alanin ve prolin olup, bu ipek; ağ yapılırken, diğer liflerin bağlanması sırasında iskelet görevi görür. Bunun yanı sıra, herhangi bir tehlike durumunda örümceğin diğer bir türden kaçması için de yardımcı olur (Thirugnanasambantham vd., 2020; Çetin & Denizli, 2016; Singha vd., 2012; Rat vd., 2018).

Küçük ampul bezinde üretilen proteinlerden yapılan küçük ampul ipeği de büyük ampul ipeği ile benzer mekanik özelliklere sahiptir. Bu ipeğin ağırlığı >250 kDa olup, kopma mukavemeti değeri büyük ampul ipeğinkine yakın, ancak elastikiyeti daha düşüktür. Bu ipeğin yapısını oluşturan spidroin 1 ve 2 proteinlerinde prolin neredeyse hiç bulunmaz. Ağ yapılırken sarmal olarak üretilir ve ağ iskelesini geçici olarak sabitleyip, dengede kalmasını sağlar. Küçük ampul ipeği, büyük ampul ipeğine kıyasla daha homojen bir yapıda olan, daha ince bir lifdir (Çetin & Denizli, 2016; Hinman vd., 2000; Saravanan, 2006).

Tek tür proteinden oluşan flageliform ipeği, ~500 kDa ağırlığa sahiptir. Kamçılı form olarak bilinen bu ipek türünün, büyük ampul ipeğine kıyasla alanin miktarı daha düşük, prolin ve valin içeriği ise daha yüksektir ve büyük ampul ipeğinden daha fazla elastikiyete sahiptir (Hinman vd., 2000; Heidebrecht vd., 2015). Bu ipek, örümceğin avının kinetik enerjisini dağıtmak için tasarlanmış olan ve tek bir flageliform ipek proteininden oluşan yakalama sarmallarının üretiminde kullanılır (Öcal vd., 2021). Bu ipeğin yapışkan olmaması nedeniyle, Ekribellat örümceklerinin yakalama spirali, yakalanan avı ağa bağlamak için agrega ipek bezi tarafından salgılanan ek bir yapışkan kullanır (Heim vd., 2009).

Tubuliform ipeği, aynı adlı bezlerde üretilmekte ve örümcek yumurtalarını korumak için gerekli olan sert dış yapıyı oluşturmada kullanılır.

Asiniform ipeği, yakalanan avı sarmak ve yumurta kılıflarının iç kısmını oluşturmak için kullanılır (Öcal vd., 2021; Çetin & Denizli, 2016).

Agrega ipeği, yapışkan glikoproteinler ve nem tutma yeteneği yüksek peptitlerden oluşur (Çetin & Denizli, 2016). Yakalama spirali üzerindeki damlacıkları oluşturan ve agrega bezlerinden kaynaklanan yapışkan bir saldırı ipeğidir (Vollrath, 1999).

Piriform ipeği de aynı adlı bezden üretilen ve bağlantı yerleri ile eklerin bağlanmasında kullanılan yapıştırıcı işlevli ve protein esaslı bir yapıştırıcı olup, büyük ampul iskelesinin farklı yerlere yapışmasını sağlar (Öcal vd., 2021).

Aminoasit dağılımı, ağın farklı kısımlarında değişiklik gösterir. İpekler, farklı türde aminoasitler içerir ve farklı türdeki örümcekler de farklı tiplerde ipekler üretir. Aynı tip örümceklerin farklı çevresel koşullar altında ürettikleri ipeklerin mekanik özellikleri değişkenlik gösterebilir. *Nephila clavipes* ve *Araneus diadematus* örümcek türleri, en güçlü ipekleri üretir. *Nephila clavipes*'in %65 bağıl nem altında fibroin içeriğinin %90 olduğu bilinmektedir. *Araneus diadematus* ipek fibroinin moleköl yapısı 100°C sıcaklığa 50 saat maruz kaldığında bile olumsuz etkilenmemekte ve 180°C sıcaklığa kadar fonksiyonel özelliklerini korumakta olup, 230°C sıcaklığa kadar ısı kararlılığına sahiptir ve bozunması >250°C'de gerçekleşir (İkinci, 2010; Vollrath, 1999; Singha vd., 2012; Saravanan, 2006).

Fibroinler örümceğin ana ampullat bezinde üretilir. Bu lifler, 5-10 aminoasit uzunluğundaki polialanin dizisindeki alanin aminoasitleri ile glisin açısından zengin 24-35 aminoasit dizisi boyunca çok iyi bir şekilde düzenlenmiş yarı kristal polimerlerden oluşur. Fibroinler liflere dönüştüğünde, poli-alanin blokları proteine direnç kazandıran β yaprak konformasyonunu oluşturur ki bu yapıda, çapraz bağlanan fibroinler polimer ağ yapısına yüksek mukavemet, sertlik ve tokluk kazandırır (Öcal vd., 2021).

Nephila clavipes'in dragline ve ampullat ipeğinin, spidroin 1 ve spidroin 2 olarak adlandırılan iki proteinin bileşimi olduğu düşünülmektedir. Bu yapıların büyük bir kısmı %42 glisin ve %25 alaninden oluşurken, tirozin, glutamin, arjinin, serin ve lisin gibi aminoasitler geri kalan kısmını oluşturur. Örümcek ipeği altın sarısı renkte olup, ortalama çapı 7 μ m'dir ve enine kesiti de daireseldir. Örümcek ipeği de protein yapısında olmasına rağmen, diğer proteinlerden farklı olarak, yapısında bulunan pirolidin, potasyum hidrojen fosfat ve potasyum nitrat nedeniyle küf ve bakteriler tarafından parçalanmamaktadır. Burada, pirolidin suyu bağlayarak ipek liflerinin kurummasını önlerken, potasyum hidrojen fosfat ve potasyum nitrat ise liflerin asidik ve tuzlu bir yapıda olmasını sağlayarak küf ve bakteri çoğalmasında engel olur (Sponner vd., 2005; Saravanan, 2006; Thirugnanasambantham vd., 2020; Lewis, 199; İkinci, 2010).

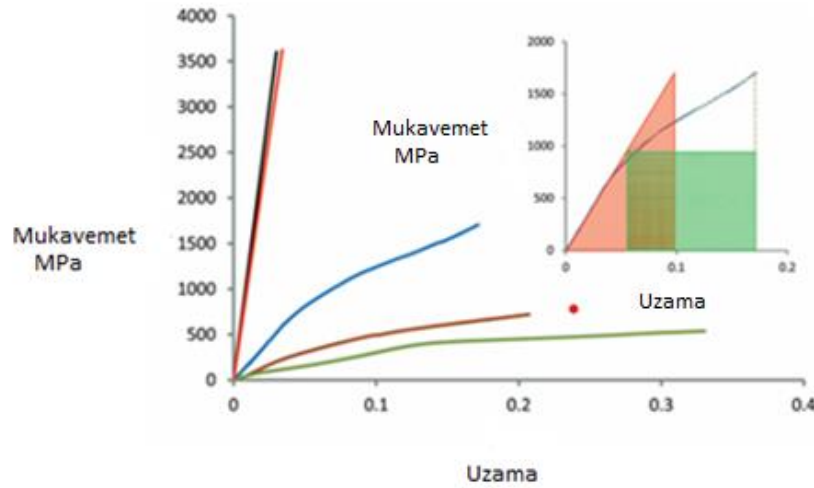
Bahçe örümceği olan *Araneus diadematus*'un ağında glisin oranı %20 iken, ağın çerçeve kısmında %24, kokonlarında %12 ve liflerin üzerinde bulunan yapışkan disklerde ise %25 olarak belirlenmiştir. Darwin'in ağaç kabuğu örümceği (*Caerostris darwini*) ise, son derece uzun eğirme kanallarına sahip olan ipek bezlerini kullanarak küre şeklindeki en büyük ağları örebilmektedir. Diğer ipeklerden iki kat daha sert olan bu dev küre ağlar, bilinen en sert biyolojik materyallerden birisidir (Garb vd., 2019; Öcal vd., 2021; Saravanan, 2006).

Örümcek ipeği doğal bir polipeptid olup, etrafı kolajen ve keratinle sarılmış bir polimerik sklero proteindir. Yapıyı oluşturan spidroin 1 ve spidroin 2'nin bir kombinasyonu olan bu protein, tutunma ağındaki ipekte lifimsi bir biçimde yer alır. Bu proteinlerin esas kompozisyonu, örümceğin cinsi ve beslenme şartlarına bağlıdır ki bu nedenle, örümcek liflerinin özellikleri, örümceğin türüne bağlı olarak farklı kimyasal ve fiziksel özellikler gösterir (İkinci, 2010).

Ana ampulla içinde depolanan sıvı proteinler katlanmamış ve düzensiz bir ikincil yapıya sahipken, örümceğin ipek üreten organlarından geçerken konformasyonlarını ve yönelimlerini değiştiren değişikliklere uğrarlar. Doğal sıvı ipeğin, çözünmeyen liflere dönüştürülmesini içeren bu süreç, kimyasal ve mekanik bir dizi olayla meydana gelir ki bu olaylar arasında pH, tuz konsantrasyonu ve uzama akışındaki değişimler yer alır. Protein molekülleri örümceğin lif üreten organına dar tüplerden geçerek ilerlerken sıralanır ve lif eksenine paralel bir şekilde kısmen kristal bir görüntü oluşturur. Bu tip bir hareket tarzı, hiyerarşik olarak organize edilmiş yarı kristal bir malzemenin ortaya çıkmasına neden olur. Kristalin bölge, polialanin bölgelerinin katlanmış β tabakaları oluşturmak için hidrojen bağları aracılığı ile birbirlerine bağlandığı moleküllerin kendi kendine toplanması şeklinde oluşur. Söz konusu β tabakaları, protein molekülleri arasında çapraz bağ görevi görür ve ipeğe yüksek dayanım kazandırır. Amorf faz ise glisin açısından zengin bölümlerden oluşur ve örümcek ipeğinin yüksek elastik özellik kazanmasını sağlar. Örümcek ipeğinin ana kimyasal bileşenleri glisin, alanin ve az miktarda serindir. Örümcek ipeğindeki büyük çapta amino asitlerin alanin ve glisin olması yalnızca bir rastlantı değildir. Bunlar en küçük amino asitlerdir ve kristalin bölgelerin en kolay şekilde oluşması için birbirlerine sıkıca sarılabilecekleri şekilde büyük yan gruplar içermezler. Kristalin bölgeler örümcek ipeğinin katılması sırasında su kaybetmesine yardım edecek şekilde hidrofob yapıdadır ve bu durum, ipeğin neden çözünmediğini de açıklar. Su molekülleri güçlü hidrojen bağları ile bağlanmış β tabakalarının içine nüfuz edemezler. Örümcek ipeğinin tahmin edilen morfolojik yapısının, amorf bir matriks içinde kristal bölgeler şeklinde olduğu düşünülmektedir (Beşoğlu, 2019; Hsia vd., 2011).

İpek lifleri genel olarak ipek böceğinden elde edilirken, daha dayanıklı ve daha ince olan bu ipek, örümcekler tarafından üretilir (Gu vd., 2020). Örümceklerden elde edilen bu lifler, yumuşak ve parlak olup, tüm doğal lifler içinde en ince ve en uzun olmasının yanı sıra, kimyasal liflerle karşılaştırılabilir seviyede dayanıma sahip, olan en sağlam doğal liftir. Doğal örümcek ipeğinin kopma gerilimi 800-1400 MPa ve kopma uzaması 0,2-0,3 mm/mm iken, rekombinant örümcek proteini ipeğinin kopma gerilimi 508 MPa ve kopma uzaması da 0,2 mm/mm'dir. Örümcek ipekleri -60°C ila 0°C arasındaki düşük sıcaklıklarda mükemmel özellikler sergiler. Yüksek mukavemete sahip olan bu lifler, esnekliği de beraberinde bulundurması nedeniyle olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir (Atav & Karaboğa, 2017; Thirugnanasambantham vd., 2020; Singha vd., 2012; Öcal vd., 2021; Gu vd., 2020).

Şekil 4'te örümcek ipeği liflerinin ve diğer liflerin kuvvet-uzama eğrileri verilmiştir.



Şekil 4. Örümcek ipeği liflerinin ve diğer liflerin kuvvet-uzama eğrileri (siyah: kevlar, kırmızı: ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen, mavi: örümcek ipeği, kahverengi: serisini giderilmiş ipekböceği ipeği, yeşil: orta mukavemetli Naylon 6.6.) Dragline ipeğinin tokluğu kırmızı alanda enerji kazanımı gösterirken yeşil alan enerjinin kazanımının olmadığını gösterir (Porter, 2013).

Figure 4. The stress-strain curves of spider silk fibers and other fibers: black: Kevlar, red: UHMWPE, blue: dragline silk, brown: degummed silkworm silk, green: medium tenacity Nylon 6.6. Inset shows recoverable (red) and non-recoverable (green) energy contributions to toughness for dragline (Porter, 2013).

Kevlar lifinden üç kat daha sert ve çelikten beş kat daha güçlü olabilen örümcek ipeği lifleri, pamuktan hafif, saç telinden daha ince, suda çözünür, biyolojik olarak uyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir özelliktedir (İkinci, 2010; Thirugnanasambantham vd., 2020; Şevkay & Bayburtlu, 2020). Örümcek liflerinin bu etkileyici özelliklerinin kaynağını benzersiz moleküler yapılar oluşturmaktadır.

4. Örümcek ipeğinin farklı yöntemlerle eldesi

4. Obtaining spider silk with different methods

Örümcek ipeği proteinlerinin yeterli miktarda ve uygun maliyetli bir şekilde üretilebilmesi, örümcek ipeğinin yüksek performanslı malzeme olarak uygulanması için esastır (Connor vd., 2024).

Örümceklerden lif elde etmenin birinci yolu, ipek lifini doğal yollarla örümceklerden elde etmektir. Bu yolla lif elde etmek için Oxford Üniversitesi'nde Vollrath ve ark. Nephila clavipes isimli örümceğin ipeğini küçük bir elektromotor yardımıyla doğrudan makaraya sarmayı başarmışlardır. Bu çalışmada toplanan örümcek ipeği genel olarak örümcek ağının ana yapısını oluşturan büyük ampulat ipeği ve ağ yapının ana iskelesinin oluşmasına yardım eden küçük ampulat ipeğinden oluşmuştur. Her bir etapta 20 ila 80 m civarında ipek elde edilebilmiştir (Çetin & Denizli, 2016).

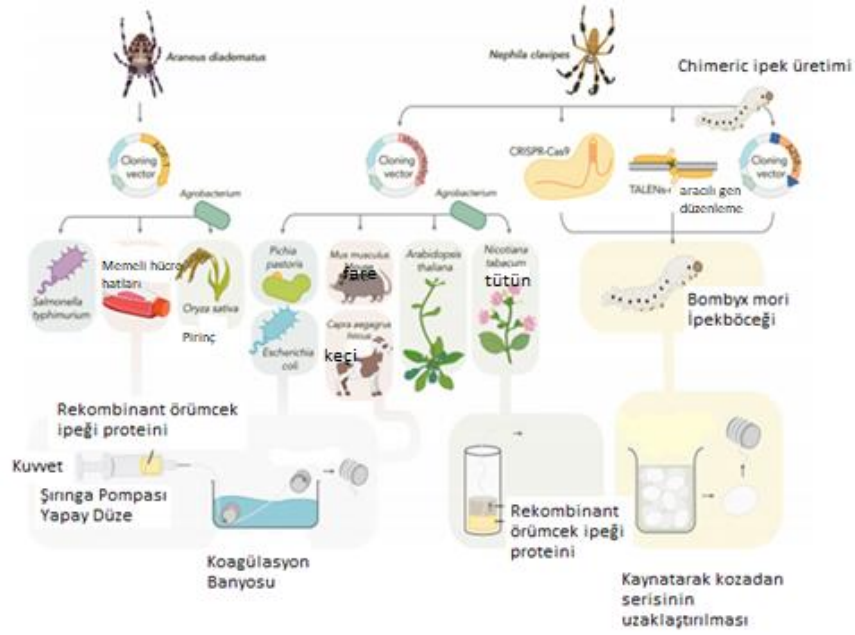
Bombyx mori ipekböceği tarafından üretilen ipek proteinlerinin aksine, ipek lifinin doğal yollardan büyük miktarlarda üretilmesi, örümceklerin bölgesel ve yamyamlık davranışları nedeniyle zordur. Ayrıca, her bir türün farklı ipek üretmesi ve sentezlenen miktarların sınırlı olması gibi sebeplerden dolayı bu lifin doğal yöntemlerle ticarileşmesi zor olmaktadır (Gu vd., 2020; Mi vd., 2023; Connor vd., 2024; Su vd., 2024).

Kimyasal olarak örümcek ipeği sentezlemenin zorluğu, örümceğin ipeği ürettiği anda sıvı olması ve havayla temas eder etmez katılaşmasıdır. Bu sorunu çözmek ve laboratuvarında gerçekleştirmek henüz tam olarak başarılammıştır. Örümcek ipeğinin yapısında bulunan spidroin 1 ve 2 tipindeki iki proteinin ayrı ayrı çalışılmasının gerekmesi, karşılaşılan yaygın zorluklardan bir diğeridir (İkinci, 2010).

Bilim ve teknolojinin gelişmesi, aynı zamanda insanların yeni malzemelere olan taleplerinin artması gibi nedenlerle, örümcek ipeği liflerinin araştırılması ve geliştirilmesi giderek daha fazla ilgi görmektedir (Iqbal, 2023; Connor vd., 2024; Su vd., 2024). Bilim insanları, kimyasal olarak da örümcek ipeği liflerini üretmeye

çalışmaktadır. Bu amaçla, etkili bir yöntem, örümcek ipeği yapısını ve oluşum ilkesini diğer insan yapımı malzemelere uygulamak için biyo-teknolojiyi kullanmaktadır. Son yıllarda, genetik modifikasyon, fonksiyonel polimerler ve nanoteknoloji gibi ileri teknolojilerin gelişmesiyle birlikte, araştırmacılar örümcek ipeğinin bileşimini, yapısını ve özelliklerini derinlemesine araştırmaya başlamışlardır. Bugüne kadar, örümcek ipeği proteinlerinin rekombinant üretimi, endüstriyel ölçekte üretim kurmanın en umut verici yolu olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle bilim insanları çeşitli klonlama ve üretim stratejileri geliştirmek için büyük çaba harcamışlardır. Biyo-teknoloji alanında meydana gelen gelişmeler kapsamında, rekombinant DNA teknolojisi ile spidroin üretmek için gerekli olan DNA alınarak, ilgili farklı bir organizmaya yerleştirildikten sonra, ipek lifi oluşumu gözlenebilmektedir (Singha vd., 2012; Zhanga vd., 2019; Kluge vd., 2008; Çerkez, 2007). Rekombinant protein üretiminin gerçekleştirilmesi için, örümceğin DNA dizilimi ile ev sahibi (konak) canlının DNA dizilimi birleştirilebilecek şekilde uyumlu olmalıdır. Örümcek ipeği proteinlerinin DNA dizilimi uzun zaman önce belirlenmiş olup, örümcek genleri de, transgenik teknoloji ile yüksek miktarda örümcek ipeği proteinini üretmek için bakteri, maya, memeli hücreleri, böcek hücreleri, transgenik bitkiler ve transgenik hayvanları içeren çeşitli konakçı organizmalara aktarılabilir (Connor vd., 2024; Su vd., 2024).

Örümcek ipeği uygulamalarını geliştirebilmek adına bu yöntem gelecek vadetmekle birlikte, bazı kısıtlamaları da söz konusudur. Rekombinant bakteri ve maya kullanılarak az miktarda ipek üretilebilmesine rağmen, ipeğin sürekli ve kararlı olması sağlanamamaktadır. Büyük ölçekli üretimin gerçekleştirilebilmesi için hem yüksek verimli hem de uygun maliyetli heterolog bir ipek üretim sistemi gereklidir. Rekombinant spidroini kodlayan genler, bitki, bakteri, maya, böcek ve memeli hücrelerine transfer edilebilmekle beraber, rekombinant spidroinlerin heterolog üretiminde giderek daha çeşitli konak platformlarından yararlanılması konusundaki araştırmalar da devam etmektedir (Beğiç, 2020; Kiseleva vd., 2020; Lewis, 1996; Li vd., 2020; Hinman vd., 2000) Şekil 5'te rekombinant örümcek lifi üretiminde kullanılan ana konak sistemler verilmiştir (Whittall vd., 2020).



Şekil 5. Rekombinant örümcek lifi üretiminde kullanılan ana konak sistemler (Whittall vd., 2020).

Figure 5. The main host systems used in the production of recombinant spider fiber (Whittall vd., 2020).

Örümcek ipeği endüstrisini geliştirebilmek için rekombinant DNA teknolojisi alanındaki uygulamalar aşağıda verilmiştir.

4.1. Bakteri ve mayalardan hareketle örümcek ipeği eldesi

4.1. Obtaining spider silk through bacteria and yeast

Örümcek ipeği üretiminden sorumlu genleri bakteriye transfer ederek örümcek ipeği proteinlerini üretme ve proteinlerin ipek liflerine dönüşümünü sağlama çalışmaları devam etmektedir. *E. coli* bakterisi; üretim süresinin kısa olması, az bakım gerektirmesi, genetik olarak kolay değişebilmesi ve biyo-reaktörlerde üretim

kapasitesini hızla arttırabildiği için araştırmalarda tercih sebebi olmuştur. Araştırmacılar, üretime başladıktan 3-4 gün sonra örümcek ipeğini elde etmişlerdir. Ancak elde edilen bu ipeğin hem veriminin düşük, hem de rekombinant DNA teknolojisiyle üretilen spidroinlerin (30-110 kDa) doğal olanlardan (300-350 kDa) daha küçük olduğu gözlenmiştir. Buna ek olarak, spidroin proteinlerinin karmaşık olması ve boyutunun büyük olması nedeniyle, *E. coli* bazlı sistemlerin spidroinleri liflere bağlamakta zorluk yaşadığı ve ayrıca, pahalı saflaştırma adımları gerektirdiği de ifade edilmektedir. Bu yolla ipek liflerine dönüşüm sağlanabildikten sonra, mekanik özelliklerin test edilmesi hedeflenmektedir. Proteinlerin dayanımını arttırmak, doğal ipek proteini ile yapay ipek proteini arasındaki farklılıkları ortadan kaldırmak ve bakteri üretim hızlarını arttırabilmek bu hususta önem arz etmektedir (Blamires vd., 2020; Hinman vd., 2000; İkinci, 2010; Whittall vd., 2020; Heim vd., 2009).

Örümcek ipeğini taklit eden biyo-mühendisler, bakterilerden ürettikleri malzeme ile kutup koşullarında kullanıma yönelik bir ceket geliştirmişlerdir. Hafif, çevre dostu, çelikten dört kat sağlam ve naylondan daha esnek olan bu sentetik örümcek ipeğini Japon şirketi Spiber seri olarak üretmiş ve kumaş haline getirmiştir. Kopmadan önce çok yüksek miktarda enerji emebilen bu sağlam malzemeden hareketle, 2015 yılında dış mekan kıyafetleri üreticisi The North Face markası ile ortak bir çalışma yürütmüşler ve dışı sentetik örümcek ağından liflerle dokunmuş olan "Moon Parka" isimli paltoyu üretmişlerdir (Şekil 6) (Değerli, 2019; Begiç, 2020).



Şekil 6. Örümcek ağından elde edilen liflerle dokunmuş palto (Popular Science Türkiye, 2015).
Figure 6. Coat woven with fibers obtained from a spider web (Popular Science Turkey, 2015).

Örümcek ipeğinin üretiminde başarılı sonuçlar sağlayan, genetik olarak işlenmiş bakterilerin kullanımı, balık asalağı salgısı liflerinin üretiminde de denenmekte ve burada, balık asalağı, ara filament proteinlerini üreten DNA bakterilerine aktarılarak, bu proteinin bakteriler tarafından üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu sebeple, örümcek ipeğinin üretiminde kullanıldığı gibi, balık asalağı liflerini oluşturan protein geninin bakterilere aktarılarak bu liflerin üretiminin de bakterilerin yardımı ile gerçekeştirilmesi hedeflenmektedir. Bu konuda henüz net bir sonuç elde edilememiş olsa da Kanada'daki Guelph Üniversitesi'nde araştırmalar halen devam etmektedir (Kalaycı vd., 2016).

Bakteriye alternatif bir diğer mikrobiyal üretim sistemi de mayadır. İpek lifi yapımında *Pichia pastoris* ve *Saccharomyces cerevisiae* mayalarının kullanımları incelenmiştir. Bu teknik ile yetiştirme ortamına ipeği direkt salgılama avantajı bulunduğundan, daha az saflaştırma adımına ihtiyaç duyulmakta ve daha yüksek protein veriminin yanı sıra, düşük maliyetli fermantasyon da sağlanmaktadır. Ökaryotlarda daha büyük ipek proteinlerinin üretimi mümkündür. Ancak burada da, spidroinlerin boyutu sorun oluşturmaya devam etmektedir. Bu kapsamda, rekombinant maya ve bakteri kullanılarak çok az miktarlarda üretilebilen ipek proteininin kararlı ve sürekli olması sağlanamamaktadır. Bakteri ve mayalardan elde edilen proteini uygun bir çözücüde çözdükten sonra lif çekiminin gerçekeştirilebileceği ifade edilmektedir (Heim vd., 2009; Çerkez, 2007; Li vd., 2020; Hinman vd., 2000).

4.2. Bitkilerden hareketle örümcek ipeği eldesi

4.2. Obtaining spider silk through plants

Bu kapsamda tütün, patates, yonca, farekulağı teresi, pirinç ve alfalfa bitkileri ile örümcek ipeği proteininin eldesi araştırılmıştır. Bu bitkilerin daha büyük proteinler üretme eğilimleri ve bitkinin kök, yaprak gibi kısımlarında belirli genlerin transfer edilmesi, çalışmada yer alan avantajlardan bazılarını oluşturur. Bitki hücreleri hem rekombinant proteinlerin kararlılığına hem de buna yardımcı olan spesifik organeller için rekombinant proteinleri biriktirme kapasitesine sahiptir. Bu avantajların yanı sıra, yöntemin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bitkilerin genetik manipülasyonu bakterilerden daha karmaşıktır ki bu nedenle, ipek proteinlerinin üretiminden sorumlu örümcek genlerinin bitkilere transfer edilmesi ve bitkilerin örümcek ipeği proteinini üretmesi ile ilgili çalışmalara hala devam edilmektedir (Zhang vd., 2019; İkinci, 2010; Whittall vd., 2020). Şekil 7’de genetiği değiştirilmiş bitkilerden proteininin üretilmesi ve bundan elde edilen örümcek ipeği ile ondan dokunan kemer gösterilmiştir.



Şekil 7. Genetiği değiştirilmiş bitkilerden örümcek ipeği proteininin üretilmesi ve bundan elde edilen örümcek ipeği ile ondan dokunan kemer (İkinci, 2010).

Figure 7. Production of spider silk protein from genetically modified plants, and the spider silk obtained from this with the belt woven from it (İkinci, 2010).

Kanada, Montreal'deki Wyoming Üniversitesi Laramie Nexia Biyoteknolojileri Enstitüsü'nde moleküler biyoloji profesörü Randolph V. Lewis, mantarlara ve soya bitkilerine gen ilavesiyle normal ipek üzerinde daha yüksek parlaklık ve mekanik strese sahip yeni bir örümcek türü geliştirmiştir (Singha vd., 2012).

4.3. Böceklerden hareketle örümcek ipeği eldesi

4.3. Obtaining spider silk through insects

İpek lifleri protein yapıda olup, ipek böcekleri (*Bombyx mori*) ve örümcekler tarafından kesiksiz lif formunda üretilebilmektedir. Bu nedenle, örümcek ipeği elde etmek için ipek böceklerinin kullanılması oldukça uygundur. Geleneksel olarak ipekböceğinden elde edilen ipek lifleri, örümceklerden elde edilen ipek liflerini üretmek için araştırma kaynağı olmuştur. Çünkü ipek böcekleri, örümcek ipeği üretimindeki temel sorunlardan biri olan lifin filamentlere çevrilmesi konusunda oldukça iyilerdir. Bunun için solvent ekstrüzyonu, elektroğirme ve mikro-akışkan yöntemleri gibi ipekböceği proteinlerinden lif elde etme tekniklerinin, örümcek ipeği proteinleri için de uygun olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle, her bir yöntemin avantajları ve sınırlamaları, örümcek liflerinin belli uygulamalarda kullanımını veya ticari kullanımlarını belirler (Kluge vd., 2008; Whittall vd., 2020). İlk üretim denemelerinde düşük kaliteli ipek üretilmiş olsa da, gen düzenleme teknolojilerindeki gelişmeler büyük bir ilerlemeyi teşvik etmiştir. Elde edilen lifler, 1,2 GPa gerilme mukavemeti ile doğal örümcek ipekleri kadar güçlüdür (Özdoğan vd., 2021; Gök vd., 2019; Şevkay & Bayburtlu, 2020; Kluge vd., 2008).

4.4. Memelilerden hareketle örümcek ipeği eldesi

4.4. Obtaining spider silk through mammals

Genleri ifade etmede oldukça iyi olan memelilerin hücre dizilimleri de örümcek liflerinin eldesinde kullanılabilir. Bu hücreler, protein salgılayabilmekte ve bu da saflaştırmayı kolaylaştırırken, daha fazla verim de sağlamaktadır. İpek üretimi için birkaç memeli hücre dizilimi geliştirilmiş olsa da spidroin proteini için gerekli gen diziliminin tekrarlayan doğası, bazı sorunlara ve üretim verimliliğinin azalmasına yol açmıştır (Hinman vd., 2000; Whittall vd., 2020).

Bu kapsamda yapılan bir çalışmada transgenik koyunlara ait yünlerin bir bileşeni olarak örümcek ipeği üretme potansiyeli araştırılmıştır. Kültürleşmiş hücrelerden oluşan koyun derisi fibroblastları in vitro olarak kolayca gerçekleştirilmiş ve bu çalışma ile yapay spidroin geni taşıyan transgenik koyun embriyoları başarıyla elde edilmiştir. Bununla birlikte, embriyo nakli gerçekleştirilebilmesine ve hamilelik gözlemlenmesine rağmen, yavrular elde edilemediğinden, henüz gerçek bir ipeksi koyun doğmamıştır (Li vd., 2020).

Kanada'daki bir biyo-teknoloji firması, örümcek ipeği genini keçilere aktararak ipek liflerini bu yolla üretmeye çalışmıştır. Keçiden elde edilen sütteki ipek proteini izole edilerek gerçek örümcek ipeğine benzer bir lif haline getirilmiştir. Ancak, 1 L süttten 2-15 g ipek elde edilmesi bu hususta henüz istenilen aşamaya gelinemediğini göstermiştir (İkinci, 2010; Çerkez, 2007).

Amerika'daki Wyoming Üniversitesi'nde yine aynı konu üzerinde çalışan araştırmacılar, örümcek genini keçilere aktararak, keçi sütünden örümcek ipeğini elde etmeyi başarmışlar ancak, verim istenilen miktardan çok daha düşük olmuştur (Çetin & Denizli, 2016).

Özetlenecek olursa; biyoloji ve mühendislik dallarının iş birliğinde doğal örümcek ipeğinin etkileyici özellikleri ile hem eşleşen hem de daha iyi performans özellikleri gösteren türde rekombinant ipek üretebilen bir dizi sistem geliştirilmiştir. Bu başarıya rağmen, ipeksi bir pürüzsüzlüğün elde edilememesi ve yüksek hacimli üretimin henüz başarılmasından dolayı, bu alanda yapılan çalışmalar ticarileşmemiştir (Heim vd., 2009).

Yapılan bu çalışmalara ek olarak; Delaware Üniversitesi'nde kollajen/örümcek ipeği ve denatüre kollajen gibi doğal polimerlerden üretilen nano-lifler ile biyo-taklit yapıya sahip ağlar üretilmiştir (Arslan, 2007).

Cambridge Üniversitesi'nde Dr. Yuachuo Wu ve ark. da örümcek ipeğinden esinlenerek, hidrojel esaslı polimerik yapılardan çok güçlü ve çok esnek özellikli lifler elde etmişlerdir. Bu lifler, oda sıcaklığında üretilmekte ve yüksek miktarda enerji soğurabilmektedir. Sıvıdan çekilen lifler nano ölçekte, uzun ve ince zincirlerden oluşmaktadır. Bu malzemenin içinde bulunan su ise 30 s içinde buharlaşmakta ve geriye hem güçlü hem de esnek lifler kalmaktadır. Araştırmacıların elde ettiği bu malzemenin bugüne kadar üretilmiş tüm sentetik liflerden daha güçlü olduğu gözlemlenmiş de, örümcek ipekleri kadar güçlü olmadığı belirtilmiştir (Wu vd., 2017).

5. Örümcek ipeği liflerinin kullanım alanları

5. Usage areas of spider silk fibers

Çok eski çağlardan bu yana örümcek liflerinden birçok alanda yararlanılmıştır. Yunanlılar, antibiyotik ve kanı pıhtılaştırıp, yaraları iyileştirme özelliklerine sahip olduğuna inandıkları örümcek ağını, kan akışını durdurmak amacıyla kompres olarak kullanmışlardır (Heim vd., 2009).

Yeni Gine'deki bazı kabilelerde, örümcek ipeğinden oluşan ağlar yağmurdan korunmak için şapka olarak kullanılmıştır. Güney Pasifik Adaları'nda yaşayan bazı yerlilerin de balık avlarken örümcek ağlarını kullandığı görülmüştür. Endonezyalıların da örümcek ipeğinden dokunmuş kumaşları bulunmaktadır. Fransa'da 18. yy'da yaşamış olan Bon de Saint-Hilaire, örümcek ipeğinden kumaş, çorap ve eldiven dokunmasının mümkün olduğunu göstermiş, ancak 1 kg örümcek ipeği elde etmek için 1.3 milyon örümceğin gerekli olması nedeniyle bunun çok da pratik bir uygulama olmadığı anlaşılmıştır (İkinci, 2010; Çetin & Denizli, 2016).

Doğal yollardan elde edilen ve örümcek ağından dokunduğu bilinen en büyük kumaş 2009 yılında Madagaskar'da üretilmiştir. Bu kumaş, 82 kişilik bir ekibin dört yıllık gayreti sonucunda 1 milyon örümcekten toplanmış olan ağlar ile yapılmış ve çok pahalıya mal edilmiştir. Bu örnekten yola çıkarak, bilim insanları örümceklerin genetiği ile oynayarak, doğal yollardan yapay lif üretme çalışmalarına başlamışlardır (Arıcı, 2018; Hinman vd., 2000).

Binlerce yıldır, yara pansumanlarından askeri uygulamalara birçok alanda kullanılmış olan bu liflerin, günümüzde, çevre dostu ve doğal ürünlere olan ilginin de artması ile balistik koruma alanında da umut verici bir potansiyel sunacağı düşünülmekte ve kullanılabilirliği araştırılmaktadır. Balistik amaçlı kullanılan doğal örümcek ipeği lifleri, genellikle Güney Amerika'da bulunan "Kara Dul" örümceğinden elde edilmektedir. Bu lifler, Kevlar lifinden daha mukavemetli olmakla beraber, %270'lik kopma uzaması değeri ile sıra dışı fiziksel

özelliklere sahiptir (Çay vd., 2007; Karakan, 2009; Bozdoğan vd., 2015). Balistik tekstil uygulamalarında, yüksek mukavemetli olmaları önemli bir avantaj olmakla birlikte, bu liflerin yüksek elastikiyetleri, bu alandaki kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Aydın & Günaydın, 2011; Çerkez, 2007; Saravanan, 2006).

Örümcek ipeği, yüksek esneklik ve dayanıklılığa sahip olmasına rağmen, nispeten düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle, hayvansal kökenli lifler arasında, en yüksek ses iletim hızına sahiptir. Bu nedenle *Nephila clavipes* örümceklerinden elde edilen lifler, müzik enstrümanlarının tel yapımında kullanılmışlardır (Thirugnanasambantham vd., 2020).

Bilim insanları, hayvanlar üzerinde yaptıkları çalışmalarda örümcek ipeğinin, vücut içerisine yerleştirilen implantların normalde sebep olduğu reaksiyonlara sebep olmadığını görmüşlerdir. Buna ek olarak, örümcek ipeği lifleri doku uyumlu yapay tendon ve bağların üretiminde, ilaç salım sistemlerinde, hassas ameliyatlara için biyo-bozunur, alerji yapmayan ve iz bırakmayan ameliyat ipliklerinin üretiminde, son derece sağlam dikişlerin yapımında, özel bandajlarda, yara örtülerinde ve biyo-uyumluluğu nedeniyle protezlerde, damar yaralanmalarının tedavisinde ve birçok ileri teknoloji ürün ve tıbbi malzemenin üretiminde kullanılmıştır (Singha vd., 2012; İkinci, 2010; Çerkez, 2007; Gu vd., 2020; Aras & Kazancı, 2019).

Biyo-uyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen örümcek ipeği, implant kabiliyetinin yanı sıra, morfolojik olarak yüksek esnekliğe de sahiptir. Bu lifler, son derece ince dikiş ipliği olarak göz veya sinir cerrahisinde kullanılmıştır. Günümüzde örümcek ipeği liflerinin, hidrojel, tüp, sünger, mikro-kapsül, köpük ve film gibi yeni biyo-malzemelerin kaynağını oluşturabilmeleri oldukça dikkat çekicidir. İpek lifinin içerdiği protein kimyasal işleme modifiye edilebildiğinden, diğer malzemeler ile kombinasyon halinde kullanılabilir (Liu & Zhang, 2014; Xu vd., 2012).

Örümcek ipekleri kolaylıkla elde edilemediği için, ekonomik kullanımları çok yaygın olmasa da tekerlek şeklinde ağ ören örümceklerin (*Araneidae* gibi) ağları seçkin mekanik ve biyo-medikal özellikleri nedeniyle bazı uygulamalar için kullanılmıştır (Öcal vd., 2021; Yang vd., 2020). Alman bilim insanları mikrobiyal büyümeyi engelleyen örümcek liflerinden biyo-malzeme geliştirmiştir. Aynı zamanda, örümcek lifleri biyo-uyumlu olmaları nedeniyle, biyomedikal uygulamalar için ilgi odağı olmuştur (Winkless, 2020; Whittall vd., 2020; Perera vd., 2023).

Düşük sıcaklıklarda esnekliğini koruyabildiği için, farklı sıcaklıklara maruz kalan paraşüt kumaşlarının üretiminde yapay örümcek ipeğinin kullanılmasının ideal olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, çiğne maruz kalan örümcek ağının yüzeyi, yapısındaki liflerin %50 oranında büzülmesi ile küçülmekte ve böylece, ağın hasar görmesini engellemektedir. Bilim insanları, bu mekanizmayı yapay kas oluşturmak için kullanmışlardır. "Süper büzülme" olarak tarif edilen bu özelliği ile örümcek lifleri, tıpkı insan kası gibi, belirli bir oranda şekil değiştirerek hareket edebilme kabiliyetine sahiptir. Bu çalışmanın sonucunda, örümcek ipeklerinin robot ve mikroçip teknolojilerinde kullanımları da söz konusu olabilecektir (İkinci, 2010; Singha vd., 2012).

Özellikle dragline ipeği, 1950'lerde doğal ve sentetik liflerin çoğundan daha iyi performans gösteren mekanik özellikleri nedeniyle malzeme biliminin odak noktası haline gelmiştir. Dragline ipeği, %35 elastikiyetle Kevlar lifi ile ($4 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}$) karşılaştırılabilir bir kopma mukavemetine sahip olup, oldukça güçlü bir lifdir (Hinman vd., 2000). Bazı çalışmalarda, lifleri güçlendirmek için inorganik nano-partiküller ile kompozitleri birleştirmek için doğal örümcek dragline ipekleri kullanılmıştır (Doblhofer vd., 2015; Saravanan, 2006; Heim vd., 2009; Gu vd., 2020).

Askeri alanda, zırh ve paraşütlerde örümcek liflerinin kullanımı, ürünün performans özelliklerini arttırmanın yanı sıra, ağırlığı da büyük ölçüde azaltmaktadır. Bazı örümcek ağı yapıları, aynı zamanda, darbe kuvvetlerini etkili bir şekilde sönmüleyerek ürünün mukavemetini arttırmaktadır (Gu vd., 2020).

Örümcek liflerinden, süper dayanıklı tekstil ürünleri, aşınmaya dayanıklı hafif tekstil ürünleri, esnek ve kurşun geçirmez zırh, çelik yelek, miğfer, paslanmayan paneller ile paraşüt ipi, ağ, emniyet kemeri, biyo-sensör, gemileri bağlamak için hafif halat, filtre membranı, optik ve elektromekanik kablolar ile uçak ve gemi sanayisinde kullanılacak dış yapı malzemelerinin üretilme çalışmaları halen devam etmektedir (Xu vd., 2012; Perera vd., 2023; Singha vd., 2012).

Örümcek ipeğinin yüksek miktarda üretilmesi başarılabilirse; ilaç taşıma sistemlerinden kozmetiğe, biyo-bozunur şişelerden doku iskelesine, su motorlarından yapay deriye kadar çok geniş bir yelpazede kullanım potansiyeli bulunacaktır. Bu yaklaşım, enerji, sürdürülebilirlik, tıp ve nano-biyomedikal teknolojilerde alanlarında yenilikçi malzeme uygulamaları için birçok fırsat sunacaktır (Kiseleva vd., 2020; Singha vd., 2012; Thirugnanasambantham vd., 2020; Liu & Zhang, 2014).

Örümcek ağları sanayide direkt olarak kullanılmadığından, rekombinant örümcek ipeği üretimi ile elde edilen liflerin doku mühendisliği uygulamaları halen araştırılmaktadır. Bu kapsamda, örümcek liflerinin biyo-uyumluluğu nedeniyle; protez, kemik ve kırık doku rejenerasyonu ile kalp kası yenilenmesinde, yara örtüsü üretiminde ve periferik sinir rejenerasyonunda da kullanımları geliştirilmektedir (Salehi vd., 2020; Gu vd., 2020).

Örümcek ipeği lifinin yüksek mukavemeti ve hafifliği ile neme ve soğuğa dayanıklılığı nedeniyle köprü, asansör halatı ve bina inşasında güçlendirme elemanı olarak kullanılması durumunda paslanma da gözlenmeyecektir. Otomotiv endüstrisinde de hafif ve aşınmaya dayanıklı lastik ve araç gövdesi üretiminin gerçekleştirilmesi ile araç ağırlığında önemli bir azalma görülecektir (Gu vd., 2020; Saravanan, 2006).

Doğal ve rekombinant örümcek ipeği malzemeleri, üstün mekanik ve biyo-uyumlu özelliklerinden dolayı kompozit üretimi için uygun malzemeler olup, genel mekanik mukavemeti artırmanın yanı sıra, uygulama yelpazesinin genişletilmesini de sağlar.

6. Sonuçlar

6. Conclusions

Son yıllarda, insanların etkisiyle doğal dengesi gittikçe bozulan dünyamızda, sürdürülebilir ve yenilikçi yaklaşımlar kapsamında doğadan esinlenerek uygulamalar geliştirmek daha da önemli olmuştur. Doğada mevcut olan eşsiz özellikler, insanın her zaman ilgisini çekmiş ve taklit edilmeye değer bulunmuştur (Sevencan & Üreyen, 2020).

Günümüze kadar gelen çalışmalar neticesinde biyo-mimetik bilimi dahilinde birçok çalışma tekstil sektöründe uygulama alanı bulmuştur. Bu çalışma kapsamında incelenen ve özel lifler içerisinde yer alan örümcek lifleri, tekstil sektörünün birçok alanında potansiyel oluşturmaktadır.

Örümcek ipeği, olumsuz koşullara dayanıklılığın yanı sıra, mevcut doğal ve sentetik liflerin birçoğundan daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu nedenle de, örümceklerden ya da örümceklerden esinlenerek gerçekleştirilen biyo-teknolojik yaklaşımlarla örümcek ipeği elde edebilmek için çeşitli yöntemler denenmektedir. Ancak henüz, bu çalışmaların ticari boyuta taşınması için lif elde etme yöntemlerinin önemle araştırılması gereklidir. Bu liflerin, kimyasal olarak sentezlenmesi henüz verimsiz olsa da, biyolojik konakların kullanımı, örümcek ipeğini büyük ölçekte üretmek için daha iyi bir seçenek olarak görülmektedir. Doğal örümcek ipeği lifine yakın özellikler elde edilmesi için üretim aşamasında yapılan kontroller, gelecekteki araştırmalar için hala birçok zorluğun varlığına işaret etmektedir (Saravanan, 2006; Connor vd., 2024).

Örümcek ipeği liflerinin doğada benzerinin bulunmaması ve henüz bilimsel açıdan tam olarak taklit edilememesi ve bir alternatifinin de keşfedilememesi değerini daha da arttırmaktadır. Benzersiz bir mukavemet ve esneklik kombinasyonu, yeni geliştirilecek mühendislik malzemeleri için de bir model oluşturmaktadır. Örümcek lifleri, sentetik liflerden daha üstün mekanik performans ile yüksek mekanik kararlılık, pürüzsüzlük, incelik, biyo-bozunurluk ve biyo-uyumluluk ile yüksek elastikiyet, suda çözünürlük ve süper büzülme gibi özellikleri nedeniyle tekstil sektörünün birçok alanında devrim yaratacağına inanılmakla birlikte, bunlardan da en çok balistik ve medikal tekstillere işlevsellik kazandıracığı düşünülmektedir (Heim vd., 2009; Perera vd., 2023; Gu vd., 2020).

Doğal örümcek ipeğinden üretilen giysiler iyi nefes alabilirliğe ve ter emiciliğe sahip olmanın yanı sıra, aşınma ve yıpranmaya karşı da dayanıklıdır ancak, üretim verimliliğinin düşük olması nedeniyle bu liflerden elde edilen kumaşların giyim tekstili yerine teknik tekstil ürünü olarak kullanılması daha önemli bir hale gelmiştir. Gözenek boyutu ve mikro gözenek sayısı ayarlanabildiği sürece; gelişmiş ısı transfer özelliği, UV direnci, nem geçirgenliği, nefes alabilirlik ve su geçirmezlik gibi özellikler koruyucu giysilerin ihtiyacını karşılayacak şekilde değiştirilebilir (Gu vd., 2020).

Bütün bu muhteşem özellikleri aktif olarak hayata geçirebilmek ve bunlardan faydalanabilmek için örümcek ve örümcekten esinlenerek yapılan yapay lif eldesi çalışmalarına daha da önem verilmeli ve bunların üretimini hızlandırılacak çalışmalar yapılmalıdır. İnsanlığın ileri teknoloji seviyesine ulaştığı günümüzde dahi, üretimi hala tam olarak çözülememiş olan bu özel lifin ticarileştirilmesi, tekstil endüstrisi için umut vadetmekte ve büyük önem taşımaktadır.

Yazar katkısı

Author contribution

Bu çalışmada İrem PALABIYIK ve Esen ÖZDOĞAN literatür araştırması, derleme ve yazım aşamalarına eşit derece katkıda bulunmuştur.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu çalışmada, “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

- Aras, O., & Kazancı, M. (2019). Kullanılan farklı çözücülerin ipek fibroin-PVA kompozit süngerlerin yapısına olan etkisi. *Tekstil ve Mühendis Dergisi*, 26(115), 224-232. <https://doi.org/10.7216/1300759920192611502>
- Arıcı, A. (2018). *Elektrospın metodu ile hazırlanan polimer/MWCNT nanofiberlerin özelliklerine MWCNT çapının ve uzunluğunun etkisinin araştırılması* [Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Arslan, Y. E. (2007). *Elektrodöndürme tekniğiyle oluşturulan polimer nano-liflerin memeli hücresi etkileşimlerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]
- Atav, R., & Karaboğa İkinci, S. (2017). Proteazlarla enzimatik modifikasyon yoluyla ipek liflerinin boyanabilirliğinin geliştirilmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 138-146. <https://doi.org/10.5578/fmbd.54077>
- Aydın, A., & Günaydın Karakan., G. (2012). Elektromanyetik kalkanlama amaçlı koruyucu tekstiller. *Akdeniz Sanat*, 4(7), 85-88.
- Begiç, H. N. (2020). Entomolojiden moda ve tekstile bir değerlendirme. *Pamukkale Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, (39), 131,149.
- Beşoğlu-Sırrı çözülemeyen biyopolimer örümcek ipeği. (2019, 30 Ağustos). <https://www.besoglu.com/sirri-cozulemeyen-biyopolimer-orumcek-ipegi/>.
- Biørnstad, L. (2014, August 13). How spiders make their silk. *ScienceNordic*. <https://sciencenordic.com/forskningno-molecular-biology-spiders/how-spiders-make-their-silk/1405645>.
- Bozdoğan, F., Üngün, S., Temel, E., & Süpüren Mengüç, G. (2015). Balistik koruma amaçlı kullanılan tekstil materyalleri, özellikleri ve balistik performans testleri. *Tekstil ve Mühendis Dergisi*, 22(98), 84-103. <https://doi.org/10.7216/130075992015229808>.
- Çavuşoğlu, K., Bayram, A., Maraş, M., & Kırındı, T. (2006). Steatoda paykulliana (Araneae, Theridiidae) (Walckenaer, 1806)'nın zehir aygıtının morfolojisi hakkında. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 25-29.

- Çavuşoğlu, K., & Yalçın, E. (2007). *Eresus Cinnabarinus* (Olivier, 1789) (Araneae, Eresidae) örümceğinin zehir aygıtı üzerine morfolojik bir çalışma. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 2(2), 126-135.
- Çay, A., Süpüren, G., Kanat, Z. E., Gülümser, T., & Tarakçioğlu, I. (2007). Balistik lifler (Bölüm 1). *Tekstil ve Mühendis Dergisi*, 17(4), 232-236.
- Çerkez, İ. (2007). *Kolloidal silika dispersyonunun polietilen kumaşların balistik performansına etkisi* [Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Connor A., Zha R. H., Kofas M., (2024) Production and secretion of recombinant spider silk in *Bacillus megaterium*. *Microbial Cell Factories* 23:35. <https://doi.org/10.1186/s12934-024-02304-5>
- Değerli, N. (2019). Moda endüstrisinin giyilebilir teknoloji tasarımları, *Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Dergisi*. 4(1), 50-65. <https://doi.org/10.21733/ibad.500289>
- Demir, Z. (2017). *Aculepeira Ceropegia* (Walckenaer, 1802) (Araneae: Araneidae) türünde kitin ve kitosan izolasyonu ve fizikokimyasal karakterizasyonu. [Yüksek Lisans Tezi, Niğe Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Ersanlı, C. C. (2016). Fizik eğitiminde biyomimikri verileri kullanımının yeri ve önemi. *5th International Vocational Schools Symposium*, 588, Prizren.
- Garb, J. E., Haney, R. A., Schwager, E. E., Gregorić, M., Kuntner, M., Agnarsson, I., & Blackledge, T. A. (2019). The transcriptome of Darwin's bark spider silk glands predicts proteins contributing to dragline silk toughness. *Communications Biology*, 2(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s42003-019-0496-1>.
- Gök, Z., Yiğitoğlu, M., & Vargel, İ. (2019). İpek serisin ve potansiyel uygulama alanları, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 450-459. <https://doi.org/10.31590/ejosat.517226>.
- Gu, Y., Yu, L., Mou, J., Wu, D., Zhou, P., & Xu, M., (2020). Mechanical properties and application analysis of spider silk bionic material, *e-Polymers*, 20(1), 443-457. <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0049>.
- Gürarlan, A. (2012). Tekstildilerden Türk Diline Armağanlar, *Türk Dili Dergisi*, 103(728), 81-89.
- Heidebrecht, A., Eisoldt, L., Diehl, J., Schmidt, A., Geffers, M., Lang, G., & Scheibel, T. (2015). Biomimetic fibers made of recombinant spidroins with the same toughness as natural spider silk, *Advanced Materials*, 27(13), 2189-2194. <https://doi.org/10.1002/adma.201404234>.
- Heim, M., Keerl, D., & Scheibel, T. (2009). Spider silk: from soluble protein to extraordinary fiber. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(20), 3584-3596. <https://doi.org/10.1002/anie.200803341>.
- Hinman, M. B., Jones, J. A., & Lewis, R. V. (2000). Synthetic spider silk: a modular fiber. *Trends in Biotechnology*, 18(9), 374-379. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(00\)01481-5](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(00)01481-5).
- Hsia, Y., Gnesa, E., Jeffery, F., Tang, S., & Vierra, C. (2011). Spider silk composites and applications. J. Cuppoletti (ed.), *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, 2, 303-324. <https://www.intechopen.com/chapters/16711>
- Hsia, Y., Gnesa, E., Pacheco, R., Kohler, K., Jeffery, F., & Vierra, C. (2012). Synthetic spider silk production on a laboratory scale. *Journal of Visualized Experiments*, (65):4191. <https://doi.org/10.3791/4191>.
- Iqbal, S. (2023, Ekim 25). Genetiği Değiştirilmiş İpekböcekleri Saf Örümcek İpeği Üretebiliyor! *Evrım Ağacı*. <https://evrimagaci.org/genetiği-değistirilmis-ipekbocekleri-saf-orumcek-ipegi-uretebiliyor-15900>.
- İkinci, Ö. (2010). Plastikten esnek, çelikten dayanıklı, sırrı çözülemeyen biyopolimer, örümcek ipeği. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 507, 26-33.
- Kalaycı, E., Avınç, O., & Yavaş, A. (2016). Yarının yüksek performanslı liflerine doğal bir yaklaşım: balık asalağı salgısı lifleri. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 27(4), 135-142. <https://doi.org/10.7240/mufbed.94326>.
- Karakan, G. (2009). Teknik tekstillerin koruyucu yapılar da kullanımı. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(1), 65-70.

- Lewis, R. (1996). Unraveling the weave of spider silk. *Bioscience*, 46(9):636-638. <https://doi.org/10.2307/1312891>.
- Li, H., Chen, S., Piao, S., An, T., & Wang, C. (2021). Production of artificial synthetic spider gene 4S-transgenic cloned sheep embryos using somatic cell nuclear transfer. *Animal Biotechnology*, 32(5), 616-626. <https://doi.org/10.1080/10495398.2020.1737098>
- Liu, X., & Zhang, K. Q. (2014). Silk fiber-molecular formation mechanism, structure-property relationship and advanced applications. C. Lesieur (Ed.), *Oligomerization of Chemical and Biological Compounds*, 3, 69-102. IntechOpen. <https://dx.doi.org/10.5772/57611>.
- Mi, J., Zhou, Y., Ma, S., Zhou, X., Xu, S., Yang, Y., Sun, Y., Xia, Q., Zhu, H., Wang, H., Tian, L., & Meng, Q. (2023). High-strength and ultra-tough whole spider silk fibers spun from transgenic silkworms. *Matter*, 6(10), 3661-3683. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.08.013>.
- Öcal, İ. Ç., Kayhan, N. Y., & Aktaş, Ü. H. (2021). Argiope bruennichi (Scopoli, 1772) örümceğinin ağ yapısı ve örü aygıtının morfolojisi. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 9(3), 577-583. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v9i3.577-583.4073>.
- Özdoğan, A., Çalışkan Koca, U., Durbilmez, G. D., & Küçük, ř. (2021). İpek proteinin sağlık alanında kullanımı. *Acta Biologica Turcica*, 34(2),105-113.
- Porter, D., Guan, J., & Vollrath, F. (2013). Spider silk: super material or thin fibre? *Advanced Materials*, 9(25), 1275-1279. <https://doi.org/10.1002/adma.201204158>
- Popular Science Türkiye-Ağ Kıyafeti: Biyotek Örümcek Ağından Yapılan Yeni Palto. (2015, 1 Kasım). <https://popsci.com.tr/ag-kiyafeti-biyotek-orumcek-agindan-yapilan-yeni-palto/>.
- Rat, C., Heiby, J. C., Bunz, J. P., & Neuweiler, H. (2018). Two-step self-assembly of a spider silk molecular clamp. *Nature Communications*, 9(1), 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07227-5>.
- Salehi, S., Koeck, K., & Scheibel, T. (2020) Spider silk for tissue engineering applications. *Molecules*, 25(3), 1-20. <https://doi.org/10.3390/molecules25030737>.
- Saravanan, D. (2006). Spider silk-structure, properties and spinning. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 5(1), 1-20.
- Sevencan, H., & Üreyen, M.E. (2020). Tekstil ve giysi tasarımında biyomimetik uygulamaları. *Uluslararası Disiplinlerarası ve Kültürlerarası Sanat*, 5(10), 101-118.
- Singha, K., Maity, S., & Singha, M. (2012). Spinning and applications of spider, *Frontiers in Science*, 2(5): 92-100. <https://doi.org/10.5923/j.fs.20120205.02>
- Sponner, A., Schlott, B., Vollrath, F., Unger, E., Grosse, F., & Weisshart, K. (2005). Characterization of the protein components of Nephila clavipes dragline silk, *Biochemistry*, 44(12),4727-4736. <https://doi.org/10.1021/bi047671k>.
- Su, Y., Shi, S., Wang, C., Wang, Z., Li, P., Zhang, S., Fei B., Yang Z., Hu J., (2024) Spider silk-inspired tough materials: Multi-pathway synthesis, advanced processing, and functional applications. *Nano Today*, V. 55, 102188 <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2024.102188>
- şevkay, I., & Bayburtlu, İ. (2020). Sürdürülebilirlik bağlamında inovatif yaklaşımlar ve modüler giyim tasarımı, *Yıldız Journal of Art And Design*, 7(2), 150-176. <https://doi.org/10.47481/yjad.772513>.
- Thirugnanasambantham, K. G., Vaasan, R. K., Kishore, S., Anirudh, S., Bala Kumaran, K., & Kumar, P. M. (2020). Spider silk fiber: A brief review on molecular structure, properties and applications of spider silk, *Proceedings of International Conference on Recent Trends in Mechanical and Materials Engineering: Icrimme 2019*, AIP Publishing LLC: In AIP Conference Proceedings, (V. 2283, 020050), 1-10. India. <https://doi.org/10.1063/5.0024918>.
- Vollrath, F. (1999). Biology of spider silk. *International Journal of Biological Macromolecules*, 24(2-3), 81-88. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00076-2](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00076-2).

- Wagh, M. (2021, October 27). Bacteria make ‘spider silk’ that’s stronger than steel. *Science News Explores*. <https://www.snexplores.org/article/innovation-bacteria-spider-silk-stronger-steel-chemistry-engineering>.
- Watanabe, Y., & Arakawa, K. (2023). Molecular mechanisms of the high performance of spider silks revealed through multi-omics analysis. *Biophysics and Physicobiology*, 20(1), e200014. 1-11. <https://doi.org/10.2142/biophysico.bppb-v20.0014>.
- Whittall, D. R., Baker, K. V., Breitling, R., & Takano, E. (2020). Host systems for the production of recombinant spider silk. *Trends in Biotechnology*, 39(6), 560-573. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2020.09.007>.
- Winkless, L. (2020). Spider silk: The future of antimicrobial materials, *Materials Today*, 41:1. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.026>
- Wu, Y., Shah, D. U., Liu, C., Yu, Z., Liu, J., Ren, X., Rowland, M. J., Abell, C., Ramage, M. H., & Scherman, O. A. (2017). Bioinspired supramolecular fibers drawn from a multiphase self-assembled hydrogel, *Proceedings of The National Academy of Sciences*, 114(31): 8163-8168. <https://doi.org/10.1073/pnas.1705380114>.
- Xu, G., Toh, G. W., Du, N., & Liu, X. Y. (2012). Spider silk: the toughest natural polymer, *In Natural Polymers*, 275-304. <https://doi.org/10.1039/BK9781849734028-00275>.
- Yang, Y., Greco, G., Maniglio, D., Mazzolai, B., Migliaresi, C., Pugno, N., & Motta, A. (2020). Spider (*Linothele megatheloides*) and silkworm (*Bombyx mori*) silks: Comparative physical and biological evaluation, *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110197. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110197>.
- Zhang, X., Xia, L., Day, B. A., Harris, T. I., Oliveira, P., Knittel, C., Licon, A. L., Gong, C., Dion, G., Lewis, R. V., & Jones, J. A. (2019). CRISPR/Cas9 initiated transgenic silkworms as a natural spinner of spider silk, *Biomacromolecules*, 20(6): 2252-2264. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00193>.

Tekrarlı yüklerin kayaçların deformasyon özelliklerine etkisi

The effect of the cyclic loading on deformation properties of the rocks

Melek Hanım BEŞER*¹ , Kerim AYDINER¹ 

¹ Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon

• Geliş tarihi / Received: 28.05.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 16.09.2024

Öz

Kayaçlar, doğal afetler ve delme patlatma gibi dışsal etmenlerden kaynaklı tekrarlı yüklere maruz kalmaktadır. Bu tekrarlı yüklerin kayaç deformasyon özelliklerine farklı etkileri olabilmektedir. Tekrarlı yüklerin kayaçların deformasyon özelliklerine etkilerini belirlemek; köprüler, yollar, binalar, yer altı depoları gibi mühendislik yapılarının uzun vadeli stabilitesi ve güvenliği için kritik öneme sahiptir. Bu çalışma tekrarlı yüklemenin kayaçların deformasyon özelliklerine etkilerini ve tekrarlı yükleme koşullarında kaya yorulma mekanizmasını açıklamayı amaçlamaktadır. Çalışma üç tema üzerinde oluşturulmuştur. İlk aşamada tekrarlı yüklemenin tanımı, tekrarlı yükleme nedenli yorulma mekanizması, kaya yapıları/kütleleri için tekrarlı yükleme kaynakları ve tekrarlı yükleme ve yorulmanın kaya kütlelerinin deformasyonu açısından önemi açıklanmıştır. İkinci aşamada farklı yükleme parametreleri ve farklı mekanik özelliklerin yorulma ile ilişkisi tartışılmıştır. Son aşamada ise literatürde yer alan konu ile ilgili çalışmaların sonuçları/bulguları özetlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Deformasyon, Frekans, Tekrarlı yükleme

Abstract

Rocks are subjected to cyclic loads due to natural disasters and external factors such as drilling and blasting. Determining the effects of cyclic loading on the deformation properties of rocks is critical for the long-term stability and safety of engineering structures such as bridges, roads, buildings and underground storage. This study aims to describe the effects of cyclic loading on the deformation properties of rocks and the mechanism of rock fatigue under cyclic loading conditions. The study is organized on three stages. In the first stage, the definition of cyclic loading, the mechanism of fatigue due to cyclic loading, the sources of cyclic loading for rock structures/masses and the importance of cyclic loading and fatigue for the deformation of rock masses are explained. In the second stage, the relationship between different loading parameters and different mechanical properties and fatigue is discussed. In the last stage, the results/findings of the relevant studies in the literature are summarized.

Keywords: Deformation, Frequency, Cyclic loading

*Melek Hanım BEŞER; mhates@ktu.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Yeraltında ve yer üstündeki yapılar delme, patlatma, mekanik kazılar, deprem vb. sebeplerden statik, dinamik ve tekrarlı yüklere maruz kalır. (Şekil 1). Statik yüklem, kayanın belli bir zaman aralığında büyüklüğü değişmeyen yüke maruz kalma durumu olarak tanımlanır. Statik yük, kaya biriminin ya da yapının üzerinde yer alan kaya kütlelerinin ağırlığı olarak da ifade edilebilir. Dinamik yükler; deprem, patlama, iş makinelerinin (kamyon, ekskavatör vb.) hareketleri ya da delici makinelerin delik delmesi sırasında meydana gelirler. Belli bir zaman aralığında tekrar eden ve şiddet ve yayılma karakteristikleri zaman ve mesafeye bağlı değişen yüklerdir. Tekrarlı yük ise belirli bir frekans ve genlikte tekrar eden yüklerdir. Bu yüklere maruz kalan kayalar bazen statik dayanımlarından daha yüksek yüklerde yenilmeye uğrarken bazen de dayanımlarından daha düşük yüklerde yenilirler. Tekrarlı yüklere maruz kalan kayaların statik dayanımlarından daha düşük yüklerde yenilme durumu literatürde yorulma olarak tanımlanmaktadır (Burdine, 1963; Singh, 1989).



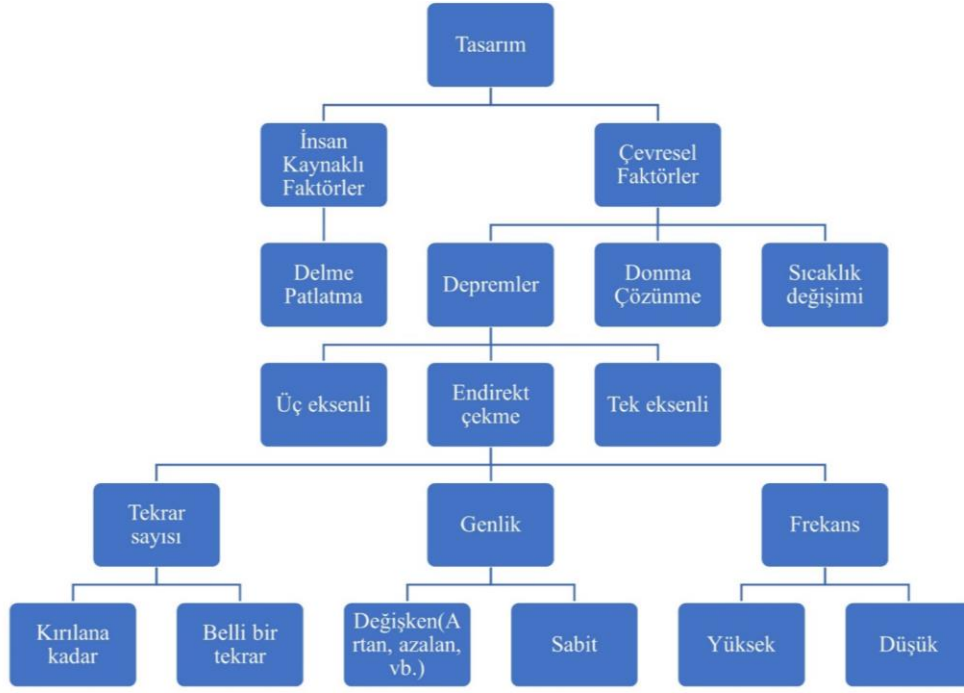
Şekil 1. Yorulmaya neden olan faktörler

Figure 1. Factors causing the cyclic loading

Kaya yorulması konusundaki ilk çalışmalar 1950'li yıllarda gerçekleştirilmiştir. İlk çalışmalarda çoğunlukla kayaların mekanik özelliklerine tekrarlı yüklemenin etkisi araştırılmıştır (Attewel & Farmer, 1973). Tekrarlı yüke neden olan faktörler ve uygulanabilecek deney akım şeması Şekil 2'de verilmiştir. Kayalarda yorulmaya neden olan faktörlerle ilgili farklı çalışmalar literatürde mevcuttur. Çevresel sebeplerden (delme, patlatma ve deprem vb. gibi) dolayı kaya yapılarının nasıl etkilendiği belirlenmeye çalışılmıştır (Haimson 1978; Hashash vd., 2001; Oraee-Mirzamani vd., 2011). Doğal olaylardan dolayı meydana gelen termal yorulma (Kim vd., 2014; Zhou vd., 2015; Zhu vd., 2020), donma çözünme (Li vd., 2003) gibi faktörlerin de etkisini belirlemek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Petrol ve doğal gaz depoları, süper iletken manyetik enerji depoları ve yeraltı CO2 depoları gibi jeo-rezervuarlar da tekrarlı yüklemelere maruz kalır. Bu nedenle gazların depolanma işlemlerinde de basınçtan dolayı kayaların yorulma durumu araştırılmıştır (Fan vd., 2016). Son yıllarda yorulmanın kazılabilirlik üzerine etkisi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Dehkoda & Detournay, 2017; Ghamgosar vd., 2017). Güçlü patlama yatkınlığı olan kömürler üzerinde de tekrarlı yüklemenin etkisi araştırılmıştır (Zhang vd., 2020).

Tünel ve köprü gibi uzun ömürlü yapıların tekrarlı yükler altındaki deformasyon davranışı, içinde buldukları kaya kütlelerinin yorulma davranışı ile yakından ilişkilidir. Kaya yapıların tasarlanması sürecinde yorulma kaynaklı yenilmelerin göz önünde bulundurulması ve yorulma mekanizmasının ve buna etki eden faktörlerin anlaşılması gerekir (Xiao vd., 2010).

Bu çalışmanın amacı tekrarlı yüklemenin neden olduğu yorulma kayalar üzerindeki etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarını genel olarak değerlendirmek ve bu konuda bir genel bakış sağlamaktır. Bu amaçla literatürdeki çalışmaların sonuçları değerlendirilmiş ve çalışmalardan elde edilen önemli sonuçlar derlenmiştir. Böylece bu konudaki eksiklikler ve boşluklar ortaya konulmaya çalışılmıştır.

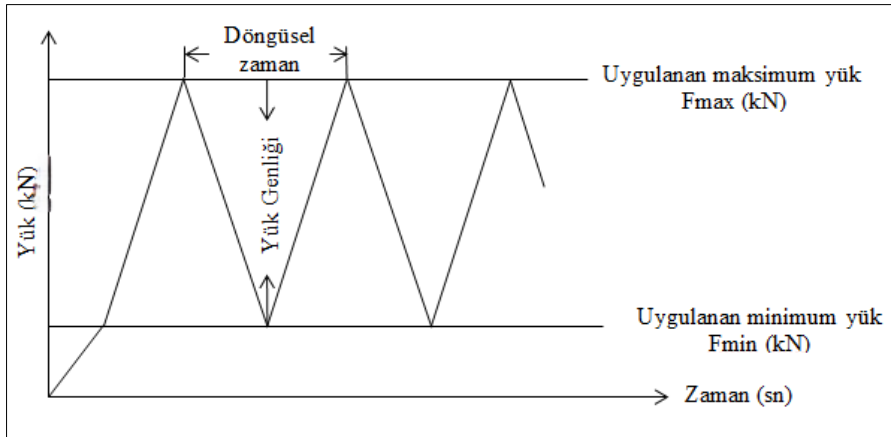


Şekil 2. Deneysel akım şeması
Figure 2. Experimental flow chart

2. Tekrarlı yükleme

2. Cyclic loading

Tekrarlı yükleme maksimum yük (F_{max}) ile minimum yük (F_{min}) arasında belirli bir tekrar sayısında (N) ve belirli bir frekansta kaya üzerine etkileyen yük tekrarları olarak tanımlanır (Singh, 1989) (Şekil 3). Tekrar sayısı, frekans ve yükleme genliği tekrarlı yükleme durumunu belirleyen ana parametrelerdir. Birçok çalışmada tekrarlı yükleme durumunda bu faktörlerin kayalar üzerine etkisi araştırılmıştır (Arora vd., 2019; Peng vd., 2020). Yapılan çalışmalarda frekans, tekrar sayısı ve yükleme genliğinin değişimi ile kayacın yorulma dayanımı ve deformasyon özellikleri üzerine etkileri araştırılmış ve ayrı başlıklar altında irdelenmiştir.



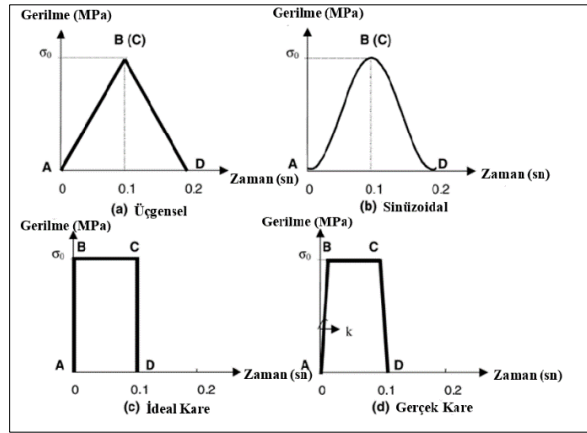
Şekil 3. Tekrarlı yükleme
Figure 3. Cyclic loading

2.1. Yük etkisi

2.1. Load effect

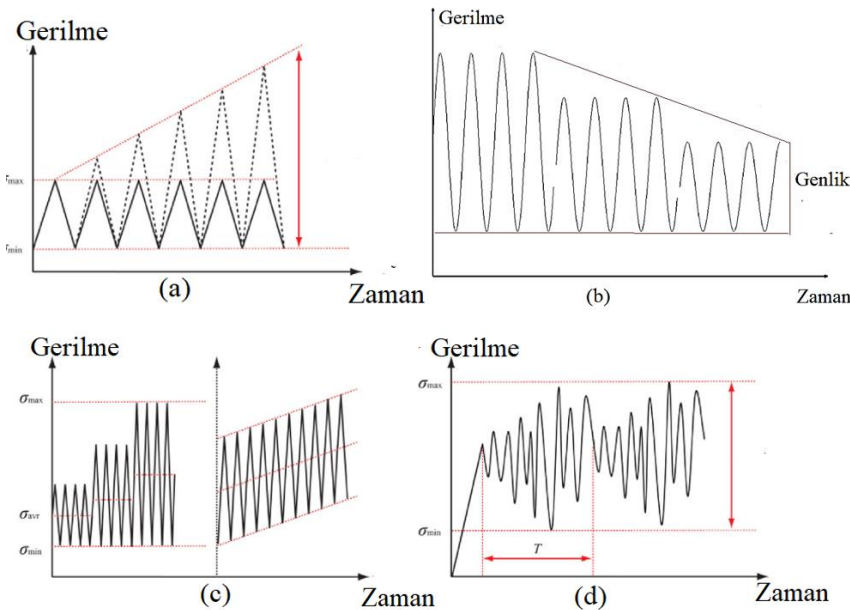
Tekrarlı yüklemede yük belirli bir minimum yük ile belirli maksimum yük arasında yükleme-boşalma şeklinde uygulanır. Yük değişimi sadece maksimum yükün değişimi ile uygulanabilirken, minimum ve maksimum yük arasındaki farkın (genliği) değişimi olarak da uygulanır (Ray vd., 1999; Song vd., 2021).

Yükün kayacın mekanik davranışlarında belirleyici bir etkisi bulunmaktadır. Kayacın dayanımına yakın bir maksimum yük uygulandığında kayaçlar yenilir (Eberhardt vd., 1999; Yang vd., 2015; Yang vd., 2017). Artan yük ile kayadaki hasar miktarında artış gözlenmiştir. Kaya içerisindeki çatlaklar daha hızlı bir şekilde birleşerek daha büyük bir çatlığa yol açtığı ve böylelikle kayacın daha erken yenildiği görülmüştür (Bagde & Petros, 2009). Bazı çalışmalarda yükleme/boşaltma döngülerinde kayaçlar daha erken yenilirken bazı çalışmalarda (Yang vd., 2015) dayanım artmıştır. Bu yüklerin etkileri kayacın türüne, uygulanan yükün büyüklüğüne ve tekrar sayısına bağlı olarak değişmektedir. Tekrarlı yüklemeyi dalga şekli ve yükleme türü etkiler. Dalga şekli sinüzoidal, üçgen ve kare şeklindedir (Şekil 4). (Gong & Smith, 2003) yaptıkları deneylerde kare dalga formunda hasar birikiminin daha hızlı gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Kare dalga sırasında yük çok hızlı bir şekilde artmakta, daha sonra uzun bir süre sabit kalmakta ve ardından hızla azalmaktadır. Bu şekilde ilerleyen yükleme modelinin etkileri de daha yıkıcı olmaktadır (Gong & Smith, 2003). Üçgen dalga boyunda ise yükün hafifçe arttığını ve sonra aynı şekilde azaldığını, dolayısıyla daha az hasar oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Sinüzoidal dalga boyunda ise yükleme oranı daha yüksek olduğu için yıkıcı etkiler daha fazla olmaktadır. Zhenyu & Haihong (1990) sinüzoidal dalga boyunun üçgen dalga boyuna göre daha büyük deformasyona neden olduğunu belirtmiştir.



Şekil 4. Dalga boyu çeşitleri
Figure 4. Types of waveform

Yükleme türü sabit genlik, artan genlik, azalan genlik ve kademeli artan genlik olmak üzere dört farklı genlikte uygulanabilmektedir (Şekil 5). Gong & Smith (2003), düşük yükten yükseğe doğru olan tekrarlı yükleme, yüksek orandan düşüğe doğru olan yükleme şekline göre daha az hasar verici olduğunu belirlemiştir. Zhou vd. (2015) tekrarlı yükleme deneylerini çok aşamalı genlik (multi-level amplitude) şeklinde gerçekleştirmiştir. Fan vd. (2017) yükleme-boşaltma tekrarlarını belirli zaman aralıkları ekleyerek deneylerini gerçekleştirmiştir.



Şekil 5. a) Sabit ve kademeli olarak artan genlikli dalga şekilleri b) Azalan genlik (Xiao vd., 2009) c) Çok seviyeli tekrarlı genlikli ve artan ortalama genlikli ve sabit genlikli dalga şekli d) Rastgele tekrarlı yükleme (Liu & Dai, 2021)

Figure 5. a) Constant and gradually increasing amplitude b) Decreasing amplitude (Xiao et al., 2009) c) Multi-level cyclic amplitude d) Random cyclic loading (Liu & Dai, 2021)

2.2. Frekans

2.2. Frequency

Frekans birim zaman başına meydana gelen tekrar sayısı olarak ifade edilir. Frekans genellikle Hertz (Hz) birimiyle ifade edilir ve 1 Hz, saniyede bir tekrar sayısı olarak tanımlanır. Kayaların yorulması üzerine yapılan çalışmalarda genellikle 1 Hz. frekans değeri kullanılmıştır. Bunun temel nedeni deprem ve diğer etkilerin yaklaşık olarak 1 Hz. civarında meydana gelmesidir (Haimson, 1978; Jobli vd., 2017). Frekans aralığı genellikle kullanılan cihaza bağlı olarak da belirlenir. Yapılan çalışmalarda çok düşük (0.05 Hz) frekanslarda veya çok yüksek (50- 60 Hz) frekanslarda analizler gerçekleştirilmiştir. Düşük frekanslar, yükün kaya üzerinde çok uzun süre kalmasına neden olurken aynı zamanda kaya içerisinde var olan çatlakların ilerlemesine ve birleşmesine imkân sağlayabilmektedir. Bu nedenle daha düşük frekanslarda kayalar daha erken yenilir (Geranmayeh vd., 2020; Momeni vd., 2015; Peng vd., 2020). Yüksek frekanslarda ise tam tersi bir etki görüldüğü belirtilmiştir. Kaya içerisindeki çatlaklar ilerlemeye zaman bulmadan kapandıkları için kayalarda sertleşme (strain hardening) gerçekleşebilir (Ishizuka vd., 1990). Bundan dolayı frekansın etkisinin belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir.

2.3. Tekrar sayısı

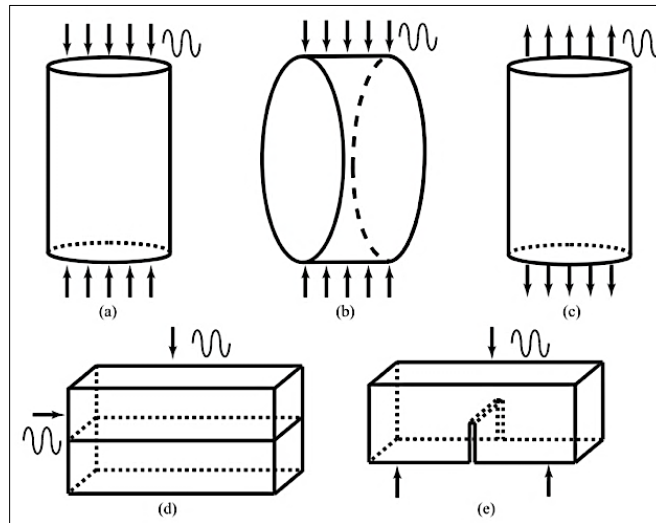
2.3. Number of cycles

Yorulma ömrü yenilmeye kadar olan döngü sayısını tanımlar ve malzemeden malzemeye değişir. Tekrarlı yükleme deneylerinde tekrar sayısı kayalar yenilene kadar yapılabilirken belirli bir tekrara kadar da uygulanabilir. Yenilene kadar uygulanan tekrar sayıları kayacın yorulma ömrü olarak tanımlanır (Singh, 1989). Genelde tekrar sayısı belli bir tekrara kadar olduğunda etkisi ihmal edilecek kadar az olabilirken belirli bir değerden sonra yükün kaya üzerindeki süresi arttığı için kayacın daha erken yenilmesine sebep olabilir. Örneğin, Ray vd. (1999) 100 ila 600 döngü sayısı üzerinde çalışmıştır. Bu çalışmada, 100 ila 300 döngü arasında kayanın dayanımında hızlı bir düşüş, 300 ila 500 döngü arasında biraz daha yavaş bir düşüş ve 500 ila 600 döngü arasında çok daha yavaş bir düşüş gözlemlenmiştir.

3. Tekrarlı yükleme deneyleri

3. Experiments of cyclic loading

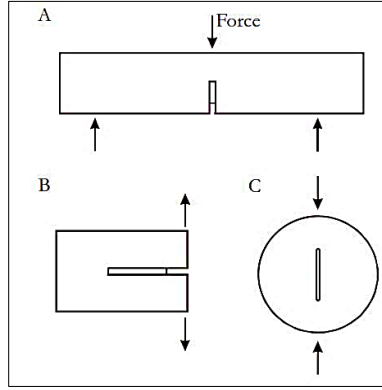
Tekrarlı yükleme deneyleri kayaların farklı mekanik özellikleri (tek eksenli basınç dayanımı, dolaylı çekme dayanımı, kırılma tokluğu vb.) için uygulanmaktadır. (Şekil 6). Yapılan çalışmaların çoğunda tek eksenli basınç dayanımı üzerine odaklanılmıştır (Fuenkajorn & Phueakpum, 2010; Rajaram, 1981; Royer-Carfagni & Salvatore; 2000, Xiao vd., 2010). Laboratuvar ölçekli yapılan deneylerle yeraltı madenlerinin tasarımlarında, topluklarda tekrarlı yüklemenin etkisi (Jiang vd., 2016; Liang vd., 2012) araştırılmıştır.



Şekil 6. Tekrarlı yükleme deneylerinin türleri a) Tek eksenli basınç testi, b) Dolaylı çekme testi, c) Doğrudan çekme testi d) Kesme testi e) Kırılma tokluğu testi

Figure 6. Types of cyclic loading test a) Compressive strength test d) Indirect tensile test c) Direct tensile test D) Shear test e) Fracture test

Farklı yanal basınçlar altında üç eksenli sıkışma dayanımı için yapılan deneysel çalışmalar da mevcuttur (Gatelier vd., 2002; Liu & He, 2012; Wang vd., 2013; Yang vd., 2017). Birçok ülkenin kalkınmasında katkısı olan petrol vb. yakıtların depolanması için yapılan kaya yapılarında da yorulma davranışının incelenmesi önem arz etmektedir (Wang vd., 2015). Bu çalışmalara ek olarak patlatma faaliyetlerinden dolayı kayalarda çekme durumunda da yorulma davranışının etkisi incelenmiştir (Erarslan & Williams, 2012a). Kayaların içerisinde önceden var olan çatlakların da tekrarlı yükleme durumunu etkileyip etkilemediğini belirlemek amacıyla kayaların kırılma tokluğu için de deneyler gerçekleştirilmiştir (Erarslan & Williams, 2012b; Tang vd., 2020). Kırılma tokluğu belirlenirken farklı metotlar kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan metotlar Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. A) Çentik eğilme, B) Short rod, C) Çatlak çentikli brazilian testi

Figure 7. A) Chevron bend, B) Short rod, C) Cracked chevron notched brazilian disc method

4. Kayalarda yorulma

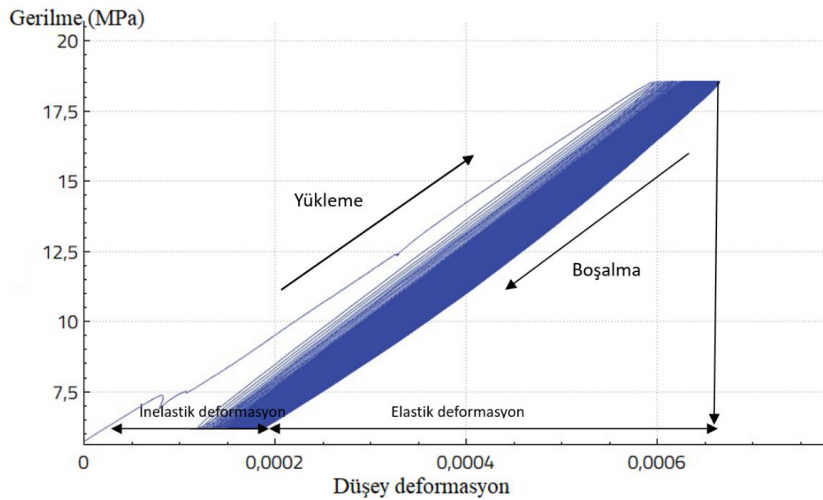
4. Rock fatigue

Tekrarlı yükleme çalışmalarında kayaların deformasyon özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemek yüklerin etkisini analiz edebilmek için büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle kayaların mekanik ve deformasyon özelliklerine etkisini değerlendirmek gerekir. Yapılan çalışmalardaki değerlendirmeler aşağıda derlenmiştir.

4.1. Yorulma dayanımı ve deformasyon

4.1. Fatigue strength and deformation

Tekrarlı yüklemenin etkilerini değerlendirmek için genellikle kayanın yorulma dayanımı ve zamana bağlı gerilme-gerinim grafikleri analiz edilir. Tekrarlı yükleme ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda tekrarlı yük altında sağlam kayaların gerilim-gerinim eğrilerinin histerezis şeklinde olduğu belirtilmiştir (Beşer, 2024) (Şekil 8).

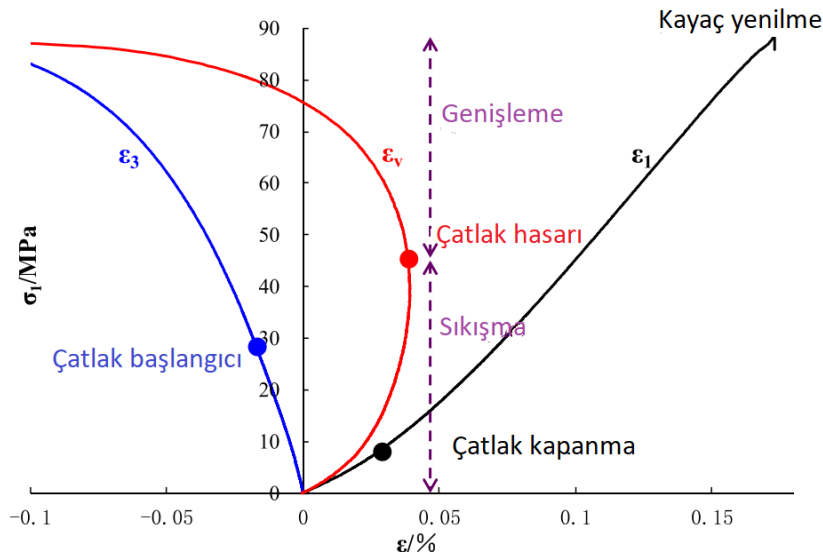


Şekil 8. Gerilme-deformasyon histerezis (Beşer, 2024)

Figure 8. Stress-deformation hysteresis (Beşer, 2024)

Yük arttıkça oluşan deformasyon sırasında kayalarda önce sıkışma meydana gelir ve eksenel deformasyon azalır, ardından yanal deformasyon artar ve belli bir noktadan sonra kaya yenilir. Bu süreçte kayanın deformasyonu ilk iterasyonlarda azalma eğilimindedir. Daha sonra deformasyon sabit kalır ve belirli bir döngüden sonra deformasyon artar. Bu noktada kayada makro çatlaklar meydana gelir.

Marthin & Chandler (1994) gerilme-deformasyon eğrilerinin çatlak kapanması, çatlak başlangıcı, kontrolsüz çatlak büyümesi ve kaya yenilmesi olarak dört aşamada gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Şekil 9). Öncelikle yükleme işlemi ile kaya içerisinde önceden var olan boşluklar kapanmaya başlar ardından yeni çatlaklar oluşmaya başlar ve yük artınca belirli bir noktadan sonra çatlak kontrolsüz bir şekilde ilerler ve kaya yenilmeye uğrar. Bu süreçte kayalar elastik ve plastik davranışlar sergiler. Plastik süreçte kaya içerisinde biriken enerji geriye dönülmez hale geldiği için kayada hasar oluşumuna neden olur. Yapılan çalışmalarda frekansın kaya dayanımını olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir (Arora vd., 2019). Fakat frekansın artışı ile sabit tekrar sayısında uygulanan yükün etki süresi azalır. Böylece kaya içerisindeki çatlakların büyümesi ve yeni çatlakların oluşması engellenir ve kaya daha sağlam olur. Sonuç olarak artan frekans ile kayacın yorulma ömrü ve elastisite modülünde artış meydana gelmiştir (Bagde & Petros, 2009; Haghgouei vd., 2018; Li vd., 2001; Liu vd., 2012). Yük değişiminin kayacın yorulma dayanımına etkisini araştıran çalışmalarda yükleme genliğinin artması ile her bir tekrarda meydana gelen hasar oranının da arttığını belirlenmiştir (Ray vd., 1999; Song vd., 2013). Sonuç olarak artan yük ile kaya dayanımının azaldığı anlaşılmıştır. Bozunmuş kaya üzerine tekrarlı yük uygulandığında kayacın dayanımının yaklaşık %15 oranında azaldığı ortaya koyulmuştur (Jobli vd., 2017). Ayrıca, tekrar sayısının artışı ile kayacın plastik deformasyonunda yavaş yavaş artış olduğu ifade edilmiştir (Zhenyu & Haihong, 1990).

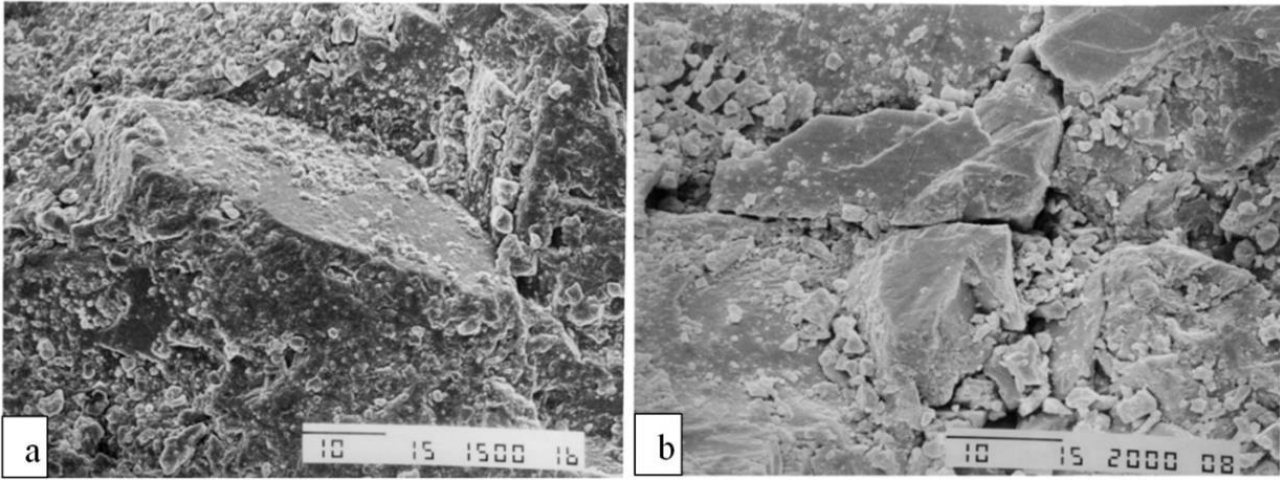


Şekil 9. Çatlak ilerleme süreci (Fu vd., 2020; Martin & Chandler, 1994)
Figure 9. Crack propagation process (Fu et al., 2020; Martin & Chandler, 1994)

4.2. Çatlak ilerlemesi ve değerlendirilmesi

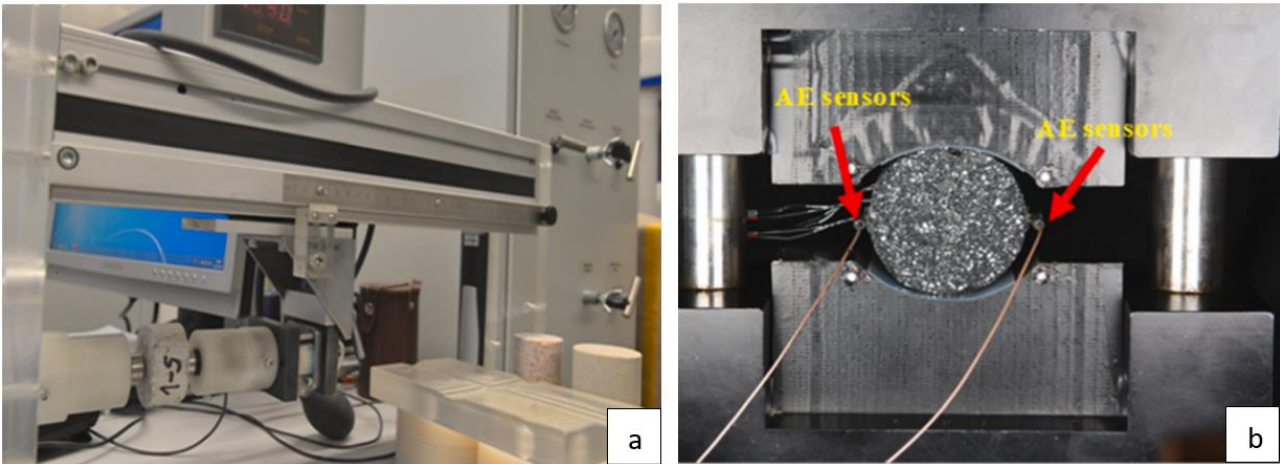
4.2. Crack propagation and evaluation

Yarı gevrek/kırılgan kayalarda çatlak gelişimi, kaya yenilmesinin ana nedeni olarak görülür. Bu nedenle, kayalardaki yenilme durumunu daha iyi tanımlamak için mikro çatlakların gelişim sürecini incelemek gerekir. Çatlak yapısının incelenmesi amacı için kullanılan bir yöntem taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleridir. Yenilme sonrası kayalardan alınan işlem görmemiş numune parçalarına analizler yapılmıştır (Erarslan & Williams, 2012b; Zhang vd., 2002) (Şekil 10). Kayacın yenilme durumunda çok fazla çatlak oluşumunun meydana geldiği ve kaya tanelerinde daha fazla ve ince parçalandığı belirlenmiştir (Liu vd., 2017; Royer-Carfagni & Salvatore, 2000). Benzer sonuçlar, polarizan mikroskop kullanılarak da elde edilmiştir (Akesson vd., 2004).



Şekil 10. SEM görüntüleri a) Statik yükleme b) Tekrarlı yükleme (Dal Pino vd., 1999)
Figure 10. SEM images a) Static loading b) Cyclic loading (Dal Pino et al., 1999)

Çatlak ve hasar oluşumunu anlamak için kullanılan diğer yöntemler ultrasonik dalga hızı ve akustik emisyonudur (Şekil 11). Tahribatsız bir test olduğu için deney öncesi ve sonrasında numune üzerinde ultrasonik hız ölçümleri gerçekleştirilmiş ve kayadaki boşlukların artışı ve çatlakların ilerlemesi analiz edilmiştir. Ultrasonik dalga hızının statik yüklemde neredeyse hiç değişim göstermediği, tekrarlı yükleme durumunda ise kırılmaya yakın tekrar sayısında azaldığı ortaya konmuştur (Song vd, 2021). Gupta (1973), tek eksenli sıkıştırma altındaki bir kireçtaşı küpünde üç dik yön boyunca P ve S dalga hızlarını ölçmüş ve hem P hem de S dalga hızlarının kırılmadan önce her üç yönde de farklı miktarlarda azaldığını bulmuştur. P-dalgasının S-dalgası hızına oranı yükleme yönü boyunca neredeyse sabit kalmış, kayma düzlemine paralel yön boyunca hafifçe azalmış ve kayma düzlemine dik yön boyunca önemli ölçüde azalmıştır. Stanchits vd. (2006) bazalttaki P-dalga hızının atmosferik basınçta yaklaşık 3 km/s olduğunu, ancak hidrostatik basınç 120 MPa'a çıkarıldığında %50'den fazla arttığını bulmuştur. Granit örneklerinde, başlangıçtaki P-dalgası hızı 5 km/s'dir ancak artan basınçla birlikte %20'den daha az artmıştır. Rao & Ramana (1992) granit numuneler üzerinde tek eksenli tekrarlı yükleme testleri gerçekleştirmiş ve uygulanan gerilmeye dik yönde basınç dalgası hızındaki değişiklikleri izlemiştir. Basınç dayanımının %30'una kadar yük artışı ile basınç dalgası hızında sabit bir artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, kaya tekrar basınç dayanımının %80'ine kadar yüklendiğinde, basınç dalgası hızı hızla düşerek mikro çatlakların geliştiğini göstermiştir. Üç eksenli dayanım koşulunda tekrarlı yüklere maruz kalan kömürün akustik emisyon ile sayısal analizi gerçekleştirilmiştir. Toplam akustik emisyon sayısının ilk tekrarda arttığı ancak tekrarlı yükleme devam ettikçe yenilmeden hemen önceki tekrarda azaldığı tespit edilmiştir (Duan & Ma, 2020). Wang vd. (2019), üç eksenli basınç altında kayadaki çatlakların yanal basıncın etkisiyle kapandığını, bunun da kayanın dayanımını artırdığını ve dolayısıyla sınırlama basıncındaki artışa bağlı olarak toplam akustik aktivitenin arttığını belirtmiştir.



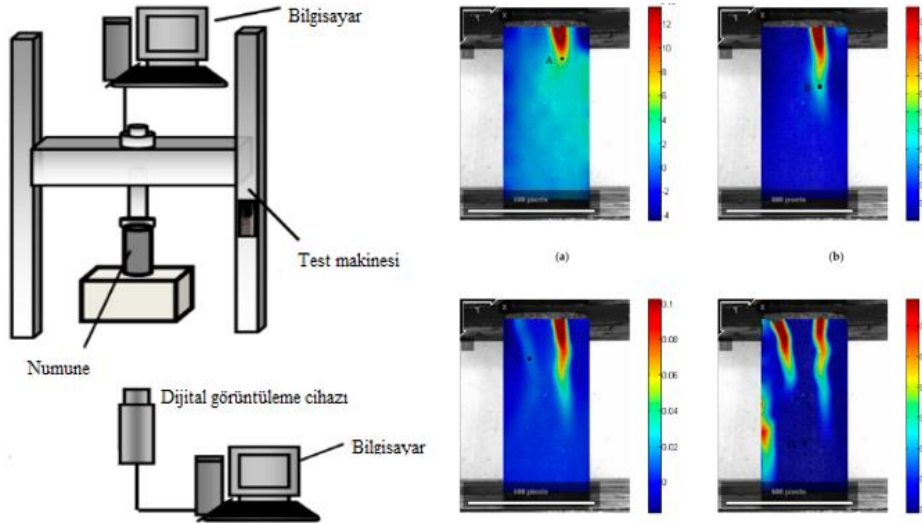
Şekil 11. a) Ultrasonik dalga hızı b) Akustik emisyon
Figure 11. a) Ultrasonic wave velocity b) Acoustic emission

Kayaların çatlak gelişimini analiz etmek için kullanılan diğer yöntem ise CT (Bilgisayarlı Tomografi) cihazıdır (Şekil 12). Farklı tekrarlı yüklemelerde kayalardaki çatlakların gelişimini ve yayılımını izlemek için yüksek çözünürlüklü bir cihaz kullanılır (Wang vd., 2020). Fan & Sun (2019) kayaların iç yapısındaki boşlukların değişimiyle orantılı olarak kayadaki çatlakların ve hasarın ilerlemesini analiz etmiştir. Çatlakların gelişiminin hasar birikimine neden olduğunu ve sonuç olarak ana gerilme yönüne dik yönde oluşan makroskopik ana çatlakların ilerlemesi ile kayanın yenilmeye uğradığını belirtmişlerdir.



Şekil 12. Mikro bilgisayarlı tomografi
Figure 12. Micro computed tomography

Dijital görüntü korelasyonu (DIC) numune yüzeyindeki yer değiştirme ve gerinim alanlarını belirlemek için kullanılan temassız bir yöntemdir (Şekil 13). DIC metodu ile yük altındaki bir numunenin görüntüleri elde edilir ve daha sonra malzemelerin yer değiştirme ve gerinim tepkilerini nicel olarak görüntüleyerek analiz edilmesine imkan sağlar (Bello vd., 2023; Nguyen vd., 2011). Metodun çalışma prensibi, bir koordinatta aynı konumundan iki ayrı görüntüyü karşılaştırılması ile elde edilen yer değiştirme verilerine dayanır. Song vd. (2013) çalışmasında farklı genliklerde tekrarlı yüke maruz kalan kumtaşı numunelerini test etmiş ve numune yüzeyinin yükleme-boşalma tekrarlarında dijital görüntü korelasyonu (DIC) ile optik görüntüleri analiz etmişlerdir. DIC metodu ile görünen gerilmeler ile hasar süreci ve kırılana kadar ki çatlakların yayılma süreci tanımlanmıştır. Eksenel yük-yer değiştirme eğrileri, artık yer değiştirmenin tekrarların artmasıyla hafifçe arttığını ve dağılan enerjinin ilk tekrardan sonra hızla azaldığını ve daha sonra sabit kalma eğiliminde olduğunu göstermiştir.



Şekil 13. Dijital görüntü korelasyonu (Chen vd., 2020)
Figure 13. Digital image correlation (Chen et al., 2020)

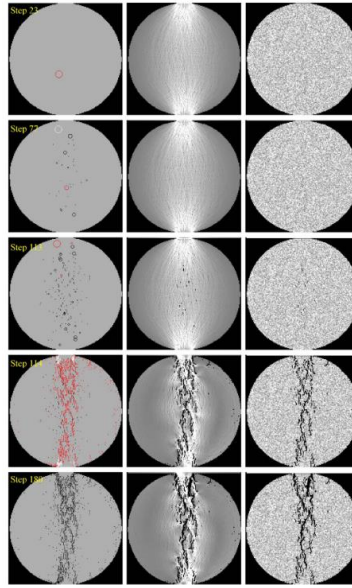
Çatlak gelişimi ve ilerlemesinin belirlenmesi kayadaki hasar birikimini analiz etmede önemli bir adımdır. Çatlak gelişiminin analizinde kayacın kırılmaya karşı gösterdiği direnç ve kırılma indeksinin belirlenmesi de önemli bir katkı sağlamaktadır. Kırılma durumlarını analiz eden bazı çalışmalar mevcuttur (Nejati & Ghazvinian, 2014).

4.3. Numerik analizler

4.3. Numerical analysis

Kayaların yenilmesinde ve farklı yükler altında ve mühendislik yapılarının stabilizasyon çalışmalarını modellemede RFP (Rock Failure Process Analysis) (Fu vd., 2020; Zhu & Tang, 2006) vb. simülasyon programları kullanılmıştır. Ayrıca kayaların yenilme modelleri de simüle edilmeye çalışılmış ve farklı yükleme aşamalarında farklı yenilme modellerinin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 14).

Yorulmanın hasar oluşumu ve deformasyona etkisi geçmiş bazı çalışmalarda formüle edilmiştir. Bu çalışmalar Tablo 1’de özetlenmiştir. Tekrarlı yükleme durumunda hasar birikimi aşamalı olarak gerçekleştiği için her bir tekrarda farklı hasarlar meydana gelir. Bu durumu ifade eden denklemlerde kayadaki hasar durumunu belirleyen elastisite modülü, gerinme ve enerji birikimi gibi faktörler üzerine denklemler elde edilmiştir. Böylelikle kayalardaki hasar birikimleri matematiksel olarak da belirlenmiştir.



Şekil 14. Yenilme modeli (Liu vd., 2017)

Figure 14. Failure model (Liu et al., 2017)

Tablo 1. Yorulma hasarını belirleyen yaklaşımlar

Table 1. Approaches about rock damage

Yöntem	Formül	Açıklama	Referans
Ultrasonik dalga hızı	$D=1-(V_{Tn}^2/V_T^2)$	V değerleri anlık dalga hızlarını ifade eder. V_{Tn}^2 ve V_T^2 sırası ile belirli bir tekrardan sonraki dalga hızı ve başlangıçtaki dalga hızı	(Xiao vd., 2010)
Elastisite metodu	$D=1-(\check{E}/E)$	\check{E} ve E sırası ile belirli bir tekrardan sonra kayacın elastik modülü, sağlam kayacın elastik modülü	(Liu vd., 2014)
Enerji yayılım metodu	$D=(\sum_i^n u_d^i)/\sum_i^{N_f} u_d^i$	n belirli bir tekrara kadar yayılan enerji, N_f yorulma ömrü.	(Wang vd., 2022)
Akustik emisyon	$D=N/N_T$	N belirli bir tekrardaki akustik emisyon sayısı iken N_T kırılana kadar biriken akustik emisyon sayısı	(Cui vd., 2022)
Kalıntı eksenel gerinim metodu	$D=\epsilon_N/\epsilon_f$	ϵ_f yenilme anındaki kalıntı gerinme, ϵ_N belirli bir tekrar anındaki maksimum gerinme	(Liu & He, 2012)

5. Sonuçlar

5. Conclusion

Bu çalışmada tekrarlı yüke maruz kalan kayaların sergiledikleri davranışlar derlenmiştir. Tekrarlı yük ile kayaların deformasyon özellikleri ve yenilme mekanizmaları arasındaki ilişki gösterilmiştir ve bazı belirsizlikler tartışılmıştır. Çalışma sonucunda çıkarılacak sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Tekrarlı yükün etkisiyle kayacın deformasyonu üç aşamada gerçekleşir. İlk tekraralarda kayaçtaki deformasyon yavaş yavaş ilerler. Daha sonra sabit kalır ve bir değerden sonra hızlıca artar ve kayaç yenilir. Bu durumda kayaca uygulanan parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

Kayalarda yorulmanın etkisini belirlerken değişkenler oldukça fazla olduğu için (frekans, tekrar sayısı, genlik, yükleme şekli vb.) değişkenlerin etkilerini belirlemek de oldukça zor olmaktadır. Çalışmalarda genel olarak yüksek yük altında tekrarlı yüklemeye statik duruma göre kayada daha hızlı ve daha büyük hasarlar meydana geldiği ve bu nedenle kayaların daha erken yenildiği gözlemlenmiştir. Farklı frekanslar ve tekrar sayılarında kayacın deformasyon özellikleri malzemenin özelliğine ve yükleme koşullarına göre farklılık göstermektedir. Tekrarlı yüke maruz kalan kayalarda çatlak oluşumu ve parçalanmalar daha fazla olur ve aniden yenilirken bazen kayaçlarda sertleşme durumu gerçekleşerek kayaçlar statik dayanımlarından daha yüksek yüklerde yenilebilirler. Bu durumda kayacın mineralojik yapısına ve maruz kaldığı koşullara bağlı olarak değişebilir.

Kayaların homojen yapıda olmamasından ve iç yapısının tam olarak belirlenememesinden dolayı çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle kayacın mineralojik ve petrografik özelliklerinin, boşluklarının çatlak yapısının önceden belirlenebilmesi oldukça önem arz etmektedir. Kayacın iç yapısını kapsamlı bir şekilde tanımlayabilecek sistemler ile tekrarlı yüklemenin etkisi daha iyi bir şekilde analiz edilecektir. Ayrıca kayacın nem ve su oranı da tekrarlı yükleme üzerinde etkiye sahip olmasından dolayı (Li vd., 2003) bu gibi faktörlerin de göz bulundurulması daha sağlıklı analizler yapılmasına olanak sağlayacaktır. Ayrıca, kayaların kırılabilirliği ile tekrarlı yük altında çatlak gelişimi ve ilerlemesini belirleyici yeni çalışmaların konuya ışık tutacağı düşünülmektedir.

Kayalara; deprem, delme patlatma ve diğer faktörlerin etkilerinin olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu etkiler göz ardı edilemeyecek boyutlarda olabilmektedir. Bunların etkilerini yapıların stabilizasyon analizlerinde göz önünde bulundurulması yapıların daha sağlıklı bir şekilde kullanılmasına imkân sağlayacaktır. Bu nedenle statik ve tekrarlı yüklerin etkilerini birlikte değerlendirecek yaklaşımların gelişmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca konu ile alakalı belirsizlikler oldukça fazladır. Yapılacak sistematik çalışmalar konudaki belirsizliklerin giderileceği düşünülmektedir.

Yazar katkısı

Author contribution

KA: Makaleyi inceleme, denetim ve yönetimi. MHB: DerlemeYazım ve Düzeltme ve Kaynaklar.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

Akesson, U., Hansson, J., & Stigh, J. (2004). Characterisation of microcracks in the Bohus granite, western Sweden, caused by uniaxial cyclic loading. *Engineering Geology*, 72(1–2), 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2003.07.001>

- Arora, K., Chakraborty, T., & Rao, K. S. (2019). Experimental study on stiffness degradation of rock under uniaxial cyclic sinusoidal compression loading. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s00603-019-01835-3>
- Attewell, P. B., & Farmer, I. W. (1973). Fatigue behaviour of rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and*. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(73\)90055-7](https://doi.org/10.1016/0148-9062(73)90055-7)
- Bagde, Manoj N.; Petroš, V. (2009). Fatigue and dynamic energy behaviour of rock subjected to cyclical loading. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 46(1), 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2008.05.002>
- Bello, I., González-Fonteboa, B., Wardeh, G., & Martínez-Abella, F. (2023). Characterization of concrete behavior under cyclic loading using 2D digital image correlation. *Journal of Building Engineering*, 78(August), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107709>
- Beşer, M. H. (2024). *Investigation of the deformation properties of the rocks under cyclic loads*. [Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Burdine, N. T. (1963). Rock failure under dynamic loading conditions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 3(01), 1–8
- Chen, F., Wang, E., Zhang, B., Zhang, L., & Meng, F. (2020). Prediction of fracture damage of sandstone using digital image correlation. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/app10041280>
- Cui, Y., Liu, C., Qiao, N., Qi, S., Chen, X., Zhu, P., & Feng, Y. (2022). Characteristics of acoustic emission caused by intermittent fatigue of rock salt. *Applied Sciences (Switzerland)*, 12(11), 1–22. <https://doi.org/10.3390/app12115528>
- Dal Pino, R., Narducci, P., & Royer-Carfagni, G. (1999). SEM investigation on fatigue damage of marble. *Journal of Materials Science Letters*, 18(19), 1619–1622. <https://doi.org/10.1023/A:1006689022297>
- Dehkhoda, S., & Detournay, E. (2017). Mechanics of actuated disc cutting. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 50(2), 465–483. <https://doi.org/10.1007/s00603-016-1121-y>
- Duan, H., & Ma, D. (2020). Acoustic emission simulation on coal specimen subjected to cyclic loading. *Advances in Civil Engineering*, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2020/37898292>
- Eberhardt, E., Stead, D., & Stimpson, B. (1999). Quantifying progressive pre-peak brittle fracture damage in rock during uniaxial compression. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36(3), 361–380. [https://doi.org/10.1016/S0148-9062\(99\)00019-4](https://doi.org/10.1016/S0148-9062(99)00019-4)
- Erarslan, N., & Williams, D. J. (2012a). Investigating the effect of cyclic loading on the indirect tensile strength of rocks. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 45(3), 327–340. <https://doi.org/10.1007/s00603-011-0209-7>
- Erarslan, N., & Williams, D. J. (2012b). The damage mechanism of rock fatigue and its relationship to the fracture toughness of rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 56, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2012.07.015>
- Fan, J., Chen, J., Jiang, D., Chemenda, A., Chen, J., & Ambre, J. (2017). Discontinuous cyclic loading tests of salt with acoustic emission monitoring. *International Journal of Fatigue*, 94, 140–144. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.09.016>
- Fan, J., Chen, J., Jiang, D., Ren, S., & Wu, J. (2016). Fatigue properties of rock salt subjected to interval cyclic pressure. *International Journal of Fatigue*, 90, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.04.021>
- Fan, Z., & Sun, Y. (2019). Detecting and evaluation of fatigue damage in concrete with industrial computed tomography technology. *Construction and Building Materials*, 223, 794–805. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.016>
- Fu, B., Hu, L., & Tang, C. (2020). Experimental and numerical investigations on crack development and mechanical behavior of marble under uniaxial cyclic loading compression. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 130(March), 104289. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2020.104289>

- Fuenkajorn, K., & Phueakphum, D. (2010). Effects of cyclic loading on mechanical properties of Maha Sarakham salt. *Engineering Geology*, 112(1–4), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2010.01.002>
- Gatelier, N., Pellet, F., & Loret, B. (2002). Mechanical damage of an anisotropic porous rock in cyclic triaxial tests. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 39(3), 335–354. [https://doi.org/10.1016/S1365-1609\(02\)00029-1](https://doi.org/10.1016/S1365-1609(02)00029-1)
- Geranmayeh Vaneghi, R., Thoeni, K., Dyskin, A. V., Sharifzadeh, M., & Sarmadivaleh, M. (2020). Strength and damage response of sandstone and granodiorite under different loading conditions of multistage uniaxial cyclic compression. *International Journal of Geomechanics*, 20(9), 04020159. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)gm.1943-5622.0001801](https://doi.org/10.1061/(asce)gm.1943-5622.0001801)
- Ghamgosar, M., Erarслан, N., & Williams, D. J. (2017). Experimental investigation of fracture process zone in rocks damaged under cyclic loadings. *Experimental Mechanics*, 57(1), 97–113. <https://doi.org/10.1007/s11340-016-0216-4>
- Gong, M., & Smith, I. (2003). Effect of waveform and loading sequence on low-cycle compressive fatigue life of spruce. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15(1), 93–99. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2003\)15:1\(93\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2003)15:1(93))
- Haghgouei, H., Hashemolhosseini, H., Baghbanan, A., & Jamali, S. (2018). The effect of loading frequency on fatigue life of green onyx under fully reversed loading. *Experimental Techniques*, 42(1), 105–113. <https://doi.org/10.1007/s40799-017-0226-x>
- Haimson, B. C. (1978). Effect of cyclic loading rock. *ASTM Special Technical Publication*, 228–245. <https://doi.org/10.1520/stp35679s>
- Hashash, Y. M. A., Hook, J. J., Schmidt, B., & I-Chiang Yao, J. (2001). Seismic design and analysis of underground structures. *Tunnelling and Underground Space Technology* 16, (4), 247–293. [https://doi.org/10.1016/S0886-7798\(01\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0886-7798(01)00051-7)
- Ishizuka, Y., Abe, T., & Kodama, J. (1990). Fatigue behaviour of granite under cyclic loading. In *ISRM international symposium* (pp. ISRM-IS). ISRM
- Jiang, D., Fan, J., Chen, J., Li, L., & Cui, Y. (2016). A mechanism of fatigue in salt under discontinuous cycle loading. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 86(July), 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2016.05.004>
- Jobli, A. F., Md Noor, M. J., Tawie, R., Hampden, A. Z., & Julai, N. N. (2017). Uniaxial compressive strength of Malaysian weathered granite due to cyclic loading. *ARP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12(14), 4298–4301
- Kim, K., Kemeny, J., & Nickerson, M. (2014). Effect of rapid thermal cooling on mechanical rock properties. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 47(6), 2005–2019. <https://doi.org/10.1007/s00603-013-0523-3>
- Li, N., Chen, W., Zhang, P., & Swoboda, G. (2001). The mechanical properties and a fatigue-damage model for jointed rock masses subjected to dynamic cyclical loading. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 38(7), 1071–1079. [https://doi.org/10.1016/S1365-1609\(01\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S1365-1609(01)00058-2)
- Li, Ning, Zhang, P. P., Chen, Y., & Swoboda, G. (2003). Fatigue properties of cracked, saturated and frozen sandstone samples under cyclic loading. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 40(1), 145–150. [https://doi.org/10.1016/S1365-1609\(02\)00111-9](https://doi.org/10.1016/S1365-1609(02)00111-9)
- Liang, W., Zhang, C., Gao, H., Yang, X., Xu, S., & Zhao, Y. (2012). Experiments on mechanical properties of salt rocks under cyclic loading. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 4(1), 54–61. <https://doi.org/10.3724/sp.j.1235.2012.00054>
- Liu, E., & He, S. (2012). Effects of cyclic dynamic loading on the mechanical properties of intact rock samples under confining pressure conditions. *Engineering Geology*, 125, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2011.11.007>
- Liu, E., Huang, R., & He, S. (2012). Effects of frequency on the dynamic properties of intact rock samples subjected to cyclic loading under confining pressure conditions. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 45(1), 89–102.

<https://doi.org/10.1007/s00603-011-0185-y>

- Liu, J., Xie, H., Hou, Z., Yang, C., & Chen, L. (2014). Damage evolution of rock salt under cyclic loading in uniaxial tests. *Acta Geotechnica*, 9(1), 153–160. <https://doi.org/10.1007/s11440-013-0236-5>
- Liu, Y., & Dai, F. (2021). A review of experimental and theoretical research on the deformation and failure behavior of rocks subjected to cyclic loading. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 13(5), 1203–1230. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2021.03.012>
- Liu, Y., Dai, F., Zhao, T., & Xu, N. W. (2017). Numerical Investigation of the Dynamic Properties of Intermittent Jointed Rock Models Subjected to Cyclic Uniaxial Compression. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 50(1), 89–112. <https://doi.org/10.1007/s00603-016-1085-y>
- Martin, C. D., & Chandler, N. A. (1994). The progressive fracture of Lac du Bonnet granite. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and*, 31(6), 643–659. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0148-9062(94)90005-1)
- Momeni, A., Karakus, M., Khanlari, G. R., & Heidari, M. (2015). Effects of cyclic loading on the mechanical properties of a granite. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 77, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2015.03.029>
- Nejati, H. R., & Ghazvinian, A. (2014). Brittleness effect on rock fatigue damage evolution. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 47(5), 1839–1848. <https://doi.org/10.1007/s00603-013-0486-4>
- Nguyen, T. L., Hall, S. A., Vacher, P., & Viggiani, G. (2011). Fracture mechanisms in soft rock: Identification and quantification of evolving displacement discontinuities by extended digital image correlation. *Tectonophysics*, 503(1–2), 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2010.09.024>
- Oraee-Mirzamani, K.; Goodarzi, A.; Oraee-Mirzamani, N. (2011). Assessment of the dynamic loads effect on underground mines supports. *30th International Conference on Ground Control in Mining*, 74–79
- Peng, K., Zhou, J., Zou, Q., & Song, X. (2020). Effect of loading frequency on the deformation behaviours of sandstones subjected to cyclic loads and its underlying mechanism. *International Journal of Fatigue*, 131(July 2019), 105349. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.105349>
- Rajaram, V. (1981). Mechanical behavior of granite under cyclic compression. *International Conferences on Recent Advances in Geotechnical Earthquake Engineering and Soil Dynamics*, 11
- Ray, S. K., Sarkar, M., & Singh, T. N. (1999). Effect of cyclic loading and strain rate on the mechanical behaviour of sandstone. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36(4), 543–549. [https://doi.org/10.1016/S0148-9062\(99\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S0148-9062(99)00016-9)
- Royer-Carfagni, G., & Salvatore, W. (2000). Characterization of marble by cyclic compression loading: experimental results. *Mechanics of Cohesive-Frictional Materials*, 5(7), 535–563. [https://doi.org/10.1002/1099-1484\(200010\)5:7<535::AID-CFM102>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1099-1484(200010)5:7<535::AID-CFM102>3.0.CO;2-D)
- Singh, S. K. (1989). Fatigue and strain hardening behaviour of graywacke from the flagstaff formation, New South Wales. *Engineering Geology*, 26(2), 171–179. <https://doi.org/10.1190/segam2013-0137.1>
- Song, H., Zhang, H., Kang, Y., Huang, G., Fu, D., & Qu, C. (2013). Damage evolution study of sandstone by cyclic uniaxial test and digital image correlation. *Tectonophysics*, 608, 1343–1348. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.06.007>
- Song, R., Yue-ming, B., Jing-Peng, Z., De-yi, J., & Chun-he, Y. (2013). Experimental investigation of the fatigue properties of salt rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 64, 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2013.08.023>
- Stanchits, S., Vinciguerra, S., & Dresen, G. (2006). Ultrasonic velocities, acoustic emission characteristics and crack damage of basalt and granite. *Pure and Applied Geophysics*, 163(5–6), 974–993. <https://doi.org/10.1007/s00024-006-0059-5>
- Tang, J., Chen, X., & Dai, F. (2020). Experimental study on the crack propagation and acoustic emission characteristics of notched rock beams under post-peak cyclic loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 226(November 2019), 106890. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.106890>

- Wang, J., Li, J., Shi, Z., Chen, J., & Lin, H. (2022). Fatigue characteristics and fracture behaviour of sandstone under discontinuous multilevel constant-amplitude fatigue disturbance. *Engineering Fracture Mechanics*, 274(June), 108773. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2022.108773>
- Wang, Q., Chen, J., Guo, J., Luo, Y., Wang, H., & Liu, Q. (2019). Acoustic emission characteristics and energy mechanism in karst limestone failure under uniaxial and triaxial compression. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 78, 1427-1442
- Wang, Y., Gao, S. H., & Han, J. Q. (2020). Fatigue-damage evolution characteristics of interbedded marble subjected to dynamic uniaxial cyclic loads. *Geotechnical and Geological Engineering*, 9. <https://doi.org/10.1007/s10706-020-01526-9>
- Wang, Z., Li, S., Qiao, L., & Zhang, Q. (2015). Finite element analysis of the hydro-mechanical behavior of an underground crude oil storage facility in granite subject to cyclic loading during operation. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 73, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2014.09.018>
- Wang, Z., Li, S., Qiao, L., & Zhao, J. (2013). Fatigue behavior of granite subjected to cyclic loading under triaxial compression condition. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 46(6), 1603–1615. <https://doi.org/10.1007/s00603-013-0387-6>
- Xiao, J. Q., Ding, D. X., Jiang, F. L., & Xu, G. (2010). Fatigue damage variable and evolution of rock subjected to cyclic loading. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 47(3), 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2009.11.003>
- Xiao, J. Q., Ding, D. X., Xu, G., & Jiang, F. L. (2009). Inverted S-shaped model for nonlinear fatigue damage of rock. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 46(3), 643–648. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2008.11.002>
- Yang, S. Q., Ranjith, P. G., Huang, Y. H., Yin, P. F., Jing, H. W., Gui, Y. L., & Yu, Q. L. (2015). Experimental investigation on mechanical damage characteristics of sandstone under triaxial cyclic loading. *Geophysical Journal International*, 201(2), 662–682. <https://doi.org/10.1093/gji/ggv023>
- Yang, S. Q., Tian, W. L., & Ranjith, P. G. (2017). Experimental investigation on deformation failure characteristics of crystalline marble under triaxial cyclic loading. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 50(11), 2871–2889. <https://doi.org/10.1007/s00603-017-1262-7>
- Zhang, M., Dou, L., Konietzky, H., Song, Z., & Huang, S. (2020). Cyclic fatigue characteristics of strong burst-prone coal: Experimental insights from energy dissipation, hysteresis and micro-seismicity. *International Journal of Fatigue*, 133(December 2019), 105429. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.105429>
- Zhang, Z. ., Kou, S. ., Jiang, L., & Lindqvist, P. A. (2002). Effects of loading rate on rock fracture: fracture characteristics and energy partitioning. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 37(5), 745–762. [https://doi.org/10.1016/s1365-1609\(00\)00008-3](https://doi.org/10.1016/s1365-1609(00)00008-3)
- Zhenyu, T., & Haihong, M. (1990). An experimental study and analysis of the behaviour of rock under cyclic loading. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and*, 27(1), 51–56. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(90\)90008-P](https://doi.org/10.1016/0148-9062(90)90008-P)
- Zhou, Z. L., Wu, Z. B., Li, X. B., Li, X., & Ma, C. De. (2015). Mechanical behavior of red sandstone under cyclic point loading. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(8), 2708–2717. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63895-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63895-X)
- Zhu, W. C., & Tang, C. A. (2006). Numerical simulation of Brazilian disk rock failure under static and dynamic loading. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 43(2), 236–252. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2005.06.008>
- Zhu, Y., Yu, J., Cai, Y., Tang, X., Yao, W., & Liu, X. (2020). A novel fatigue damage model of rock considering temperature effects. *Advances in Civil Engineering*, 2020, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2020/8838335>

YAZAR REHBERİ

1. KAPSAM ve GENEL BİLGİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi (GUFBD), Gümüşhane Üniversitesi'nin yayın organıdır. Dergi kapsamında bütün Fen, Teknoloji, Mühendislik, Tarım ve Mimarlık Alanlarında daha önce başka yerlerde yayınlanmamış, özgün, araştırma makaleleri, derlemeler ve editöre mektuplar yayınlanır (Anket çalışmaları dergimizin konu kapsamına uygun değildir).

Dergi bilimsel ve hakemli bir dergi olup, Ocak, Nisan, Temmuz ve Ekim aylarında olmak üzere yılda dört kez çevrimiçi ortamda yayımlanır.

Derginin amacı araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin bilimsel yayına dönüştürülmesi, ulusal ve uluslararası indekslere girerek evrensel bilime katkı sağlamaktır.

2. YAYIN DİLİ ve ANLATIM

Dergide yayınlanacak tüm yazılar için yayın dili Türkçe ve İngilizce'dir. Anahtar kelimeler alfabetik sıralamaya uygun olarak verilir. İngilizce anahtar kelimeler (Keywords) ise yine bu sıralama dikkate alınarak yazılır.

Makale içerisinde yazar tarafından gerçekleştirilen çalışmalara yönelik (Deneysel çalışmalar, analizler vb) anlatımlarda üçüncü şahıs kullanılmaya özen gösterilmelidir.

3. ELEKTRONİK ORTAMDA BAŞVURU

Dergi ile ilgili tüm yazışmalarda DergiPark tarafından sağlanan arayüz kullanılmalıdır. Dergi yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış makaleler, basılı kopyaya gerek olmaksızın, Ulakbim Dergipark üzerinden <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gumusfenbil/> adresi kullanılarak gönderilmelidir. Dergiye makale göndermek isteyen yazarların yazım kuralları ile birlikte "Gönderi Kontrol Listesi"ndeki her maddeyi de kontrol etmeleri gerekmektedir. Makaledeki bilgilerin doğruluğunun sorumluluğu yazar(lar)a aittir.

Yayınlanacak makalelerde, araştırma ve yayın etiğine uygunluk esastır. "Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu" doldurulup bütün yazarlar tarafından imzalanmalıdır. Yayın ile ilgili işlemler bu formun tesliminden sonra başlar. Bu formun farklı kopyaları başka şehirlerde yaşayan yazar(lar) tarafından ayrı ayrı imzalanıp gönderilebilir. Dergi ana sayfasında yer alan "Etik İlkeler ve Yayın Politikası" yazarlar tarafından önemle dikkate alınmalıdır.

Hayvanların veya zararlı maddelerin kullanıldığı araştırmalarda "Etik Kurul İzin Belgesi"nin makaleye eklenmesi gerekir. İnsanların denek olarak kullanıldığı araştırma sonuçlarını içeren makalelerde yazar(lar), "insan denemeleri üzerinde yetkili kurul" etik standartlarına ve gözden geçirilmiş Helsinki bildirgesi 1983'e uygunluğunu belgelemeleri gerekir.

4. DEĞERLENDİRME SÜRECİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi'ne iletilen yazılar öncelikle dergi baş editörünün yönlendireceği alan editörü tarafından konu başlığı ve anahtar kelimelere dayanılarak biçimsel açıdan değerlendirilir. Ön kontrol aşamasında öncelikle intihal tespit yazılımları kullanılarak benzerlik raporları oluşturulur. Aday yayının benzerlik raporu toplamda %20 den az olmalı ve tek bir kaynaktan ise %4 oranından fazla olmamalıdır. Daha sonra incelenecek yayının dergi formatına uygun olup olmadığına karar verilir. "Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu" olmayan veya eksik olan aday yayınlar ile benzerlik oranı sınırlarını aşan aday yayınlar ön incelemeye alınmaz. Ön inceleme aşamasını geçen yazılar dergi baş editörü tarafından inceleme sürecinin gerçekleştirilmesi için ilgili alan editörüne yönlendirilir.

Alan editörü bilimsel içerik bakımından değerlendirilmek üzere aday yayını, konusuna uygun olarak en az üç hakeme yönlendirir. Hakem seçiminde öncelikle konu ile ilgili dergi yayın danışma kurulu üyelerinden ya da alanında uzman başka bir bilim insanından yararlanılır. Hakemler değerlendirmeleri sonucunda, uygun, düzeltilerek yayınlanabilir, düzeltildikten sonra tekrar görmek isterim, istediğim düzeltmelerin kontrolünü derginin uzman bilimsel ekibi tarafından yapılması uygundur veya yayınlanamaz şeklinde kararları verebilirler.

Düzeltilme istenen yazılarla ilgili olarak yazar gerekli düzeltmeleri yapar. Ayrıca katılmadığı hususlarla ilgili olarak gerekçeli yazısını dergiye gönderir.

Hakem kurulu tarafından farklı türde değerlendirilen yazılar için alan editörü kendi görüşünü de ekleyerek değerlendirmenin sonuçlandırılması için baş editöre iletir. Değerlendirmede son karar baş editöre aittir. Baş editör gerekli görürse yeni bir hakem tayin eder veya yazı ile ilgili kararını sonuçlandırır.

Tüm değerlendirmeler sonucunda kabul ya da red kararı gerekçeleri ile birlikte DergiPark üzerinden yazışmadan sorumlu yazara iletir.

Değerlendirme sonucu kabul kararı verilecek makaleler yazım ve dil editörüne yönlendirilerek ilgili makalenin yazım ve dil yönünden incelemesi ile dergi yazım kuralları açısından uygunluğu sağlanır. Kabul edilen makaleler dergi sekreteryası tarafından esasa bağlı kalınarak yayına uygun formata dönüştürülür.

Dergide yayımlanan makaleler başka hiç bir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Kısmen veya tamamen yayımlanan makaleler kaynak gösterilmeden hiçbir yerde kullanılamaz. Dergiye gönderilen makalelerin içerikleri özgün, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olmalıdır. Değerlendirmeye sunulacak çalışmaların bir başka dergiye gönderilmediği veya basılmadığı ön yazı ile belirtilmelidir.

Makale basım için kabul edilmezse “Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu” nun yasal bir önemi kalmaz ve hükümsüz olarak kabul edilir. Bu formun imzalanması ile yazarlar, makalenin “Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi” dergisi ve web sayfasında yayınlamasına ilaveten makalenin tamamı veya bir kısmının yasal olarak çoğaltılması ve dağıtılması hakkını Gümüşhane Üniversitesi’ne devrederek, kendi haklarından feragat etmektedirler.

5. MAKALE TÜRLERİ

Dergide yayınlanan farklı yayın formatları ile ilgili bilgiler ve yazı türlerine göre yazarların dikkat etmeleri gereken hususlar şu şekildedir:

5.1 Araştırma Makaleleri: Türkçe Başlık, İngilizce Başlık, Yazarlar, Adresler, Türkçe Öz, Türkçe Anahtar Kelimeler, İngilizce Öz, İngilizce Anahtar Kelimeler, Giriş, Amaç, Gereç ve Yöntem, Bulgular, Tartışma ve Sonuçlar, gerekli ise Etik konular, Katkı Belirtme ve Teşekkür, Kaynaklar, Şekil ve Tablolarla ilgili açıklamalar içermelidir. Makale konunun uzmanları tarafından tekrarlanabilecek şekilde yeterli bilgiyi içermelidir. Bu tür makalelerde ana metin 3500-4000 kelime arası olmalı, kaynak sayısı 40’ı aşmamalıdır.

5.2 Derlemeler: Yazar(lar)ın uzmanlık alanında yapılmış eski araştırmaların derlenip eleştirel bir şekilde yorumlanıp ortaya yeni bir görüş ileri süren çalışmaları kapsmalıdır. Bu tür makale öneren yazar(lar)ın en az 10 SCI-Expanded makalesi bulunmalı ve bunların en az 5 tanesi derleme yaptığı alanda olmalıdır. Derlemeler, Türkçe Başlık, İngilizce Başlık, Yazarlar, Adresler, Türkçe Öz, Türkçe Anahtar Kelimeler, İngilizce Öz, İngilizce Anahtar Kelimeler, Giriş, Ana Bölümler, Alt Bölümler, Sonuç, Katkı Belirtme ve Teşekkür, Kaynaklar, Şekil ve Tablolarla ilgili açıklamalar içermelidir. Ana metin en fazla 5000 kelime olup kaynak sayısında bir kısıtlama yoktur. Bu tür çalışmalar literatürle ilgili geniş bir tartışma ortaya koymalı ve kaynak sayısı en az 40 olmalıdır.

5.3 Editöre Mektup: Dergide yayınlanmış makaleler hakkında veya ilgili diğer konularda soru sormak, görüş bildirmek isteyenlerin yazıları bu türde değerlendirilir. Bu tür yazılarda kapsam ve etik kavramlar göz önünde bulundurulur. Ana metin en fazla 1000 kelime olup kaynak sayısı 10’u geçmemelidir.

6. MAKALENİN HAZIRLANMASI

Dergiye değerlendirilmek üzere yayın gönderecek yazarların GUFBD makale şablonu dosyasını dikkate alarak yayınlarını hazırlamaları ve gerekli olan diğer belgelerle birlikte sisteme yüklemeleri gerekmektedir.