e-ISSN: 2149-3367

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

JOURNAL of SCIENCE and ENGINEERING

Cilt: 26 Sayı: 4
Vol: 26 Issue: 4

Ağustos 2026
August 2026

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

Cilt / Volume 26
Sayı / Number 4

e – ISSN: 2149-3367

AĞUSTOS 2026

AUGUST 2026

İLETİŞİM VE DESTEK/ CONTACT AND SUPPORT

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

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

Dergi Hakkında

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, temel bilimler ve mühendislik disiplinlerinde uluslararası standartlara uygun, nitelikli akademik çalışmaları bilim dünyasına kazandırmayı amaçlayan hakemli ve bilimsel bir yayın organıdır. Yayın hayatına başladığı günden bu yana; matematik, fizik, kimya ve biyoloji gibi temel bilimlerin yanı sıra malzeme bilimi, maden, makine, gıda, yazılım ve elektrik-elektronik mühendisliği gibi geniş bir yelpazede çalışmalar kabul eden dergimiz, münhasıran uluslararası özgünlüğü olan bilimsel araştırma makalelerini değerlendirmeye almaktadır. Derginin yayın dili Türkçe ve İngilizce'dir. Yeni yöntemler, yeni teknolojiler, dikkate değer iyileştirmeler, yeni uygulama alanları vb. konularda sunulan, ulusal ve uluslararası literatüre belirgin katkısı ortaya konulan bilimsel içerikli makaleler dergimizin öncelik verdiği yayınlar arasındadır. Bunların dışında; derleme, veri analizi, genel değerlendirme, teknik rapor, anket sonucu, istatistiksel çalışmalar ve rutin mühendislik çalışmaları gibi yazılar değerlendirmeye alınmamakta ve Editörlük tarafından iade edilmektedir. Bilimsel bilgi üretimindeki sürekliliği ve güncelliği sağlamak adına yılda altı sayı (Şubat, Nisan, Haziran, Ağustos, Ekim ve Aralık) olarak yayımlanan dergimiz, sunduğu bilimsel içeriklerle hem ulusal hem de uluslararası literatüre katkı sağlamayı sürdürmektedir.

Eski adıyla "Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi", 1999 yılında yılda 2 sayı olarak Türkçe ve İngilizce makalelerle yayın hayatına başlamıştır. Ocak 2013'ten itibaren isim değiştirerek "Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi" olarak yayın hayatına devam etmiştir. Ocak 2015 itibaren elektronik dergi (e-ISSN: 2149-3367) olarak yayınlanmaktadır. 2015 yılından itibaren yayınlanan sayılarla birlikte TRDizin'de (TÜBİTAK-ULAKBIM) indekslenerek mühendislik ve temel bilimler konularında makaleler yayınlamaya devam etmektedir.

Bilimsel bilginin herkes için erişilebilir olması gerektiği inancıyla "Açık Erişim" (Open Access) politikasını benimseyen dergimiz, yayımlanan tüm içerikleri ücretsiz ve sınırsız olarak okuyucuların erişimine sunar. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi'nde uygulanan her türlü yayın süreçlerinde bütün paydaşlarının (yazarlar, okuyucular ve araştırmacılar, yayıncı, hakemler ve editörler) etik ilkelere yönelik kurallara uyması önem taşımaktadır. Dergimiz ve tüm kurulları etik görevler ve sorumluluklar konularında Committee on Publication Ethics (COPE) tarafından yayınlanan rehberler ve politikaları ilke edinmiştir. Gönderilen her çalışma, bilimsel tarafsızlığı korumak adına çift kör hakem (double-blind peer review) sürecinden geçirilmekte; başta TÜBİTAK ULAKBİM TR Dizin olmak üzere çeşitli ulusal ve uluslararası indekslerde taranan dergimiz, yayımlanan her makaleye DOI numarası atayarak çalışmaların dijital ortamda kalıcı ve kolayca bulunabilir olmasını sağlamaktadır. Fen ve mühendislik alanındaki yenilikçi araştırmaları desteklemeye devam eden dergimiz, araştırmacılar için güvenilir ve dinamik bir yayın platformu olma vizyonunu kararlılıkla sürdürmektedir.

Bu dergi tüm içeriğini derhal, ücretsiz ve kalıcı olarak erişime sunar. Okuyucular ve kurumlar, makaleleri herhangi bir ücret ödemeden okuyabilir, indirebilir ve paylaşabilir.

Makale göndermek isteyen yazarlarımız, dergi internet sayfamızdan (https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid) kayıt yaptırarak, özgün bilimsel araştırma makalelerini çevrimiçi olarak gönderebilir ve süreci takip edebilirler. Dergimize yayınlanmak üzere başvurusu yapılan makaleler Dergi Park arayüzü ile en az iki hakem (çift taraflı kör hakemlik sistemi) tarafından değerlendirilmektedir.

Derginin Amacı

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

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, özgün bilimsel araştırmalar ile uygulama çalışmalarına yer veren bir dergidir. Dergide, fen ve mühendislik bilimlerinde yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri içeren bilimsel ve özgün araştırma makalesi türündeki çalışmalara yer verilir. Ayrıca, lisansüstü tezlerden hazırlanan yayınlar veya bu tezlerin bir alt çalışması olarak hazırlanan özgün ve daha önce hiçbir yerde yayımlanmamış olan araştırma makaleleri kabul edilmektedir.

Dergideki Yayın Çeşitliliği

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

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

İMTİYAZ SAHİBİ/OWNER

Mehmet KARAKAŞ — Afyon Kocatepe University, (Rector) (Turkiye)
e-mail: mkarakas@aku.edu.tr

EDİTÖRLER / EDITORS-IN-CHIEF

Baş Editör / Editor in Chief

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

Editor

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

YARDIMCI EDİTÖRLER / ASSOCIATE EDITORS

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

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

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

ALAN EDİTÖRLERİ/ EDITORIAL BOARD

FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

Biyoloji / Biology

Hakan TERZİ — Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
hterzi@aku.edu.tr

Fizik / Physics

Bekir ORUNCAK — Physics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
boruncak@aku.edu.tr

Kimya / Chemistry

Mürüvvet KURT — Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
muruvvetduz@aku.edu.tr

Ömer HAZMAN — Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
ohazman@aku.edu.tr

Matematik & İstatistik / Mathematics & Statistics

Ayça H. ATLI — Statistics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
aturkan@aku.edu.tr

Fatma KAYNARCA — Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
fkaynarca@aku.edu.tr

Ramazan EROL — Mathematics and Science Education, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
rerol@aku.edu.tr

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

Tuğba YALÇIN UZUN — Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
tyalcin@aku.edu.tr

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

Bilgisayar -Yazılım Mühendisliği / Computer-Software Engineering

Naim KARASEKRETER	Computer Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *karasekreter@aku.edu.tr*
Nevzat OLGUN	Software Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *nolgun@aku.edu.tr*
Özkan ARSLAN	Computer Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *oaslan@aku.edu.tr*

Elektrik-Elektronik Mühendisliği / Electric-Electronics Engineering

Emre AKARSLAN	Renewable Energy Systems, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *akarslan@aku.edu.tr*
Tolga ÖZER	*Electric-Electronic Engineering,* Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *tolgaozer@aku.edu.tr*
Uçman ERGÜN	Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *uergun@aku.edu.tr*

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

Mehmet KILINÇ	Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *mkilinc@aku.edu.tr*

İnşaat Mühendisliği & Ulaştırma / Civil Engineering & Transportatıon

Veli BAŞARAN	Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *vbasaran@aku.edu.tr*

Harita Mühendisliği / Geomatics Engineering

Ömer G. NARİN	Geomatics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *gokberknarin@aku.edu.tr*

Kimya & Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / Chemistry & Metallurgy and Materials Engineering

İ. Sinan ATLI	Metallurgical and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *sinanatli@aku.edu.tr*
Oğuzhan ALAGÖZ	Chemical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *oalagoz@aku.edu.tr*
Recep KURTULUŞ	Materials Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *rkurtulus@aku.edu.tr*

Maden & Jeoloji / Mines, & Geological Engineering

Can BAŞARAN	Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *cbasaran@aku.edu.tr*
Z. Ebru SAYIN	Mining Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *zerkan@aku.edu.tr*

Makine, İmalat & Otomotiv / Mechanical, Manufacturing & Automotive Engineering

Güray SONUGÜR	Mechatronics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *gsonugur@aku.edu.tr*
İbrahim YAVUZ	Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *iyavuz@aku.edu.tr*
Berkay ERGENE	Mechanical Engineering, Pamukkale University, (Turkiye) *bergene@pau.edu.tr*
Şükrü A. BAYDIR	Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkiye) *abaydir@aku.edu.tr*
Çağın BOLAT	Mechanical Engineering, Samsun University, (Turkiye) *cagin.bolat@samsun.edu.tr*

ETİK EDİTÖRÜ/ ETHICS EDİTOR

Ramazan EROL Mathematics and Science Education, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
rerol@aku.edu.tr

DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS

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

MİZANPAJ EDİTÖRLERİ / LAYOUT EDITOR

İsmail YILDIZ İscehisar Vocational School, Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
iyildiz@aku.edu.tr

H. Endam GÖKSU Afyon Kocatepe University, (Turkiye)
egoksu@aku.edu.tr

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

BİYOLOJİ / BIOLOGY

Araştırma Makalesi / Research Article
Comparative Bioinformatics Analysis of Transcriptomic Signatures and Regulatory Networks in BM-MSCs and UCB-MSCs: Molecular Insights for Regenerative Medicine **803-813**
Kİ-MKH'ler ve GKK-MKH'lerdeki Transkriptomik İmzaların ve Düzenleyici Ağların Karşılaştırmalı Biyoinformatik Analizi: Rejeneratif Tıp İçin Moleküler Çıkarımlar
Ahmet Karakuş

FİZİK / PHYSICS

Araştırma Makalesi / Research Article
Güneş Benzeri Titreşim Yapan Evrimleşmiş KIC 7341231 Yıldızının Karma Modlarının İncelenmesi **814-820**
Investigation of Mixed Modes in the Solar-like Oscillating Evolved Star KIC 7341231
Semihcan Ülgen, Zeynep Çelik Orhan

KİMYA / CHEMISTRY

Araştırma Makalesi / Research Article
Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Modified Kaolin via Adsorption **821-828**
Modifiye Kaolin Kullanarak Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Boyasının Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi
Mutlu Canpolat, Yalçın Altunkaynak

Araştırma Makalesi / Research Article
Çevre Dostu Nar Kabuğu, Biyokömür ve Aktif Karbon Kullanılarak Cr(III) İyonlarının Adsorpsiyonu **829-846**
Environmentally Friendly Pomegranate Peel, Biochar and Activated Carbon Using Adsorption of Cr(III) Ions
Hatice Demir Becerekli

Araştırma Makalesi / Research Article
Yeşil Sentez ve Kimyasal İndirgeme Yöntemlerinin Birleştirilmesiyle Hazırlanan Bimetalik Co–Zn–B Katalizörü Kullanılarak $NaBH_4$'ün Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi **847-861**
Hydrogen Production in the Hydrolysis of $NaBH_4$ Using Bimetallic Co–Zn–B Catalyst Prepared by Combined Base Methods
Mehmet Salih Keskin

Araştırma Makalesi / Research Article
Optimized sample preparation for reliable SEM and AFM analysis: A case-study of sol-gel synthesized TiO2 quantum dots **862-870**
SEM ve AFM Analizlerinde Güvenilir Sonuçlar için Optimize Edilmiş Numune Hazırlama: Sol-jel TiO_2 Kuantum Noktaları Örneği
Olcay Severgün, Murat Özen

Araştırma Makalesi / Research Article
DNA Binding Mode of Fluorine-Containing Cobalt(II) Phthalocyanine **871-877**
Flor İçeren Kobalt (II) Ftalosiyaninin DNA Bağlanma Modu
Nazli Farajzadeh Öztürk

Araştırma Makalesi / Research Article
Monte Carlo-based Robustness Study of Quantitative FTIR Metrics for Various Pharmaceutical Active Ingredients **878-886**
Farklı Farmasötik Etken Maddelere Yönelik Kantitatif FTIR Metriklerinin Monte Carlo Tabanlı Sağlamlık Analiz
Zehra Üstün, Nuray Kutu

Araştırma Makalesi / Research Article
Green Synthesis of Ag Nanoparticles in Thymus Extract and Use in Reduction of Organic Dyes **887-896**
Thymus Özütünde Ag Nanoparçacıkların Yeşil Sentezi ve Organik Boyaların İndirgenmesinde Kullanımı
Aylin Öz, Melek Tercan Yavaşoğlu

MATEMATİK & İSTATİSTİK / MATHEMATICS & STATISTICS

Araştırma Makalesi / Research Article
Standing Waves of the NLS Equation on Locally Finite Weighted Graphs: A Linking Geometry Approach **897-907**
Lokal Sonlu Ağırlıklı Graflar Üzerinde Doğrusal Olmayan Schrödinger Denkleminin Durağan Dalga Çözümleri: Linking Geometrisi Yaklaşımı
Setenay Akduman

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ / ELECTRIC AND ELECTRONIC ENGINEERING

Araştırma Makalesi / Research Article
Comparative Modeling of Afyonkarahisar Population Change Using Regression and ARIMA Approaches **908-917**
Afyonkarahisar Nüfus Değişiminin Regresyon ve ARIMA Yaklaşımlarıyla Karşılaştırmalı Modellenmesi
Abdil Karakan, Yüksel Oğuz, Hakan Demir

Araştırma Makalesi / Research Article
Design of a Microcontroller-Based Automatic Water Discharge Mechanism for Feeding a Pelton Turbine in Micro-Hydroelectric Systems **918-929**
Mikro-Hidroelektrik Sistemlerde Pelton Türbinini Beslemek İçin Mikrodenetleyici Tabanlı Otomatik Su Tahliye Mekanizmasının Tasarımı
Furkan Soysal, Sıtkı Kocaoğlu, Kaan Berk Çelik, Ruhi Can Dürlü, Mustafa Çelik, Ömer Önder Erat, Bülent Yeşilata

HARİTA MÜHENDİSLİĞİ / GEOMATICS ENGINEERING

Araştırma Makalesi / Research Article
Belisırma (Aksaray) Yerleşim Alanında Kaya Düşmesi Tehlikesinin İHA tabanlı 3B Modelleme ve Rockyfor3D Analizleri ile Değerlendirilmesi **930-939**
Assessment of Rockfall Hazard in the Belisırma (Aksaray) Settlement Area Using UAV-Based 3D Modeling and Rockyfor3D Analyses
İbrahim Çetin, Osman Korkmaz, Burhan Baha Bilgilioğlu

İNŞAAT & ULAŞTIRMA / CIVIL ENGINEERING & TRANSPORTATION

Araştırma Makalesi / Research Article
Donma–Çözülme Döngülerinden Kaynaklı Mukavemet Kayıplarının Katkı Maddeleri İle İyileştirilmesi
Improvement of Strength Losses Induced by Freeze–Thaw Cycles Using Chemical Additives
Murat Gülen — **940-953**

KİMYA & METALURJİ VE MALZEME / CHEMISTRY & METALLURGY AND MATERIALS

Araştırma Makalesi / Research Article
Investigation of the Combined Effect of Sandblasting Pressure and Angle on the Surface Characteristics of Titanium for Dental Implant Applications
Diş İmplantı Uygulamaları İçin Titanyumun Yüzey Özellikleri Üzerine Kumlama Basıncı ve Açısının Birleşik Etkisinin İncelenmesi
Ozan Yılmaz — **954-963**

Araştırma Makalesi / Research Article
PVA Tabanlı Kompozit Filmlerin Nanoindentasyon ile Enerji Sönümleme Davranışlarının İncelenmesi
Investigation of the Energy Absorption Behaviour of PVA-Based Composite Films by Nanoindentation
Özge Bildi Ceran — **964-977**

Araştırma Makalesi / Research Article
Sambucus nigra ve Olea europaea Ekstreleri Yüklü Elektro-eğirme Yöntemiyle Üretilmiş PLA/Jelatin Mikrofiber Matların Fizikokimyasal Karakterizasyonu
Physicochemical Characterization of Electrospun PLA/Gelatin Microfiber Mats Loaded with Sambucus nigra and Olea europaea Extracts
Emre Fatih Ediz, Veysel Murat Bostancı, Emrah Kavak — **978-990**

MADEN & JEOLOJİ / MINES, & GEOLOGICAL

Araştırma Makalesi / Research Article
İzmir İçin Homojenleştirilmiş Deprem Kataloğu ve Deprem Tehlikesi Analizi, Batı Anadolu, Türkiye
Homogenized Earthquake Catalog and Seismic Hazard Analysis for İzmir
Onur Tan, Özlem Karagöz — **991-1002**

MAKİNE , İMALAT & OTOMOTİV / MECHANICAL, MANUFACTURING & AUTOMOTIVE

Araştırma Makalesi / Research Article
Optimization of the T-Joint Used in the Interlocking Interface Geometry of Multi-Part Materials Produced by Additive Manufacturing
Eklemeli İmalatla Üretilen Çok Parçalı Malzemelerin Birbirine Kenetlenen Arayüz Geometrisinde Kullanılan T-Bağlantı Elemanının Optimizasyonu
Özgür Verim, Oktay Gökhan Çelik, Mehmet Ali Alkan — **1003-1012**

Araştırma Makalesi / Research Article
Stiren Akrilonitril ile Polietilen Tereftalatın Mekanik ve Termal İletkenlik Özelliklerinin Geliştirilmesi
nhancement of The Mechanical and Thermal Conductivity Properties of Polyethylene Terephthalate with Styrene Acrylonitrile
Yunus Kartal — **1013-1023**

Düzeltme Makalesi / Erratum Article
İslahiye-Hassa Trası Katkılı Çimento Harçlarının Dayanım ve Dayanıklılık Özelliklerinin Araştırılması
Investigation of the Strength and Durability Properties of Cement Mortars with Islahiye-Hassa Trace Additive
Hadaan Pehlivan, Mahmut Aytekin
1024

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1850855
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 803-813

Comparative Bioinformatics Analysis of Transcriptomic Signatures and Regulatory Networks in BM-MSCs and UCB-MSCs: Molecular Insights for Regenerative Medicine

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 28.12.2025
Kabul/Accepted: 28.06.2026
Yayımlandı/Published: 03.08.2026

Kİ-MKH'ler ve GKK-MKH'lerdeki Transkriptomik İmzaların ve Düzenleyici Ağların Karşılaştırmalı Biyoinformatik Analizi: Rejeneratif Tıp İçin Moleküler Çıkarımlar

Ahmet KARAKUŞ*

Bartın University, Faculty of Science, Department of Biotechnology, Bartın, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

Mesenchymal stem cells (MSCs) play a crucial role in regenerative medicine due to their multifaceted potential and immunomodulatory effects. To investigate the molecular heterogeneity between human BM-MSCs and UCB-MSCs, the GSE6029 dataset was analyzed through an integrative bioinformatics pipeline, including differential expression, pathway enrichment, PPI networks, and transcription factor/miRNA regulatory mapping. The analysis identified 739 differentially expressed genes (DEGs); 374 of these were upregulated in UCB-MSCs and 365 in BM-MSCs. UCB-MSCs exhibited a distinct transcriptomic profile in terms of RNA processing, proteasome, and spliceosome pathways, controlled by key genes such as *MYC* and *HSPA4*. In contrast, BM-MSCs showed significant enrichment in PI3K-Akt signaling, ECM-receptor interactions, and constitutive development. Central to this enrichment were the *COL4A1* and *MET* genes. Post-transcriptional mapping identified miR-20b-5p as a key regulator in UCB-MSCs, while miR-15a-5p and miR-26a-5p were dominant in the BM-MSC regulatory network. These findings suggest that UCB-MSCs exhibit molecular phenotypes associated with rapid proliferation and immunomodulation, while BM-MSCs appear more aligned with structural integration and orthopedic repair. This study proposes a preliminary molecular framework that may inform MSC source selection, suggesting that source-specific molecular characteristics could be leveraged to refine therapeutic strategies according to pathological requirements.

Keywords: *Mesenchymal stem cells; Transcriptomics ;Bioinformatic analysis; Hub genes; miRNA-target network; Regenerative medicine*

Öz

Mezenkimal kök hücreler (MKH'ler), çok yönlü potansiyelleri ve immünomodülatör etkileri nedeniyle rejeneratif tıpta çok önemli bir role sahiptir. İnsan kemik iliği mezenkimal kök hücreleri (Kİ-MKH) ve göbek kordon kanı mezenkimal kök hücreleri (GKK-MKH) arasındaki moleküler heterojenliği araştırmak için, GSE6029 veri seti, diferansiyel ekspresyon, yol zenginleştirme, protein-protein etkileşim ağları ve transkripsiyon faktörü/miRNA düzenleyici haritalama dahil olmak üzere bütünleyici bir biyoinformatik işlem hattı aracılığıyla analiz edildi. Analiz sonucunda 739 farklı şekilde ifade edilen gen (DEG) belirlendi; bunlardan 374'ü GKK-MKH'lerde, 365'i ise Kİ-MKH'lerde yukarı doğru düzenlenmişti. GKK-MKH'ler, *MYC* ve *HSPA4* gibi anahtar genler tarafından kontrol edilen, RNA işleme, proteazom ve splaysom yolları açısından zengin bir transkriptomik profil sergiledi. Bunun aksine, Kİ-MKH'ler PI3K-Akt yolağında, ECM-reseptör etkileşimlerinde ve yapısal gelişimde önemli ölçüde zenginleşme gösterdi; bu zenginleşmenin merkezinde *COL4A1* ve *MET* genleri yer alıyordu. Transkripsiyon sonrası haritalama, GKK-MKH'lerde miR-20b-5p'yi kilit bir düzenleyici olarak tanımlarken, Kİ-MKH'lerde miR-15a-5p ve miR-26a-5p baskın konumdaydı. Bu bulgular, göbek kordonu kanı kaynaklı mezenkimal kök hücrelerin (GKK-MKH'ler) hızlı çoğalma ve immünomodülasyonla ilişkili moleküler fenotipler sergilediğini, kemik iliği kaynaklı mezenkimal kök hücrelerin (Kİ-MKH'ler) ise yapısal bütünleşme ve ortopedik onarımla daha uyumlu olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Mezenkimal kök hücre; Transkriptomik; Biyoinformatik analiz; Merkez genler; miRNA-hedef ağı; Rejeneratif tıp*

1. Introduction

Mesenchymal stem cells (MSCs) are attracting significant interest in regenerative medicine and immunotherapy due to their versatile differentiation capacities, immunomodulatory effects, and ability to secrete bioactive molecules that support tissue repair and regeneration (Zhang et al. 2022, Andrzejewska et al. 2019). These characteristics make MSCs highly attractive candidates for treating a wide range of diseases, including autoimmune disorders, cardiovascular diseases, neurodegenerative injuries, and traumatic injuries (Pittenger et al. 2019, Wang et al. 2014).

Among the various MSC sources, bone marrow (BM) and umbilical cord blood (UCB) are two distinct stem cell

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ahmet KARAKUŞ e-posta/e-mail: akarakus@bartin.edu.tr

sources that have been most extensively studied and clinically applied due to their accessibility and reliability (Jones and McGonagle 2008, Kuçi et al. 2019). Although they share basic stem cell characteristics, BM-MSCs and UCB-MSCs differ significantly in their biological behaviors such as proliferation rate, differentiation potential, paracrine activity, and immunomodulation, which directly impacts their therapeutic efficacy (Heo et al. 2016, Hou et al. 2021).

These source-specific differences are supported by distinct molecular signatures, including variations in gene expression profiles, transcription factor networks, and signaling pathways (Ding et al. 2015). For example, BM-MSCs typically exhibit strong osteogenic differentiation capacity, making them suitable for bone and cartilage repair applications (Wang et al. 2021). In contrast, UCB-MSCs exhibit enhanced angiogenic and immunosuppressive capabilities, particularly beneficial in the treatment of ischemic injuries and inflammatory diseases (Li et al. 2015). Therefore, understanding these molecular differences is critical for selecting the optimal MSC source tailored to specific clinical indications. Identification and validation of these molecular signatures are highly important for clinical applications. Precise characterization of MSC subpopulations at the transcriptomic level enables the development of biomarkers with predictable therapeutic outcomes, making more effective and personalized cell-based therapies possible (Nekanti et al. 2010).

In addition, elucidation of key regulatory genes and pathways provides novel targets for genetic or pharmacological manipulations to enhance MSC functionality and safety. With the emergence of high-throughput sequencing technologies and advanced bioinformatics approaches, in silico analyses have become indispensable for systematically investigating the molecular complexity and differences of MSCs from different tissue sources (Xu et al. 2024). This approach allows for comprehensive differential gene expression profiling, pathway enrichment, and network analysis, providing a holistic view of MSC biology.

This study addresses this gap through a comparative transcriptomic analysis of BM-MSCs and UCB-MSCs using an integrative bioinformatics approach. Specifically, the publicly available GSE6029 dataset was analyzed to identify differentially expressed genes, assess functional enrichment, construct protein interaction networks for hub gene discovery, and predict potential transcription factor and miRNA-target regulatory interactions unique to each MSC source. This analysis provides an understanding of the molecular profiles of BM-MSCs and UCB-MSCs, offering candidate insights that may inform future functional validation studies. To explore these molecular differences, comparative transcriptomic studies are essential. The analysis of publicly available datasets, such as GSE6029 (Markov et al. 2007), offers a valuable opportunity to identify underlying distinctions between these cell sources using contemporary bioinformatics tools.

2. Materials and Methods

2.1 Data Source and DEG Identification

The GSE6029 dataset, procured from the NCBI Gene Expression Omnibus (GEO) database, consists of microarray profiles of 9 human mesenchymal stem cell samples. Specifically, the dataset includes 3 samples of bone marrow-derived mesenchymal stem cells (BM-MSCs) and 6 samples of umbilical cord blood-derived mesenchymal stem cells (UCB-MSCs). According to the original study (Markov et al. 2007) and GEO metadata, all cell lines were established from healthy donors. Specific donor demographics such as age, sex, culture passage numbers, or detailed isolation protocols were unavailable in the dataset metadata and could not be factored into the analysis. The dataset was generated using the Affymetrix Human Genome U133A Array platform. Differentially expressed genes (DEGs) between BM-MSC and UCB-MSC groups were identified via the GEO2R web tool (Barrett et al. 2013), which employs the limma package (Ritchie et al. 2015) to statistically compare gene expression levels between predefined groups. DEGs were selected based on a cutoff of an absolute log2 fold change (log_2FC) > 0.8 (upregulated in BM-MSCs) or log_2FC < –0.8 (upregulated in UCB-MSCs) and a nominal p-value < 0.05. It is important to note that the GEO2R web interface was used without applying multiple testing correction; therefore, nominal p-values were utilized for DEG identification. Based on these thresholds, 365 genes were upregulated in BM-MSCs and 374 genes in UCB-MSCs.

2.2 Gene Ontology and Pathway Enrichment Analysis

To investigate the functional roles of DEGs, Gene Ontology (GO) enrichment was conducted across Biological Process (BP), Cellular Component (CC), and Molecular Function (MF) categories using ShinyGO web tool (http://shinygo.jimmy.org) (Ge et al. 2020). In parallel, Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes (KEGG) pathway enrichment analysis was performed to identify significantly enriched signaling pathways. All terms and pathways with p-value < 0.05 were considered statistically significant.

2.3 Protein-Protein Interaction (PPI) Network Construction

To investigate protein-level interactions, DEGs were input into the STRING database (version 11.5) (Szklarczyk et al. 2021). Networks were constructed separately for upregulated genes in BM-MSCs and UCB-MSCs using a minimum required interaction score of 0.4 (medium confidence). The resulting networks were imported into Cytoscape software (version 3.8.2) for visualization and analysis.

2.4 Identification of Hub Genes

cytoHubba, a Cytoscape plugin (Chin et al. 2014) was used to identify hub genes based on network topology. The Degree algorithm was applied to rank nodes by connectivity, and the top 10 genes with the highest degrees in each group were designated as hub genes.

2.5 Prediction of Transcription Factors (TFs)

To predict transcriptional regulators of hub genes, the ChEA3 (ChIP-X Enrichment Analysis 3) platform was used (Keenan et al. 2019). Analyses were performed separately for BM-MSC and UCB-MSC-upregulated hub genes, and the top 10 transcription factors were selected based on mean rank scores across integrated reference databases. Network visualizations were generated in Cytoscape.

2.6 Identification of miRNA-Hub Gene Interactions

Hub genes were further analyzed for microRNA (miRNA) regulation using miRNet 2.0 (Chang et al. 2022), an integrated platform that combines multiple miRNA–target interaction databases. The hub gene lists were uploaded to miRNet, and human-specific interactions were extracted using default settings. Networks were visualized within miRNet, and key regulatory miRNAs were identified based on node degree.

3. Results and Discussion

3.1 Differentially Expressed Genes (DEGs)

A total of 739 DEGs were identified between UCB-MSCs and BM-MSCs, using thresholds of $\log_2FC > 0.8$ and $p < 0.05$. Of these, 365 genes were upregulated in BM-MSCs ($\log_2FC > 0.8$) and 374 genes were upregulated in UCB-MSCs ($\log_2FC < -0.8$). A volcano plot illustrates the distribution, significance, and magnitude of expression changes (Figure 1).

3.2 Functional Enrichment Analysis

To uncover functional differences between UCB-MSCs and BM-MSCs, DEGs were analyzed for enrichment in Gene Ontology (GO) terms including Biological Process (BP), Cellular Component (CC), Molecular Function (MF), as well as KEGG pathways.

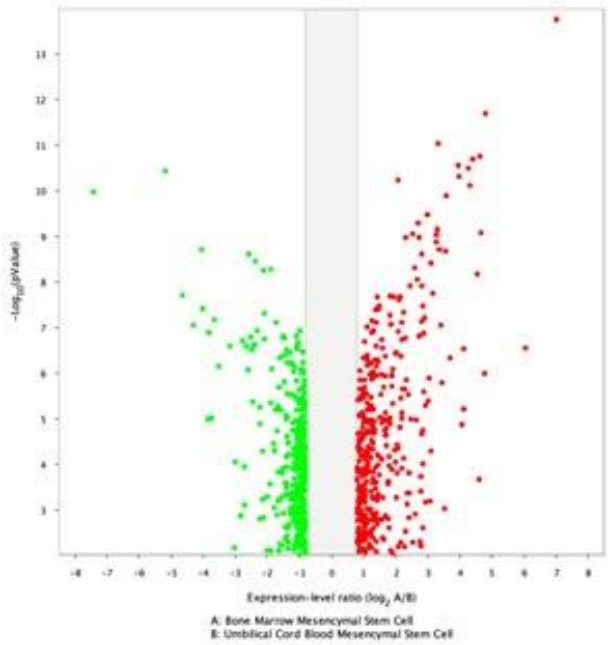


Figure 1. Volcano plot of differentially expressed genes between BM-MSCs and UCB-MSCs. Red dots represent genes significantly upregulated in BM-MSCs ($\log_2FC > 0.8$), green dots indicate genes upregulated in UCB-MSCs ($\log_2FC < -0.8$).

Downregulated genes in BM-MSCs (i.e., upregulated in UCB-MSCs; n=374) were enriched in GO Biological Processes such as cellular component biogenesis, protein-containing complex assembly, RNA processing, and mRNA splicing, suggesting heightened RNA-related biosynthetic activity in UCB-MSCs (Figure 2A). GO Cellular Component (GO-CC) analysis indicated localization in the nuclear lumen, nucleoplasm, catalytic complex, extracellular vesicles, and extracellular organelles (Figure 2B). GO Molecular Function (GO-MF) terms included nucleic acid binding, RNA binding, nucleotide binding, and ATP binding (Figure 2C).

Conversely, genes upregulated in BM-MSCs (n=365) were significantly enriched in GO- Biological Process terms such as signaling receptor binding, structural molecule activity, cell adhesion molecule binding system development, animal organ development, cellular development, and tissue development, indicating roles in morphogenesis and structural organization (Figure 2D). GO-CC terms included the extracellular region, vesicles, extracellular space, extracellular organelles, and cell junctions, reflecting features of extracellular matrix organization and intercellular communication (Figure 2E). GO-MF analysis highlighted metal ion binding, signal receptor binding, structural molecular activity, and cell adhesion molecule binding, consistent with signaling and adhesive properties of BM-MSCs (Figure 2F).

Upregulated genes in UCB-MSC, KEGG pathway analysis for these genes revealed enrichment in Huntington's disease, Alzheimer's disease, spliceosome, and

proteasome pathways (Table 1), indicating involvement in neurodegeneration-associated and proteolytic mechanisms. Upregulated genes in BM-MSC, KEGG pathway analysis showed enrichment in pathways in cancer, PI3K-Akt signaling pathway, and ECM–receptor interaction, underscoring survival, proliferation, and ECM communication mechanisms (Table 2).

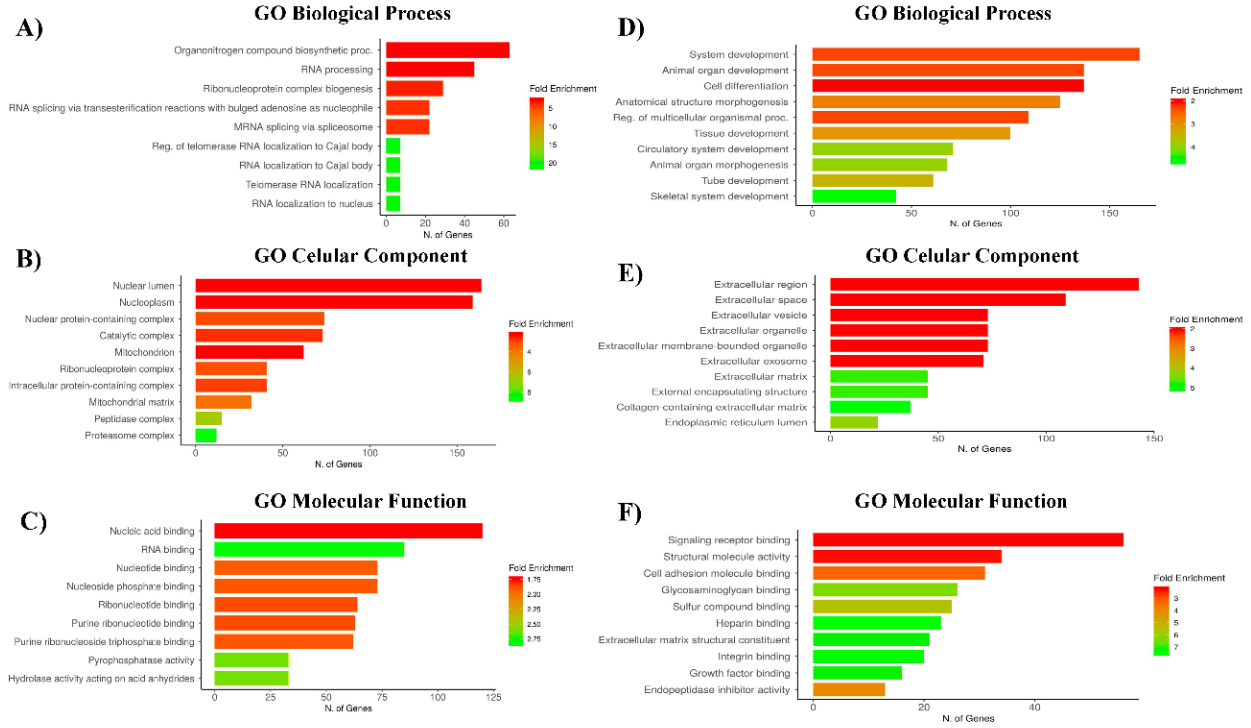


Figure 2. GO enrichment analysis of DEGs. (A–C) Enriched GO terms for genes upregulated in UCB-MSCs (downregulated in BM-MSCs): (A) Biological Process (BP), (B) Cellular Component (CC), (C) Molecular Function (MF). (D–F) Enriched GO terms for genes upregulated in BM-MSCs: (D) BP, (E) CC, (F) MF. Top 10 significantly enriched terms shown for each category (p-value < 0.05).

Table 1. KEGG Pathway Enrichment Analysis of Genes Upregulated in UCB-MSCs.

Pathway	Genes	p-Value
Metabolic pathways	*DHCR24, ADPGK, APIP, ATP5F1A, ATP5F1D, ATP5V0D1, NDUFS8, NDUFV1, NDUFA10, NDUFS5, NME1, NME4, ACAT1, ACO1, ALDH2, AKR1A1, AKR1B1, MGAT2, BLVRB, CANT1, CAMKMT, CDO1, DCTPP1, DGKZ, FUT8, FAH, GLA, GLUD1, GOT2, QRSL1, GCSH, GMPS, HMBS, ISYNA1, LIAS, MDH2, MOCOS, MTMR14, MTMR4, NEU1, ODC1, PRDX6, PISD, PTDSS1, PGD, PLOD3, RXLYT1, SMPD4, SYNJ2, UCK2*	3.2E-2
Spliceosome	*DDX23, LSM4, LSM7, U2AF1, ACIN1, NCBP1, PUF60, PQBP1, PRPF38B, PRPF4, SNRPD1, SNRNP40, SNRPA1, SF3A3, SF3B4, SF3B5*	2.5E-4
Huntington disease	*ATP5F1A, ATP5F1D, NDUFS8, NDUFV1, NDUFA10, NDUFS5, POLR2J3, TBPL1, CREB3L2, DNALI1, PSMA3, PSMB2, PSMB4, PSMD2, PSMC5, PSMD11, PSMD14, PSMD3, TUBB3, TUBB*	6.3E-5
Alzheimer disease	*ATP5F1A, ATP5F1D, BID, HRAS, NDUFS8, NDUFV1, NDUFA10, NDUFS5, APH1A, CAPN1, PSMA3, PSMB2, PSMB4, PSMD2, PSMC5, PSMD11, PSMD14, PSMD3, SLC11A2, TUBB3, TUBB*	5.1E-4
Proteasome	*PSMA3, PSMA5, PSMB10, PSMB2, PSMD2, PSMC5, PSMD11, PSMD14, PSMD3, PSME2, PSME4*	8.3E-9

Table 2. KEGG Pathway Enrichment Analysis of Genes Upregulated in BM-MSCs.

Pathway	Genes	p-Value
PI3K-Akt signaling pathway	*MET, TEK, ANGPT1, COMP, COL4A1, FGF7, FGFR2, IGF2, ITGA6, ITGA7, ITGB5, LAMA4, NGF, THBS2, THBS3*	4.7E-2
Proteoglycans in cancer	*FAS, MET, TIAM1, TIAMP3, EZR, FZD1, HSPB2, HIF1A, ITPR3, IGF2, ITGB5, LUM, PLCE1, TWIST1*	1.0E-3
Rap1 signaling pathway	*MET, TEK, TIAM1, ADCY7, ANGPT1, FGF7, FGFR2, ITGB2, NGF, PLCB4, PLCE2, PRKD1*	1.1E-2
TGF-beta signaling pathway	*SKIL, SMAD6, SMAD7, ACVR2A, FBN1, GREM2, INHBB, ID2, ID3, ID4, PITX2, TGFBR1*	4.4E-5
ECM-receptor interaction	*CD36, COMP, COL4A1, ITGA6, ITGA7, ITGB5, LAMA4, THBS2, THBS3*	1.1E-3

3.3 Protein-Protein Interaction (PPI) Network Analysis and Hub Genes

PPI networks for gene sets upregulated by both cells were constructed using STRING. The downregulated PPI network (genes upregulated in UCB-MSCs) included 374 nodes and 1681 edges, with an average node degree of 8.99 and a highly significant enrichment (PPI p-value = 1.0E-16). Hub genes such as *HSPA4, HSPA9, ATP5F1A, TUFM, NHP2, RUVBL1, RUVBL2, MYC, MRPS7*, and *NCBP* were identified and highlighted (Figure 3A). The upregulated PPI network (genes upregulated in BM-MSCs) comprised 365 nodes and 771 edges, average node degree of 4.22, also significantly enriched (PPI p-value < 1.0E-16). Hub genes included *BGN, COL5A1, FBN1, LUM, FGF7, MET, HIF1A, TIMP3, THBS2,* and *COL4A1* (Figure 3B). STRING networks in Cytoscape were simplified to reduce network complexity and improve clarity.

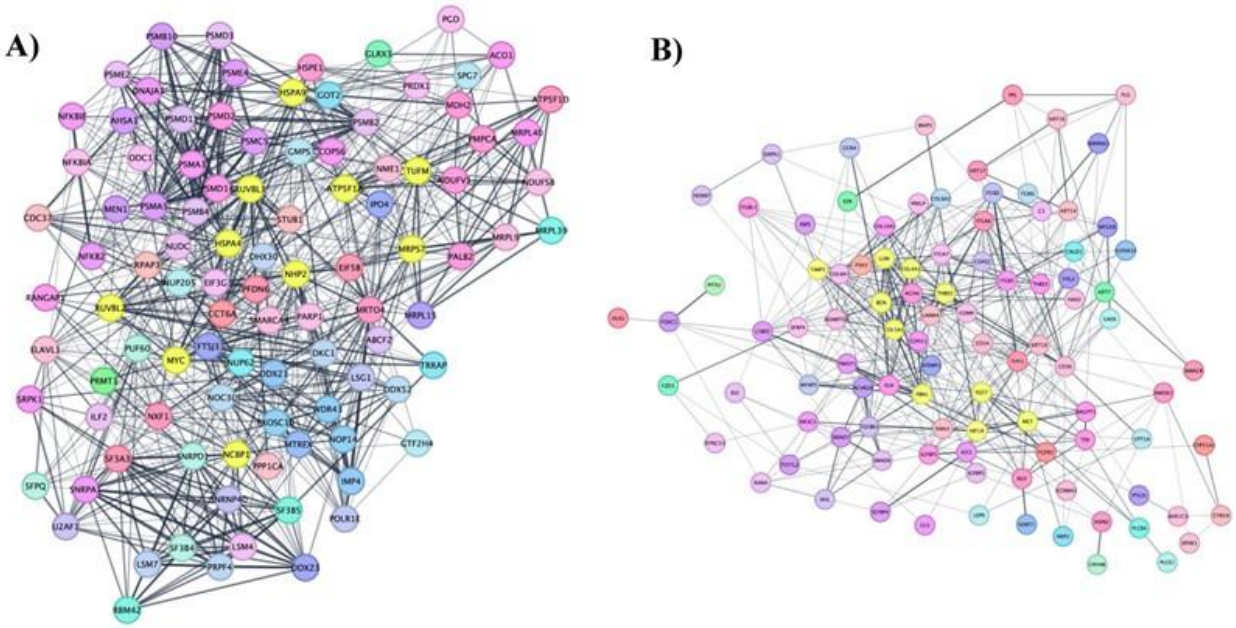


Figure 3. Protein–protein interaction (PPI) networks of DEGs. (A) PPI network of genes upregulated in UCB-MSCs. (B) PPI network of genes upregulated in BM-MSCs. Networks constructed using STRING database and visualized in Cytoscape.

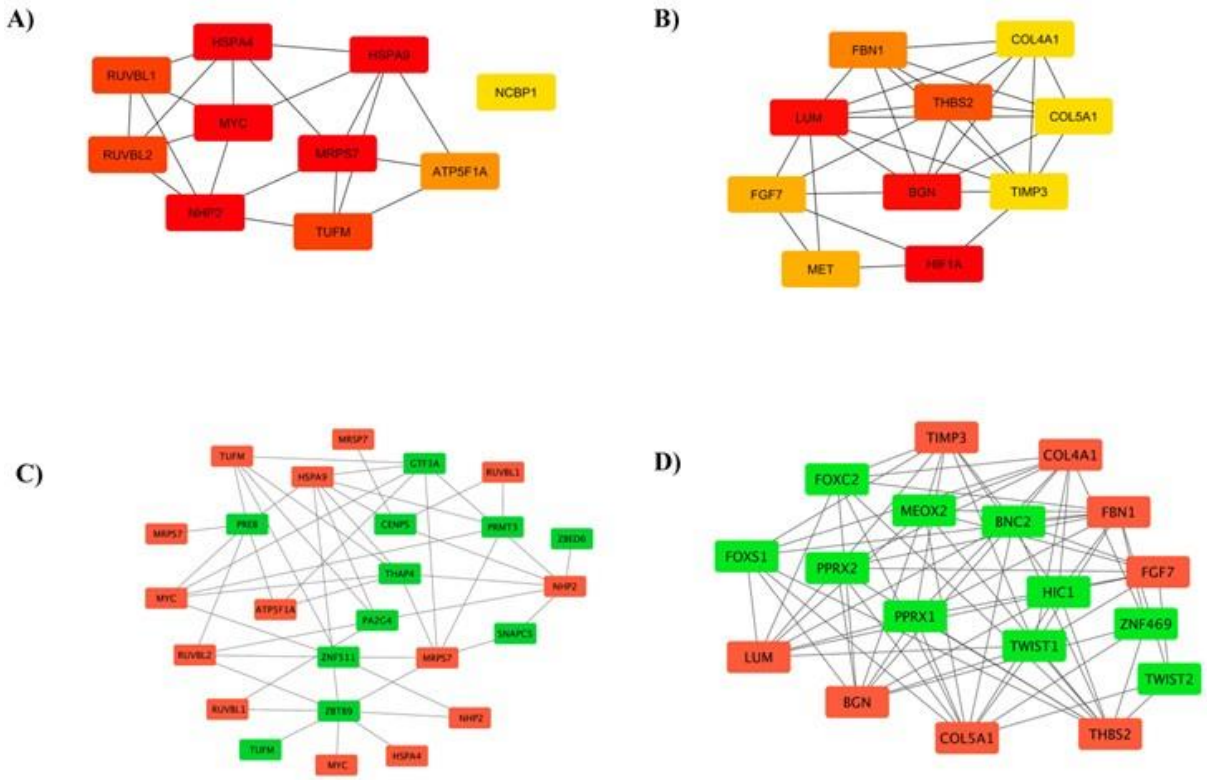


Figure 4. (A) Subnetwork of hub genes upregulated in UCB-MSCs. (B) Subnetwork of hub genes upregulated in BM-MSCs. (C) Top 10 TFs associated with UCB-MSC-upregulated hub genes. (D) Top 10 TFs regulating BM-MSC-upregulated hub genes.

In both networks, hub genes showed dense interconnectivity, forming hub-to-hub subnetworks (Figure 4A and 4B). For UCB-MSC-upregulated hubs (Figure 4A), roles in mitochondrial function and RNA processing are suggested. Node color gradients from red (most central) to yellow represent interaction strength. Notably, *NCBP* appeared disconnected from the other hubs in the UCB-MSC-upregulated network (Figure 4A), implying functional independence. For BM-MSC-upregulated hubs (Figure 4B), the observed dense connectivity implies coordinated roles in extracellular matrix (ECM) remodeling, cell adhesion, and tissue organization.

3.4 Transcription Factor (TF) Prediction

ChEA3-based TF prediction identified upstream regulators of the hub genes. For UCB-MSC-upregulated hub genes, predicted TFs included PA2G4, ZBTB9, PREB, THAP4, PRMT3, SNAPC5, ZNF511, ZBED6, GTF3A, and CENPS mostly involved in RNA processing and transcription regulation (Figure 4C). For BM-MSC-upregulated hub genes, TFs such as PRRX1, FOXS1, ZNF469, PRRX2, FOXC2, TWIST2, BNC2, HIC1, TWIST1, and MEOX2 were identified, many of which regulate development, EMT, and ECM organization (Figure 4D). Networks were visualized in Cytoscape with hub genes in red and TFs in green. Furthermore, the functional roles and regulatory effects of top transcription factors associated with hub genes upregulated in UCB-MSCs and BM-MSCs are presented in Table 3 and Table 4, respectively.

Table 3. Functional Roles and Regulatory Effects of Top Transcription Factors Associated with Hub Genes Upregulated in UCB-MSCs.

Transcription Factor (TF)	Target Hub Genes	Functional Annotation / Biological Role	Regulator Effect of TF
PA2G4	*HSPA9, RUVBL2, RUVBL1, NHP2, TUFM*	Transcriptional repressor involved in cancer progression and gene silencing	Repressor
ZBTB9	*HSPA9, HSPA4, MYC, RUVBL2, RUVBL1, NHP2, MRPS7, TUFM*	Regulates cell motility, cytoskeleton organization, and differentiation	Activator / Repressor
PREB	*HSPA9, ATP5F1A, RUVBL2, MYC, MRPS7, TUFM*	Modulates inflammation and cell survival	Activator
THAP4	*HSPA9, ATP5F1A, RUVBL2, MYC, NHP2, MRPS7, TUFM*	Regulates metabolism, lipid homeostasis, and DNA damage response	Repression
PRMT3	*HSPA9, MYC, RUVBL1, MRPS7*	Critical for inflammation and cell differentiation	Activator
SNAPC5	*NHP2, MRPS7*	Functions as transcriptional activator and repressor; chromatin remodeling	Activator / Repressor
ZNF511	*RUVBL2, MYC, NHP2, MRPS7, TUFM*	Oncogenic TF regulating cell cycle, apoptosis, and metabolism	Activator
ZBED6	*NHP2*	Stress-inducible TF modulating apoptosis and cell adaptation	Repression
GTF3A	*HSPA9, ATP5F1A, MYC, NHP2, MRPS7, TUFM*	Transactivator of MHC class II genes; immune system function	Activator
CENPS	*HSPA9, HSPA4, RUVBL1, NHP2, MRPS7*	Forms heterodimers with MYC; regulates growth and differentiation genes	Activator

Table 4. Functional Roles and Regulatory Effects of Top Transcription Factors Associated with Hub Genes Upregulated in BM-MSCs.

Transcription Factor (TF)	Target Hub Genes	Functional Annotation / Biological Role	Regulator Effect of TF
PRRX1	*FGF7, COL5A1, LUM, COL4A1, BGN, TIMP3, THBS2, FBN1*	Regulation of myogenic differentiation and extracellular matrix organization	Activator
FOXS1	*COL5A1, LUM, COL4A1, BGN, TIMP3, THBS2, FBN1*	Epigenetic regulation of EMT and transcriptional repression	Repressor
ZNF469	*COL5A1, COL4A1, BGN, THBS2, FBN1*	Control of tissue morphogenesis and ECM-related pathways	Activator
PRRX2	*FGF7, COL5A1, LUM, COL4A1, BGN, TIMP3, THBS2, FBN1*	Modulation of cell proliferation and developmental signaling cascades	Activator
FOXC2	*COL5A1, LUM, COL4A1, BGN, TIMP3, THBS2, FBN1*	Maintenance of genome stability and regulation of transcriptional activity	Activator
TWIST2	*FGF7, COL5A1, THBS2, FBN1*	Regulation of mesenchymal development and lineage specification	Activator
BNC2	*FGF7, COL5A1, LUM, COL4A1, BGN, TIMP3, THBS2, FBN1*	Chromatin organization and genome architecture modulation	Repressor
HIC1	*FGF7, COL5A1, LUM, COL4A1, BGN, TIMP3, THBS2, FBN1*	Transcriptional repression of neuronal genes and regulation of differentiation	Repressor
TWIST1	*FGF7, COL5A1, LUM, COL4A1, BGN, TIMP3, THBS2, FBN1*	EMT regulation and RNA Pol II-mediated gene expression	Activator
MEOX2	*FGF7, COL5A1, LUM, COL4A1, BGN, TIMP3, THBS2, FBN1*	Transcriptional regulation and DNA replication via cohesin complex	Activator

3.5 miRNA-Hub Gene Interaction Analysis

To investigate post-transcriptional regulation, miRNA–hub gene interactions were analyzed using miRNet 2.0. Separate networks were constructed for hub genes upregulated in UCB-MSCs and BM-MSCs. As indicated in Table 5, the top miRNAs were identified based on degree (number of target hub genes) and betweenness centrality (regulatory influence within the network).

In the upregulated UCB-MSC hub genes, hsa-miR-20b-5p, hsa-miR-423-5p, hsa-let-7a-5p, hsa-miR-34a-5p, and hsa-miR-196a-5p showed the highest degree values (9), indicating strong regulatory potential. Members of the let-7 family (let-7a/b/c/e/i-5p) were also prominent, suggesting roles in differentiation and extracellular matrix (ECM) regulation (Figure 5A).

For upregulated BM-MSC hub genes, hsa-miR-15a-5p and hsa-miR-26a-5p were the top miRNAs, both with high degree (9) and the highest betweenness scores (5.53). Other key regulators included let-7a/b/c/e/f-5p, hsa-miR-17-5p, and hsa-miR-20a-5p, which are known to regulate RNA processing, apoptosis, and stem cell activity (Figure 5B).

Table 5. Top miRNAs Interacting with Upregulated Hub Genes in UCB-MSCs and BM-MSCs.

Upregulated UCB-MSC miRNA and Hub Genes Interaction			Upregulated BM-MSC miRNA and Hub Genes Interaction		
miRNA	**Degree**	**Betweenness**	**miRNA**	**Degree**	**Betweenness**
hsa-miR-20b-5p	9	1.950646	hsa-miR-15a-5p	9	5.528808
hsa-miR-423-5p	9	1.950646	hsa-miR-26a-5p	9	5.528808
hsa-let-7a-5p	9	1.950646	hsa-let-7a-5p	8	1.716699
hsa-let-7b-5p	8	1.649777	hsa-let-7b-5p	8	1.716699
hsa-let-7c-5p	9	1.950646	hsa-let-7c-5p	8	1.716699
hsa-miR-196a-5p	9	1.950646	hsa-let-7e-5p	8	1.716699
hsa-let-7i-5p	9	1.950646	hsa-let-7f-5p	8	1.716699
hsa-miR-34a-5p	9	1.950646	hsa-miR-17-5p	8	1.716699
hsa-let-7e-5p	8	1.638378	hsa-miR-19a-3p	8	4.36873
hsa-miR-15a-5p	8	1.649777	hsa-miR-20a-5p	8	4.36873

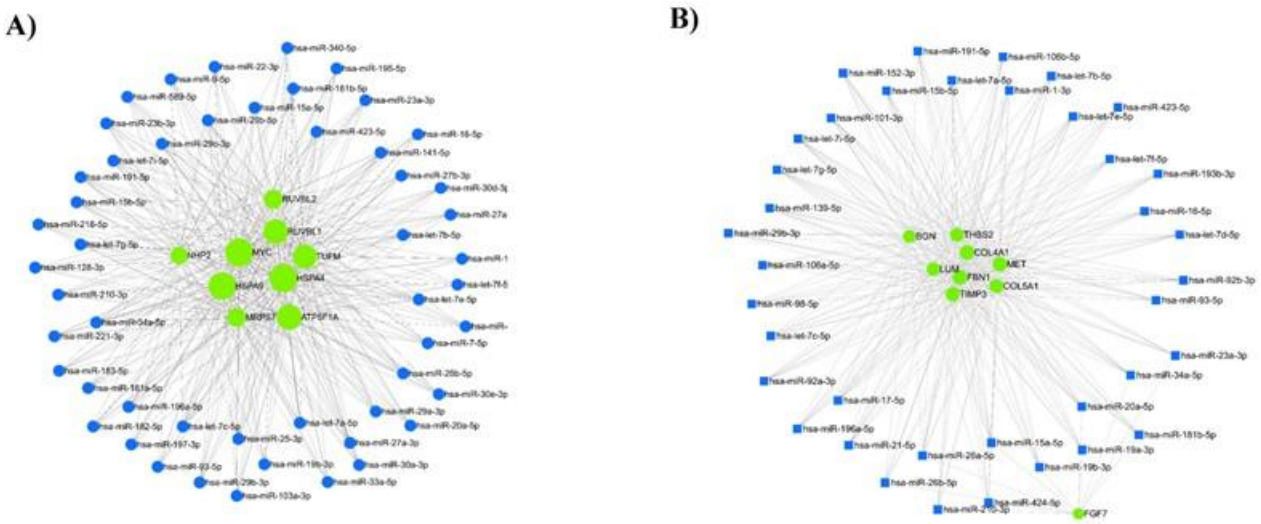


Figure 5. miRNA–hub gene interaction networks. (A) Predicted miRNAs targeting hub genes upregulated in UCB-MSCs. (B) Predicted miRNAs targeting hub genes upregulated in BM-MSCs. Networks were generated using miRNet platform.

3.6 *Comparison with Original Dataset Study*

To provide a direct and systematic cross-validation of the present reanalysis against the foundational study by Markov et al. (2007), Table 6 summarizes the key findings reported in the original study alongside the results recovered under the current analytical pipeline. This comparison is intended to clarify which findings are reproduced, which are newly identified, and where discrepancies emerge along with their probable methodological explanations.

As shown in Table 6, several key biological themes originally identified by Markov et al. (2007) are directionally consistent with the present findings. The superior proliferative and adipogenic capacity of UCB-MSCs, originally attributed to *HGF, SDF1/CXCL12,* and *PPARG* expression, is now understood at a systems level: *MYC* and *HSPA4* emerge as central hub genes coordinating RNA processing, proteasome, and spliceosome pathway enrichment, suggesting a broader transcriptional program underpinning this phenotype. For

BM-MSCs, the chondrogenic signature originally linked to *COMP, AGC1,* and *COL10A1* is partially recovered — *COMP* is represented within the PI3K-Akt signaling gene set (Table 2), and *COL4A1 and MET* emerge as dominant hub genes in ECM-receptor and structural pathways. The absence of *AGC1* and *COL10A1* among the top-ranked hub genes under the current thresholds likely reflects differences in the analytical strategy: the present pipeline applies a log2FC > 0.8 cutoff combined with nominal p-values and network topology-based hub ranking, which prioritizes highly connected genes rather than markers of highest fold-change.

Table 6. Structured comparison of findings between Markov et al. (2007) and the present re-analysis of the GSE6029 dataset

Finding Category	Markov et al. (2007) Original Findings	Present Re-analysis (GSE6029, Current Thresholds)
UCB-MSC proliferation markers	High expression of *HGF, SDF1/CXCL12, PPARG*; high growth rates and adipogenic potential	Consistent: *MYC* and *HSPA4* identified as hub genes; systemic enrichment of RNA processing, proteasome, and spliceosome pathways corroborates superior proliferative capacity. *HGF/SDF1/PPARG* not among top hub genes under current log2FC > 0.8 threshold, though directionally consistent.
BM-MSC chondrogenic markers	*COMP, AGC1, COL10A1* associated with chondrogenic superiority	Partially consistent: *COL4A1* and *MET* are top hub genes in BM-MSCs; ECM-receptor interaction and PI3K-Akt pathways enriched. *COMP* is present in PI3K-Akt gene list (Table 2). *AGC1* and *COL10A1* not recovered as hub genes under current thresholds — likely due to differences in analytical pipeline and FDR criteria.
Regulatory networks	Not investigated at systems level; marker-level gene expression reported	Novel contribution: TF networks (PRRX1, FOXS1, TWIST1/2 for BM-MSC; PA2G4, ZBTB9 for UCB-MSC) and miRNA regulatory layers (miR-20b-5p in UCB-MSC; miR-15a-5p, miR-26a-5p in BM-MSC) identified — not present in original study.
Pathway analysis	Not performed; individual gene markers characterized	Novel contribution: KEGG pathway enrichment reveals spliceosome, proteasome, Huntington/Alzheimer disease pathways in UCB-MSCs; PI3K-Akt, ECM-receptor interaction, TGF-beta pathways in BM-MSCs.
Discrepancy note	-	Discrepancies arise from: (1) updated bioinformatics pipeline (limma/GEO2R vs. original methods); (2) log2FC threshold of 0.8 applied here vs. unconstrained in original; (3) nominal p-value used without FDR correction, which may inflate DEG count; (4) systems-level network topology prioritizes connectivity over single-gene significance.

Importantly, the present study extends the original findings by mapping post-transcriptional and epigenetic regulatory layers — specifically, transcription factor networks and miRNA–hub gene interactions — that were not investigated by Markov et al. (2007). These constitute a genuinely novel contribution, rather than a mere replication, of the original dataset analysis.

4. Discussion

The transcriptomic divergence between UCB-MSCs and BM-MSCs observed in this study is inherently linked to the developmental and microenvironmental contexts of their respective niches (Hass et al. 2011). The results indicate that despite sharing fundamental stem cell properties, these cell types exhibit distinct molecular signatures that may reflect functional specialization (Dominici et al. 2006).

A key finding of this study is the enrichment of RNA metabolism and proteostasis pathways in UCB-MSCs, suggesting a heightened state of transcriptional plasticity (Batsali et al. 2019). The identification of MYC as a central hub gene in UCB-MSCs is noteworthy, as it may underpin the superior expansion rates often reported for neonatal sources (Wilson et al. 2008, Nagamura-Inoue 2014). Furthermore, the upregulation of heat shock proteins like HSPA4 suggests a robust stress adaptation mechanism, which is critical for cell survival in inflammatory environments (Yuan et al. 2025).

In contrast, BM-MSCs exhibited a program heavily oriented toward structural development. The enrichment of the PI3K-Akt signaling pathway and hub genes such as *COL4A1* is consistent with the well-established role of BM-MSCs in orthopedic regeneration (Infante and Rodriguez 2018). Post-transcriptional regulation via miRNAs like hsa-miR-26a-5p is consistent with the involvement of BM-MSCs in structural repair (Han and Fan 2021).

The findings of this study provide a critical molecular framework that may inform the strategic selection of MSC sources in clinical applications. The distinct transcriptomic profiles identified here suggest that the therapeutic use of MSCs should not be viewed as a 'one-size-fits-all' approach; instead, the source may be deliberately matched to the clinical objective (Han et al. 2019). For instance, the metabolic and RNA-processing signature of

UCB-MSCs positions them as a candidate source for conditions requiring rapid cellular response, such as systemic inflammatory diseases (Kuçi et al. 2019). Conversely, the structural and ECM-oriented signature of BM-MSCs suggests potential utility in reconstructive therapies and bone tissue engineering (Kostadinova et al. 2025). By delineating these source-specific programs, this study emphasizes that achieving optimal clinical efficacy depends on aligning the biological strengths of the MSC source with the pathological demands of the patient.

Building on the marker-level distinctions originally characterized by Markov et al. (2007) — UCB-MSCs linked to growth factors such as *HGF, SDF1/CXCL12,* and *PPARG,* and BM-MSCs to chondrogenic markers including COMP, *AGC1*, and *COL10A1* — the present re-analysis reframes these source-specific differences at the systems level. The proliferative capacity of UCB-MSCs appears associated with systemic activation of RNA processing, proteasome, and spliceosome pathways centered on hub genes such as *MYC* and *HSPA4*, whereas the orthopedic potential of BM-MSCs is reflected in enrichment of PI3K-Akt signaling and ECM-receptor interactions converging on *COL4A1* and *MET*.

The present study further extends this framework by mapping transcription-factor and miRNA-based regulatory layers. Notably, miR-20b-5p emerges as a candidate regulator within the proliferative profile of UCB-MSCs, while miR-15a-5p and miR-26a-5p appear linked to the structural-repair features of BM-MSCs.

Taken together, the present analysis expands upon the original marker-level characterization by Markov et al. (2007) by elevating isolated gene-level observations to a

systems-biology perspective. BM-MSCs and UCB-MSCs exhibit distinct transcriptomic patterns and candidate regulatory features that could inform future studies on source-specific applications. However, it must be emphasized that, as an entirely in silico study relying on a single microarray dataset with a limited sample size, the present findings are exploratory and hypothesis-generating in nature. The identification of hub genes, transcription factor networks, and miRNA regulatory interactions represents a foundation for future experimental investigations rather than a basis for definitive clinical recommendations. Rigorous validation — including independent cohort replication, qRT-PCR, Western blot, and functional gene knockdown/overexpression studies — is required before these transcriptomic distinctions can be translated into actionable clinical guidelines for MSC source selection.

The GSE6029 dataset was selected due to its unique comparative design encompassing both BM-MSCs and UCB-MSCs from healthy donors, despite limitations inherent to 2007 microarray platforms. This provided a homogeneous and well-characterized platform crucial for directly comparing the transcriptomic profiles of these two distinct MSC types at that time. However, microarray technology inherently offers lower resolution and a more limited dynamic range compared to contemporary RNA-sequencing (RNA-seq) or single-cell RNA sequencing (scRNA-seq) approaches. Future investigations employing advanced methodologies, especially scRNA-seq, are warranted to resolve MSC heterogeneity at single-cell resolution, thereby complementing these macro-level findings.

In addition, the differential gene expression analysis conducted via the GEO2R web tool relied on nominal p-values without multiple testing corrections, such as False Discovery Rate (FDR) adjustment. While GEO2R allows for rapid and accessible analysis, multiple testing correction was not applied in the present pipeline. Therefore, the presented DEG lists and subsequent downstream analyses (e.g., hub genes, regulatory networks) should be interpreted with caution, recognizing the potential impact of an unadjusted p-value on the false-positive rate. Future studies, ideally incorporating robust statistical pipelines with FDR corrections, are essential to validate and refine these specific findings.

Several limitations of this study warrant consideration. First, the analysis is based on a single publicly available dataset (GSE6029) with a limited sample size (n = 9), which may not fully capture the biological variance inherent to MSC populations (Shakya et al. 2019). Second, the GEO2R-based differential expression analysis relied on nominal p-values, as multiple testing correction was not applied through this interface; this increases the potential for false-positive findings, and all downstream results should be interpreted with this caveat in mind. Third, the predictions of PPI networks, transcription factor binding, and miRNA–target interactions are entirely computational and derived from curated databases; they do not constitute experimental evidence of functional interactions. Fourth, donor-specific variables such as age and sex, which can influence the MSC transcriptome, were not available within the dataset metadata (Rojewski and Weber 2008). Future studies employing RNA-sequencing or single-cell RNA-sequencing approaches with larger, well-characterized cohorts and rigorous statistical frameworks will be essential to validate and extend the candidate regulators and pathways proposed here.

5. Conclusion

In conclusion, this integrative bioinformatics analysis of the GSE6029 dataset provides insights into the distinct transcriptomic profiles of BM-MSCs and UCB-MSCs.

Specifically, profiles of differentially expressed genes, enriched biological pathways, potential hub genes, and regulatory networks were mapped to underscore the molecular heterogeneity between these two MSC sources.

While these findings indicate that BM-MSCs exhibited transcriptomic features associated with bone regeneration, and UCB-MSCs in immunomodulation, certain limitations must be noted, including the inherent constraints of microarray platforms, small sample sizes, and reliance on nominal p-values.

These computational predictions warrant rigorous experimental validation and further investigation using contemporary high-throughput sequencing technologies and larger cohorts. Nevertheless, this study proposes a molecular framework that can contribute to the informed selection of MSC sources for specific regenerative medicine applications and guides future research directions into their therapeutic potential.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

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

Declaration of Competing Interest

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

Data Availability Statement

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

References

Andrzejewska, A., Lukomska, B. and Janowski, M., 2019. Concise review: Mesenchymal stem cells: from roots to boost. *Stem Cells*, 37(7), 855-864.

Barrett, T., Wilhite, S. E., Ledoux, P., Evangelista, C., Kim, I. F., Tomashevsky, M., Marshall, K. A., Phillippy, K. H., Sherman, P. M., Holko, M., Yefanov, A., Lee, H., Zhang, N., Robertson, C. L., Serova, N., Davis, S. & Soboleva, A., 2013. NCBI GEO: archive for functional genomics data sets—update. *Nucleic Acids Research*, 41(D1), D991-D995.

Batsali, A. K., Kastrinaki, M. C., Papadaki, H. A. and Pontikoglou, C., 2019. Mesenchymal stem cells derived from Wharton's Jelly of the umbilical cord: biological properties and emerging clinical applications. *Current Stem Cell Research & Therapy*, 14, 58-71.

Chang, L., Zhou, G., Soufan, O. and Xia, J., 2022. miRNet 2.0: network-based visual analytics for miRNA functional analysis and systems biology. *Nucleic Acids Research*, 50, W217-W227.

Chin, C. H., Chen, S. H., Wu, H. H., Ho, C. W., Ko, M. T. and Lin, C. Y., 2014. CytoHubba: identifying hub objects and sub-networks from complex interactome. *BMC Systems Biology*, 8, S11.

Ding, D. C., Chang, Y. H., Shyu, W. C. and Lin, S. Z., 2015. Human umbilical cord mesenchymal stem cells: a new era for stem cell therapy. *Cell Transplantation*, 24(3), 339-347.

Dominici, M., Le Blanc, K., Mueller, I., Slaper-Cortenbach, I., Marini, F., Krause, D., Deans, R., Keating, A., Prockop, Dj. and Horwitz, E., 2006. Minimal criteria for defining multipotent mesenchymal stromal cells. The International Society for Cellular Therapy position statement. *Cytotherapy*, 8(4), 315-317.

Ge, S. X., Jung, D. and Yao, R., 2020. ShinyGO: a graphical enrichment tool for animals and plants. *Bioinformatics*, 36, 2628-2629.

Han, X. and Fan, Z., 2021. MicroRNAs regulation in osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells. *Frontiers in Dental Medicine*, 2, 747068.

Han, Y., Li, X., Zhang, Y., Han, Y., Chang, F. and Ding, J., 2019. Mesenchymal Stem Cells for Regenerative Medicine. *Cells*, 8(8), 886.

Hass, R., Kasper, C., Böhm, S. and Jacobs, R., 2011. Different populations and sources of human mesenchymal stem cells (MSC): A comparison of adult and neonatal tissue-derived MSC. *Cell Community Signaling*, 9, 12.

Heo, J. S., Choi, Y., Kim, H. O., 2016. Comparison of molecular profiles of human mesenchymal stem cells derived from bone marrow, umbilical cord blood, placenta, and adipose tissue. International Journal of *Molecular Medicine*, 37, 115-125.

Hou, W., Duan, L., Huang, C., Li, X., Xu, X., Qin, P., Hong, N., Wang, D. and Jin, W., 2021. Cross-tissue characterization of heterogeneities of mesenchymal stem cells and their differentiation potentials. *Frontiers in Cell and Developmental Biology*, 9, 781021.

Infante, A. and Rodriguez, C. I., 2018. Osteogenesis and aging: lessons from mesenchymal stem cells. *Stem Cell Research & Therapy*, 9(1), 244.

Jones, E. and McGonagle, D., 2008. Human bone marrow mesenchymal stem cells in vivo. *Rheumatology*, 47, 126-131.

Keenan, A. B., Torre, D., Lachmann, A., Leong, J., Wojciechowicz, K. and Ma'ayan, A., 2019. ChEA3:

transcription factor enrichment analysis by orthogonal omics integration. *Nucleic Acids Research*, 47, W212-W224.

Kostadinova, M., Raykovska, M., Simeonov, R., Lolov, S. and Mourdjeva, M., 2025. Recent advances in bone tissue engineering: enhancing the potential of mesenchymal stem cells for regenerative therapies. *Current Issues in Molecular Biology*, 47(4), 287.

Kuçi, S., Kuçi, Z., Schäfer, R., Spohn, G., Winter, S., Schwab, M., Salzmann-Manrique, E., Klingebiel, T. and Bader, P., 2019. Molecular signature of human bone marrow-derived mesenchymal stromal cell subsets. *Scientific Reports*, 9(1), 1774.

Li, C. Y., Wu, X. Y., Tong, J. B., Yang, X. X., Zhao, J. L., Zheng, Q. F., Zhao, G. B. and Ma, Z. J., 2015. Comparative analysis of human mesenchymal stem cells from bone marrow and adipose tissue under xeno-free conditions for cell therapy. *Stem Cell Research & Therapy*, 6(1), 55.

Markov, V., Kusumi, K., Tadesse, M. G., William, D. A., Hall, D. M., Lounev, V., Carlton, A., Leonard, J., Cohen, R. I., Rappaport, E. F., Saitta, B., 2007. Identification of cord blood-derived mesenchymal stem/stromal cell populations with distinct growth kinetics, differentiation potentials, and gene expression profiles. *Stem Cells and Development*, 16(1), 53-73.

Nagamura-Inoue, T. and He, H., 2014. Umbilical cord-derived mesenchymal stem cells: Their advantages and potential clinical utility. *World Journal of Stem Cells*, 6(2), 195-202.

Nekanti, U., Mohanty, L., Venugopal, P., Balasubramanian, S., Totey, S. and Ta, M., 2010. Optimization and scale-up of Wharton's jelly-derived mesenchymal stem cells for clinical applications. *Stem Cell Research*, 5(3), 244-254.

Pittenger, M. F., Discher, D. E., Péault, B. M., Phinney, D. G., Hare, J. M. and Caplan, A. I., 2019. Mesenchymal stem cell perspective: cell biology to clinical progress. NPJ Regenerative Medicine, 4(1), 22.

Ritchie, M. E., Phipson, B., Wu, D., Hu, Y., Law, C. W., Shi, W. & Smyth, G. K., 2015. limma powers differential expression analyses for RNA-sequencing and microarray studies. *Nucleic Acids Research*, 43(7), e47.

Rojewski, M. T., Weber, B. M. and Schrezenmeier, H., 2008. Phenotypic characterization of mesenchymal stem cells from various tissues. *Transfusion Medicine and Hemotherapy*, 35(3), 168-184.

Shakya, M., Lo, C. C. and Chain, P. S. G., 2019. Advances and Challenges in Metatranscriptomic Analysis. *Frontiers in Genetics*, 10, 904.

Szklarczyk, D., Gable, A. L., Nastou, K. C., Lyon, D., Kirsch, R., Pyysalo, S., Jensen, L. J. and von Mering, C., 2021. The STRING database in 2021: customizable protein-protein networks, and functional characterization of user-uploaded gene/measurement sets. *Nucleic Acids Research*, 49, D605-D612.

Wang, Q., Li, J., Wang, S., Deng, Q., Wang, K., Dai, X., An, Y., Dong, G., Ke, W., Chen, F. and Liu, L., 2021. Single-cell transcriptome profiling reveals molecular heterogeneity in human umbilical cord tissue and culture-expanded mesenchymal stem cells. *FEBS Journal*, 288(18), 5311-5330.

Wang, Y., Chen, X., Cao, W. and Shi, Y., 2014. Plasticity of mesenchymal stem cells in immunomodulation: pathological and therapeutic implications. *Nature Immunology*, 15(11), 1009-1016.

Wilson, A., Murphy, M. J., Oskarsson, T., Kaloulis, K., Bettess, M. D., Oser, G. M., Pasche, A. C., Knabenhans, C., Macdonald, H. R. and Trumpp, A., 2008. c-Myc controls the balance between hematopoietic stem cell self-renewal and differentiation. *Genes & Development*, 22, 2118-2123.

Xu, X., Wang, Y., Tan, X., Hu, Y., Zhang, X., Zhang, M., Wang, Y., Wu, J. and Hou, Y., 2024. Intravenous application of human umbilical cord mesenchymal stem cells alleviate neuropathic pain by suppressing microglia activation in rats. *Heliyon*, 10(13), e33340.

Yuan, Y. L., Huang, Q., Li, S., Zhang, X. and Wang, W. L., 2025. The role of heat shock proteins in tumorigenesis and their potential as targets for anti-tumor therapy. *Stem Cell Research & Therapy*, 178379.

Zhang, C., Han, X., Liu, J., Chen, L., Lei, Y., Chen, K., Si, J., Wang, T., Zhou, H., Zhao, X. and Zhang, X., 2022. Single-cell transcriptomic analysis reveals the cellular heterogeneity of mesenchymal stem cells. *Genomics, Proteomics & Bioinformatics*, 20(1), 70-86.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1893848
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 814-820

Güneş Benzeri Titreşim Yapan Evrimleşmiş KIC 7341231 Yıldızının Karma Modlarının İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 21.02.2026
Kabul/Accepted: 06.05.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Investigation of Mixed Modes in the Solar-like Oscillating Evolved Star KIC 7341231

Semihcan ÜLGEN [1,2*], Zeynep ÇELİK ORHAN[1]

[1] *Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümü, Bornova, İzmir.*
[2] *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Astronomi ve Uzay Bilimleri Anabilim Dalı, Bornova, İzmir.*

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Güneş benzeri titreşimler yapan evrimleşmiş yıldızlarda gözlenen karma modlar sayesinde yıldızların çekirdek bölgeleri hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir, çünkü bu tür titreşimler yıldızın merkezinde g-modu, yüzey katmanlarında ise p-modu gibi davranmaktadır. Bu yıldızlarda görülen bu tür titreşimler, iç yapı modellerinin yardımıyla evrimleşmiş yıldızların çekirdeklerindeki helyum bolluğu ve yaşları hakkında ayrıntılı bilgiler vermektedir. Bu kapsamda, evrimleşmiş ve oldukça yaşlı bir yıldız olan KIC 7341231 incelenmiştir. Yıldızın temel parametrelerinin MESA evrim koduyla hassas olarak elde edilmiştir. Yıldıza ait iç yapı modelleri, yıldızın hem asterosismik hem de asterosismik olmayan gözlemsel parametrelerini en iyi şekilde temsil etmektedir. Yıldızın kütlesi ve yarıçapı sırasıyla 0.79 $M_{\odot}$ ve 2.62 $R_{\odot}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca yıldızın yaşı modeller aracılığıyla 11.80 Gyıl olarak elde edilmiştir. Son olarak, karma modların analizinde geliştirilen $<d_{n1}>$ parametresi kullanılarak bu yıldızın merkezindeki helyum çekirdeğin özellikleri ilk kez bu çalışmada belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *yıldız sismolojisi, yıldız iç yapı ve evrimi, evrimleşmiş yıldızlar, karma modlar.*

Abstract

Mixed modes observed in solar-like oscillating evolved stars provide a unique opportunity to probe their internal structures. These oscillations behave as gravity modes (g-modes) in the deep interior and as pressure modes (p-modes) in the outer layers, allowing direct access to the stellar core properties. Through detailed modeling and analysis of these oscillations, valuable constraints can be placed on the helium abundance and structural properties of evolved stellar cores.In this study, the evolved and relatively old star KIC 7341231 was selected for detailed investigation. Stellar models were constructed using the MESA evolutionary code to determine its fundamental parameters. The models were optimized to simultaneously reproduce both asteroseismic and non-asteroseismic observational constraints.The mass and radius of the star were determined to be 0.79 $M_{\odot}$and 2.62 $R_{\odot}$, respectively. Its age was estimated to be 11.87 Gyr from the best-fitting models. Finally, by employing the newly developed $<d_{n1}>$ parameter in the analysis of mixed modes, the properties of the helium core of this star were determined for the first time in this work.

Keywords: *astroseismology, stellar interior and evolution, evolved stars, mixed modes.*

1. Giriş

Yıldız sismolojisiyle (asterosismoloji) yıldızlarda görülen titreşimler incelenerek yıldızların iç yapı ve evrimi hakkında detaylı bilgiler elde edilmektedir. Günümüzde ana hedeflerinden biri güneş benzeri titreşim yapan yıldızları gözlemek olan CoRoT (Costes vd. 2004), Kepler (Borucki vd. 2010) ve TESS (Ricker vd. 2009) uzay teleskopları sayesinde çok sayıda bu tür titreşim yapan yıldızın gözlemi yapılmıştır. Özellikle anakol yıldızlarına göre daha düşük genlikli titreşimlere sahip olan güneş benzeri titreşim yapan evrimleşmiş yıldızların sayısı, uzay teleskoplarıyla yapılan gözlemler sayesinde önemli ölçüde artmıştır. Güneş benzeri titreşim yapan evrimleşmiş yıldızlarda gözlenen karma modlar yıldızın merkezi bölgelerinde g-(kütle çekimi) modu ve yüzeyde p-(basınç) modu gibi davrandığı için yıldızın özellikle özek bölgeleri hakkında bilgi taşımaktadır. Bu çalışmada Kepler'in gözlemlediği ve karma mod gösteren KIC 7341231 yıldızı *MESA* evrim kodu modelleriyle detaylı olarak incelenmiştir. Bu yıldızın MESA (Paxton vd. 2011; 2013; 2018) evrim kodunun içinde yer alan "*astero*" koduyla ilk kez modelleri yapılmıştır. Çelik Orhan vd. (2021) çalışmasından farklı olarak yıldızın gözlenen *l*=1 ve 2 titreşim frekansları da detaylı olarak yapılan modellerle incelenmiştir. Özellikle *l*=1 modunun hem gözlemsel hem de modeller ile incelenerek yıldızın özeği hakkında bilgiler ilk kez bu çalışmada elde edilmiştir.

Yıldızlarda güneş benzeri titreşimlerin gözlenebilmesi için yıldızların yüzeyinde ince bir konvektif katmanın bulunması yeterlidir. Bu titreşimler sayesinde yıldızın yapısal ve evrimsel özellikleri hakkında asterosismoloji ve iç yapı modelleri kullanarak detaylı bilgi elde edilmektedir, çünkü güneş benzeri titreşim gösteren yıldızlar için geliştirilen ölçeklendirme ilişkileri sayesinde (Kjeldsen ve

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Semihcan ÜLGEN e-posta/e-mail: astrosemih@gmail.com

Bedding 1995) sadece gözlem verileri kullanılarak tek yıldızların kütle ve yarıçapları sırasıyla %2-3 ve %1-2 hassasiyetle belirlenmektedir (Metcalfe vd. 2014, Mathur vd. 2012, Yıldız vd. 2019). Bu ilişkiler çok önemlidir, çünkü tek bir yıldızın doğrudan gözlem verileriyle kütlesinin belirlenmesi oldukça zordur. Günümüzde ölçeklendirme ilişkisiyle yıldızın evriminde ve yapısında birincil önemli role sahip olan kütle oldukça hassas olarak belirlenmektedir. Böylece yıldız iç yapı modelleriyle bu yıldızların yapısal ve evrimsel süreçleri detaylı olarak incelenmektedir (Chaplin ve Miglio 2013). Bu sayede yıldızların titreşim frekansları da kullanılarak yapılan modellerle belirlenmesi nispeten zor olan yıldızların yaşları da oldukça hassas olarak tespit edilebilmektedir.

Ayrıca güneş benzeri titreşim yapan yıldızların özek bölgelerini anlamadaki rolü çok önemlidir, çünkü yapılan gözlemlerden alınan fotonlar yıldızın merkezinden yüzeye kadar yolculuğu sırasında en son yüzey bölgeleri tarafından soğurulduğu için o bölgeler hakkında gözlemsel bilgiler vermektedir. Yıldız evriminin doğası gereği ortaya çıkan merkezde g modu gibi yüzeyde p modu gibi davranan ve karma modlar sayesinde yıldızların özekleri hakkında da detaylı bilgi elde edilmektedir. Bu sayede yapılan çalışmalarda kırmızı dev yıldızların ve alt dev yıldızların özeklerinin yüzeylerine göre sırasıyla 10 ve 5 kat hızlı döndüğü gözlem verileri kullanılarak tespit edilmiştir (Beck vd. 2012, Deheuvels vd. 2012). Bu tespitler özellikle yıldız iç yapı modelleri çalışan astrofizikçiler için çok önemlidir, çünkü özellikle evrimleşmiş yıldızlarda diferansiyel döneminin iç yapı modellerinde ihmal edilmeyecek kadar etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Bir başka çalışmada Çelik Orhan vd. (2023) karma mod üzerine yapılan incelemelerde seçilen güneş benzeri titreşim yapan alt dev dört yıldızın karma modları iç yapı modelleriyle elde edilmiştir. Bu sayede karma modlar kullanılarak geliştirilen ilişkilerden yıldızların özek bölgesindeki helyumun yapısı ve yaşını tespit eden yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada da Çelik Orhan vd. (2023) çalışmasında yer alan ilişkiler seçilen KIC 7341231 yıldızının MESA evrim koduyla detaylı olarak modellenmesiyle test edilmiştir. Böylece bu evrimleşmiş yıldızın merkezi bölgeleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Bu çalışma seçilen KIC 7341231 yıldızının MESA evrim koduyla ilk kez karma mod gösteren *l*=1 titreşim frekanslarını kullanarak özek bölgelerini incelemeye dayanmaktadır. Bu kapsamda Bölüm 2'de KIC 7341231 yıldızının literatürden alınan gözlem verileri verilmiştir. Bölüm 3'te kullanılan MESA evrim kodunun özelliklerine yer verilmiştir. Bölüm 4'te MESA evrim kodunun sonuçları ve elde edilen bulgular sunulmuştur. Son olarak Bölüm 5'te elde edilen bulgular kullanılarak elde edilen sonuçlar ve yapılan tartışmaya yer verilmiştir.

2. KIC 7341231 yıldızının gözlemsel verileri

Karma modların üzerine çalışma yapılacak olan KIC 7341231 (HIP 92775, G205-42) yıldızı evrimleşmiş bir yıldızdır. Çizelge 1'de yer alan gözlemsel parametrelerden biri [Fe/H] olup -1.640 dex ve sıcaklık ve kütle çekim ivmesi sırasıyla 5233 K ve 3.55 dex olarak Appourchaux vd. (2012) çalışmasından alınmıştır. Yıldızın tayftan elde edilen gözlem verilerinin yanında detaylı incelemeler için asterosismik olan büyük ayrılma ($\Delta\nu$) ve maksimum genlik frekansı (ν_{max}), Takeda vd. (2016) çalışmasından alınmıştır. Yıldızın büyük ayrılması 28.95 μHz olması da yıldızın evrimleşmiş bir yıldız olduğunu göstermektedir. Bu parametreler yıldızın asterosismik incelemelerinde kullanılmıştır.

Çizelge 1: Model yapımında kullanılan KIC 7341231 yıldızının asterosismik olan ν_{max} (maximum genlik frekansı), $\Delta\nu$ (büyük ayrılma) , ΔP (periyot aralığı) ve asterosismik olmayan T_{eff} (etkin sıcaklık), logg (yüzey çekim ivmesi), [Fe/H] (metal bolluğu), π (paralaks), G (G bandındaki parlaklık) gözlem parametreleri.

T_{eff} (K)	5233± 100
logg (dex)	3.550 ± 0.030
[Fe/H] (dex)	-1.640 ± 0.06
π (mas)	4.2685 ± 0.0102
G (mag)	9.771± 0.002
ν_{max} (μHz)	368
$\Delta\nu$ (μHz)	28.95 ±0.2
ΔP (μHz)	112.75 ±0.3

3. MESA evrim kodunun özellikleri

Seçilen bu yıldızın iç yapı modelleri MESA (v24.08.01) evrim kodu ile yapılmıştır. Bu paketin içinde yer alan "astero" modülü kullanılmıştır. "astero" modülü sayesinde yıldızın asterosismik olan ve olmayan tüm gözlem parametreleri modellerle temsil edilmiştir. Modellerde konveksiyon karışım ölçek uzunluğu teoremi (Bohm-Vitense, 1958) ile tanımlanmıştır. Saydamsızlık tabloları olarak Iglesias ve Rogers (1993, 1996) kullanılmıştır.

Çizelge 2: KIC 7341231 yıldızını temsil eden en iyi modelin sonuçları. M, R, Teff, logg, Y (helyum bolluğu), α (konveksiyon karışım ölçek uzunluğu), t (yaş), Δν, ν_{max} .

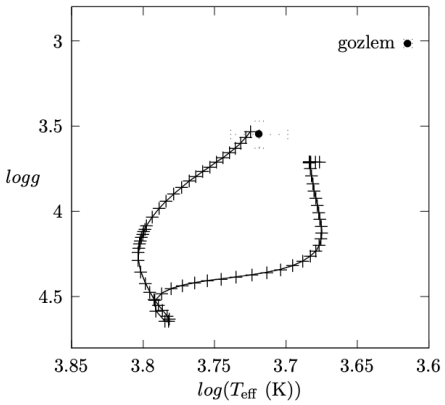
Yıldız adı	M ($M_{\odot}$)	R ($R_{\odot}$)	Teff (K)	logg	Y	Z	α	T (Gyıl)	$\Delta\nu$ (μHz)	ν_{max} (μHz)
KIC 7341231	0.79 ±0.02	2.62±0.03	5271 ±100	3.50±0.08	0.260 ±0.200	0.0010 ±0.0008	1.150	11.80±2.26	28.92 ±0.20	366.75

Yüksek sıcaklık bölgelerinde OPAL saydamsızlık tablolarını, düşük sıcaklık bölgelerinde ise Ferguson vd. (2005) tarafından üretilen tabloları kullanılmaktadır. Nükleer reaksiyon hızları için Angulo vd. (1999) ile Caughlan ve Fowler (1988) esas alınmıştır. KIC 7341231 yıldızının kütlesinin küçük olduğu literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Çelik Orhan vd. 2021). Bu yüzden küçük kütleli olan bu yıldızın modelleri difüzyonlu olarak yapılmıştır. Ayrıca yıldızın metal bolluğu Çizelge 1'de oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu yüzden de yıldızın tüm yapılan modellerinde anakol öncesi dahil edilmiştir.

Seçilen yıldızın güneş benzeri titreşimleri de modellerle elde edilip incelenmesi bu çalışmada amaçlanmaktadır. Bu yüzden güneş benzeri titreşim frekansları atmosferik koşullardan önemli ölçüde etkilendiğinden, yapılan iç yapı modellerinde "photosphere" seçeneği tercih edilmiştir. Tayfsal gözlem parametrelerini en iyi temsil eden model elde edildikten sonra bu modele ait titreşim frekansları ADIPLS paketi kullanılarak hesaplanmıştır (Christensen-Dalsgaard 2008).

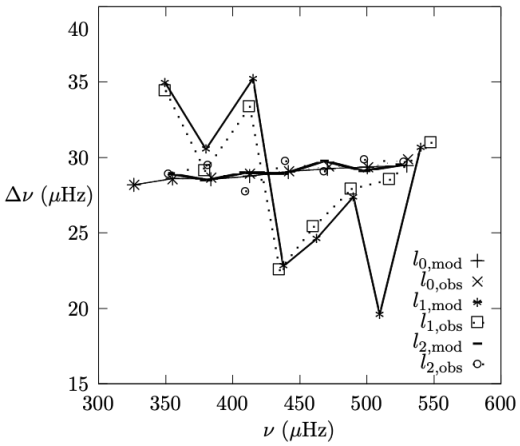
4. KIC 7341231 modellerden elde edilen sonuçlar

Evrimleşmiş yıldız olan KIC 7341231 yıldızının MESA iç yapı modelleri detaylı olarak yapılmıştır. Karma modların incelenmesi için yıldızın *l*=1 ve *l*=2 titreşim frekanslar ilk defa iç yapı modelleri ile elde edilmiştir. Seçilen bu yıldız Çelik Orhan vd. (2021)'nin seçtiği 15 yıldız arasında yer almaktadır. Ancak Çelik Orhan vd. (2021) çalışmasında seçilen bu yıldızlar, MESA evrim kodunun "star" modülüyle sadece gözlenen *l*=0 titreşim frekanslarını kullanarak modellenmiştir. Bu çalışma da ise KIC 7341231 yıldızının MESA kodundaki "astero" modülü ile iç yapı modelleri yapılmıştır. "astero" modülü star modülünden oldukça farklıdır. "star" modülü ile yıldızların titreşim frekansının elde etmek için ilk önce asterosismik olmayan gözlem parametrelerine iyi uyum sağlayan model elde edilir. Daha sonra ADIPLS (Chistensen-Dalsgaard 2018) paketiyle gözlem frekanslarının elde edilmesi için fgong dosyası elde edilir. Böylece en iyi temsil eden modelden sonra frekansların en iyi şekilde temsil edilmesine dikkat edilmiştir. Özellikle doğrudan gözlemlerle belirlenen $\Delta\nu$ ve ν_{max} frekansları modellerle oldukça hassas olarak hesaplanmıştır. Ancak bu çalışma da ise KIC 7341231 yıldızının "astero" modülü ile yapılan modellerinde asterosismik olan ve olmayan tüm gözlem parametreleri esas alınarak *l*=0, 1 ve 2 başta olmak üzere $\Delta\nu$ ve ν_{max} da en iyi temsil edildiği model elde edilmesi amaçlanmıştır. Çizelge 2'de elde edilen model sonuçları verilmiştir. Burada yıldızın kütlesi Çelik Orhan vd. (2021) çalışmasındaki gibi 0.79 $M_\odot$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 1: KIC 7341231 yıldızının en iyi temsil eden model ve gözlem verilerinin uyumunu gösteren Kiel grafiği.

Metal bolluğu gözlenen [Fe/H] değeri esas alınarak hesaplanmıştır. Yıldızın helyum bolluğu (Y) ise 0.260 olarak alınmıştır. Çelik Orhan vd. (2021) çalışmasında Z=0.010 (ağır element bolluğu) olarak aldıkları modellerde yıldızın yaşını 12.75 Gyıl olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada da yıldızın Z değeri 0.0010 olarak hesaplandığında yaş 11.80 Gyıl olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar kendi içinde oldukça tutarlıdır, çünkü elde edilen sonuçlar hata aralığında kalmaktadır. Çelik Orhan vd. (2021) çalışmasında yıldızın yarıçapını 2.59 $R_\odot$ olarak modellerden elde etmişken bu çalışma da yapılan modellerde 2.62 $R_\odot$ olarak yarıçap belirlenmiştir. Bu da *l*=0, 1 ve 2 frekanslarının fit edilmesinden kaynaklı olan ve hata aralığında kalan bir sonuçtur. Elde edilen modelin Kiel diyagramı Şekil 1'de verilmiştir. Bu diyagramdan da yıldızın evrimleşmiş yıldız olarak modellendiği açıkça görülmektedir.



Şekil 2. KIC 7341231 yıldızının gözlenene *l*=0, 1 ve 2 titreşim frekansının modellerden elde edilen titreşim frekanslarıyla kıyaslanmasını veren büyük ayrılma frekans grafiği.

Ayrıca bu şekilde yapılan modellerle yıldızın model ve gözlem verilerinin uyumu ortaya çıkmaktadır. Şekil 2'de de yıldızın gözlem parametrelerine en uyumlu olan modelden elde edilen titreşim frekansların büyük ayrılmaya karşı frekans grafiği gözlenen titreşim

frekanslarıyla birlikte verilmiştir. Bu grafikten yıldızın gözlemsel ve model titreşim frekanslarının oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

4.1. Karma modlar kullanılarak yıldızın özek bölgesi hakkında elde edilen bilgiler

Bu çalışmanın en özgün yanlarından biri de karma mod gösteren *l*=1 titreşim frekanslarının hem modeller hem de gözlemsel veriler kullanılarak incelenmesidir. Karma modlar yıldızların özek ve özeğe yakın kısımlarının incelenmesini sağlayan titreşim frekanslarıdır. Karma modların incelenmesi sayesinde Deheuvels vd. (2012) ve Beck vd. (2012) birbirinden bağımsız yaptıkları çalışmalarla evrimleşmiş yıldızların merkezden yüzeyine kadar dönme profillerini elde etmişlerdir. Bu sayede yıldızların gözlenen frekanslarını kullanarak teorik olarak açıklanan ama gözlemsel olarak şimdiye kadar veri alınmamış olan özeğin yüzeyden daha hızlı döndüğüne dair gözlemsel kanıtlar elde etmişlerdir. Bu çalışmalarda *l*=0, 1 ve 2 titreşim frekanslarında görülen yarılmalardan faydalanarak kırmızı devlerin ve alt devlerin sırasıyla özeklerinin yüzeylerinden yaklaşık olarak 10 ve 5 kat daha hızlı döndüğü elde edilmiştir. Bir başka çalışma da ise Çelik Orhan vd. (2023) yaptıkları çalışmalarda *l*=1 titreşim frekanslarını seçtikleri dört alt dev yıldız için hem model hem de gözlem verileri kullanılarak karma modlarla yıldızın özeğinin yapısı hakkında detaylı bilgi elde etmişlerdir. Böylece seçilen dört yıldızdan yola çıkarak yıldızın helyum özeğinin yapısını ve yaşını belirleyen yeni bir parametre (<d_{n1}>) elde etmişlerdir. Bu çalışma kapsamında oldukça evrimleşmiş bir yıldız olan KIC 7341231 için karma modlardan elde edilen <d_{n1}> parametresini hesaplayıp yıldızın özek yapısıyla ilgili bilgi elde edilmiştir. Böylece alt devler için geliştirilmiş bu ilişkinin kırmızı dev bir yıldız için testi yapılmıştır.

Çizelge 3: KIC 7341231 evrimleşmiş yıldızın gözlem ve modelden elde edilen güneş benzeri titreşim frekansları.

n	l_{obs}=0	l_{mod}=0	l_{obs}=1	l_{mod}=1	l_{obs}=2	l_{mod}=2
8	299.038	298.731	315.473	314.734	323.415	323.261
9	327.266	326.927	349.882	349.723	352.322	352.214
10	355.830	355.556	378.993	380.260	381.841	380.719
11	384.508	384.119	412.346	415.489	409.609	409.738
12	413.474	412.887	434.861	438.307	439.352	438.660
13	442.581	441.978	460.278	462.904	468.430	468.432
14	472.001	471.235	488.188	490.283	498.277	497.550
15	501.395	500.625	516.727	509.909	527.974	527.071
16	531.282	530.107	547.714	540.573	—	–
17	560.893	569.248	587.640	590.630	—	–

4.1.1. Özek He yoğunluğu

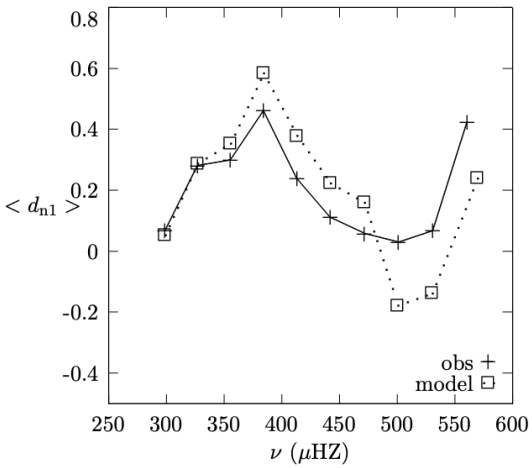
Güneş benzeri titreşim yapan evrimleşmiş yıldızların karma modlarının incelenmesi ile yıldızların özek bölgeleri hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Bu konuda literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır. En güncel çalışmalardan biri de Çelik Orhan vd. (2023) yaptıkları çalışmadır. Bu çalışma sayesinde evrimleşmiş yıldızların özek bölgeleri hakkında bilgi sahibi olmak için karma mod gösteren *l*=1 titreşim frekanslarının analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada ilk defa <d_{n1}> olan karma mod ile özek hakkında bilgi içeren bir ilişki tanımlanmıştır. Bu ilişki sayesinde seçilen dört tane alt dev yıldızın özek ve yaşının tahmini yapılmıştır. Bu çalışma da ise kırmız dev kolunda olan evrimleşmiş bir yıldız olan KIC 7341231 yıldızı için test edilmiştir. <d_{n1}> parametresini elde etmek için yıldızın karma mod gösteren *l*=1 titreşim frekansları kullanılarak Şekil 3'teki <d_{n1}>'e karşın frekans grafiği çizilmiştir. <d_{n1}>, Çelik Orhan vd. (2023) belirttiği yöntemle elde edilmiştir. Şekil 3'e f(x) uyumu temsili yapılarak Çizelge 4'teki hem model hem de gözlem verileri kullanılarak <d_{n1}> değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra yine Çelik Orhan vd. (2023) çalışmasında yer alan denklem (10) ile Çizelge 4'teki ortalama helyum özeğin yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu da model verilerinden elde edilen ortalama helyum özeğin yoğunluğu ile Çizelge 4'teki sonuçlar kıyaslanmıştır. Buradan <d_{n1}> kullanılarak elde edilen ortalama yoğunluğun modellerden hesaplanan ortalama yoğunlukla oldukça uyumlu olduğu açıkça görülmektedir. Bu da Çelik Orhan vd. (2023) çalışmasındaki alt devler için yapılan bu ilişkinin KIC 7341231 yıldızı için de kullanılabileceğini göstermektedir. Böylece evrimleşmiş yıldızlardan biri olan KIC 7341231 yıldızının özeğinin yoğunluğunu belirleme de <d_{n1}> değerinin kullanılmasının uygun olduğu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4: Model ve gözlem l=1 frekansları kullanılarak elde edilen <d_{n1}> değerleri ve yıldızın özek helyum bolluk arasındaki ilişki.

<d_{n1obs}>	<d_{n1mod}>	M_{Hecore} $(M_\odot)$	R_{Hecore} $(R_\odot)$	t_{mod} (Gyıl)	t_{dn1} (Gyıl)	log($g/g_\bullet$)	log($g_{dn1}/g_\bullet$)	log($\rho/\rho_\bullet$)	log($\rho_{dn1}/\rho_\bullet$)
0.20408	0.195678	0.1547	0.003575	11.8	11.45	3.02	4.89	2.84	3.22

4.1.2. Özek He kütle çekimi

Güneş benzeri titreşim yapan yıldızlardan güç tayfı elde edildiğinde bu yıldızın maksimum genlik frekansını kolayca belirlenebilmektedir. ν_{max} değeri de yıldızın kütle çekim ivmesiyle ve etkin sıcaklığıyla orantılı bir ilişkiye sahiptir. Dolayısıyla yıldızın ν_{max} frekansı kullanılarak kütle çekim ivmesini hesaplanabilmektedir. Öte yandan Çelik Orhan vd. (2023) çalışmasında karma mod gösteren *l*=1 titreşim frekanslarından elde edilen $<d_{n1}>$ değeri hesaplanabilirse bu durumda yıldızın özeğindeki helyumun kütle çekim ivmesi ve yıldızın özeği hakkında bilgi edilmektedir. Bu ilişkiler evrimleşmiş yıldızı olan ve ilk kez *l*=1 frekansları da bu çalışma da modellerle temsil edilen KIC 7341231 yıldızı için test edilmiştir. Bunun sonuçları da Çizelge 4'te yer almaktadır. Çalışmalarında yer alan denklem (9) kullanılarak seçilen bu yıldızın yapılan hesaplamalar Çizelge 4'te yer almaktadır. Bu çizelgede model ile $<d_{n1}>$ ile hesaplanan *log g* değerlerinin oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3: KIC 7341241 yıldızının özek bölgesinin incelenmesi için çizilen $<d_{n1}>$ karşı frekans grafiği.

4.2. Yıldızın yaşını karma moddan hesaplama

Yıldızların en zor belirlenen parametrelerinden biri de yaştır, çünkü doğrudan gözlem verileriyle yaşın belirlenmesi çok zordur. Onun yerine yıldızın gözlemsel parametreleri kullanılarak yapılan modeller yardımıyla yaş tahmini yapılabilmektedir. Ancak günümüzde güneş benzeri titreşim yapan yıldızlar için asterosismik yaş hesabı hem modellerle hem de doğrudan gözlenen frekanslar yardımıyla hesaplanabilmektedir.

Asterosismik yöntemlerle yapılan modellerle yaş oldukça hassas olarak tespit edilebilirken frekanslarda görülen küçük ayrılmalar ve büyük ayrılmalar sayesinde sismik HR diyagramı ile yıldızların yaşları hesaplanabilmektedir. Küçük ayrılma yıldızın merkezindeki H bolluğu ve μ olarak bilinen ortalama molekül yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Yıldız anakolda evrimleştikçe merkezindeki H bolluğu azalır ve ortalama molekül yoğunluğu artarken küçük ayrılma çok hızlı bir şekilde küçülür ve anakol terk aşamasında ölçülemeyecek değerlere ulaşabilmektedir. Bu yüzden güneş benzeri titreşim yapan evrimleşmiş yıldızlarda küçük ayrılma tespit edilemediği için yaş belirteci olarak kullanılması zordur. Ancak Çelik Orhan vd. (2023) yaptıkları çalışmada belirledikleri $<d_{n1}>$'in yıldızın özeğindeki He bolluğu ile ilişkisini tespit ettikten sonra, $<d_{n1}>$'in evrimleşmiş yıldızlarda yaş belirteci olduğunu da bulmuşlardır. Denklem (11)'deki ilişkiyi elde ederek $<d_{n1}>$'in yaş belirteci olarak kullanabileceğini Çelik Orhan vd. (2023) çalışmasında göstermişlerdir. Bu çalışmada da alt dev değil daha çok evrimleşmiş bir yıldız olan KIC 7341231 yıldızı için bu ilişki test edilmiştir. Bu yöntemle yaş hesabı yapılarak Çizelge 4'te sonuçlar verilmiştir. Bu yaş model yaşıyla oldukça uyumludur ve yıldızın hesaplanan yaşı ile model yaşı hata aralığındadır. Bu tür yıldızlar için de bu ilişkilerin yaş hesaplama da kullanılabileceğinin göstergesidir.

5. Sonuçlar ve Tartışma

Güneş benzeri titreşim yapan evrimleşmiş yıldızlarda görülen karma modların analiz edilmesi yıldızların özek bölgeleri hakkında bilgi sunduğu için oldukça değerlidir. Bu çalışmada seçilen KIC 7341231 yıldızı oldukça yaşlı evrimleşmiş bir yıldızdır. Bu yıldızın ilk olarak MESA evrim koduyla iç yapı modelleri yapılmıştır. Literatürden farklı olarak yıldızın iç yapı modelleri MESA'nın "astero" modülünde ve karma mod gösteren *l*=1 ve *l*=2 titreşim frekansları ilk kez incelenmiştir. Böylece yıldızın özeğinin yapısı hakkında bilgi edinilirken literatürde var olan ilişkiler bu yıldız için test edilmiştir.

Yıldızın kütlesi ve yarıçapı bu çalışma da sırasıyla 0.79 $M_{\odot}$ ve 2.62 $R_{\odot}$ olarak verilmiştir. Bu sonuçlar da Çelik Orhan vd. (2021) çalışmasıyla oldukça uyumlu model sonuçlarıdır. Elde edilen sonuçlarda farklılıkların olmasının nedeni ise MESA model versiyon ve modülü farklılığı olacağı gibi ayrıca bu çalışmada gözlenen *l*=0 titreşim frekanslarının yanında *l*=1 ve *l*=2 titreşim frekanslarının da temsil edilen bir model yapılmasından kaynaklanmaktadır. Yine yapılan modeller kendi içinde tutarlıdır ve hata aralığında kalan sonuçlardır. Yıldızın yaşı bu çalışmada biraz farklı olarak bulunsa da bu da seçilen yöntemin farkından kaynaklanmaktadır. Buradan asterosismik yöntemlerle elde edilen yıldızlara ait temel parametrelerin oldukça iyi bir belirleme yöntemi olduğuna işarettir.

Yıldızların belirlemesi zor olan bir parametresi de yaştır. Bu çalışma kapsamında KIC 7341231 yıldızın yaşı hem MESA iç yapı modelleriyle hem de Çelik Orhan vd. (2023) çalışmasından yola çıkarak hesaplanmıştır. Bu yaşlar

kıyaslandığında Çelik Orhan vd. (2019) çalışmasında geliştirdikleri $<d_{n1}>$ kullanarak yapılan yaş hesabı yönteminden bu tür evrimleşmiş küçük kütleli yıldız için hata sınırları içerisinde oldukça uyumlu sonuçlar verdiği ortaya çıkmaktadır.

Gözlemelerle alınan fotonlar yardımıyla yıldızın yüzey bölgeleri hakkında detaylı bilgi elde edilebilmektedir. Ancak güneş benzeri titreşim yapan evrimleşmiş yıldızlardan alınan karma modlar sayesinde yıldızların özekleri hakkında bilgi edinilmesi mümkündür. Bu çalışma da KIC 7341231 yıldızın *l*=1 titreşim frekanslarına görülen karma modlar kullanılarak yıldızın helyum özeğin yoğunluğu ve kütle çekim ivmesi modellerle oldukça uyumlu bir şekilde elde edilmiştir. Böylece Çelik Orhan vd. (2023) çalışmasındaki dört alt dev yıldız için elde edilen bu ilişkiler kırmızı dev koluna giden bu yıldız için bu çalışma da ilk kez test edilmiştir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Doç.Dr. Zeynep ÇELİK ORHAN danışmanlığında 24.09.2025 tarihinde sunduğumuz "Güneş benzeri evrimleşmiş yıldızların incelenmesi" başlıklı yüksek lisans tezi esas alınarak hazırlanmıştır.
Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, İnceleme.
Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, İnceleme, Yazma/orijinal taslak, Modeller, Deneyleme, Doğrulama, Metodoloji, Denetleme/danışmanlık, Analiz ve yorumlama.

Çıkar Çatışması Beyanı

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

Verilerin Kullanılabilirliği

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

Teşekkür

Bu çalışma 125F303 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmektedir.

5. Kaynaklar

Appourchaux, T. et al., 2012. Oscillation model frequencies of 61 main-sequence and subgiant stars observed by Kepler. *Astronomy and Astrophysics* 543. A54 https://doi.org/10.1051/0004-6361/201218948

Angulo, C. et al., 1999. A compilation of charged-particle induced thermonuclear reaction rates. *Nuclear Physics A* 656,3–183, https://doi.org/10.1016/S0375-9474(99)00030-5

Beck, P.G. et al., 2012. Constraining the core-rotation rate in red-giant stars from Kepler space photometry. *Astronomische Nachrichten* 333, 967. https://doi.org/10.1002/asna.201211787

Bohm-Vitense, E., 1958. *Astronomy and Astrophysics* 46, 108 https://http://doi.org/10.1051/0004-6361/201629784

Borucki, W.J. et al., 2010. Kepler Planet-Detection Mission: Introduction and First Results. *Science* 327, 977. https://doi.org/10.1126/science.1185402

Caughlan, G.R. and Fowler, W.A., 1988. Thermonuclear Reaction Rates V. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 40, 283. https://doi.org/10.1016/0092-640X(88)90009-5

Chaplin, W.J. and Miglio, A., 2013. Asteroseismology of Solar-Type and Red-Giant Stars. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 51, 353–392. https://doi.org/10.1146/annurev-astro-082812-140938

Christensen-Dalsgaard, J., 2008. *ADIPLS the Aarhus adiabatic oscillation package. Astrophysics and Space Science* 316*, 113–120.* https://doi.org/*10.1007/s10509-007-9689-z*

Costes, V., et al., 2004. COROT mission: accurate stellar photometry. 5th International Conference on Space Optics 554*, 281–284.*

Çelik, Orhan, Z., Yıldız, M. and Kayhan. C., 2021. Asteroseismic analysis of 15 solar-like oscillating evolved stars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society,* 503,4529–4536. https://doi.org/10.1093/mnras/stab757

Çelik, Orhan, Z., Yıldız, M. and Örtel, S., 2023. Analysing mixed modes of the four solar-like oscillating subgiant stars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 526,1799–1808. https://doi.org/10.1093/mnras/stad2876

Deheuvels, S. et al., 2012. Seismic Evidence for a Rapidly Rotating Core in a Lower-giant-branch Star Observed with Kepler. *The Astrophysical Journal* 756, 19. https://doi.org/10.1088/0004-637X/756/1/19

Ferguson, J.W. et al., 2005. Low-Temperature Opacities. *The Astrophysical Journal* 623, 585–596. https://doi.org/10.1086/428642

Iglesias, C.A. and Rogers, F.J., 1993. Radiative Opacities for Carbon- and Oxygen-rich Mixtures. *The Astrophysical Journal* 412, 752. https://doi.org/10.1086/172958

Iglesias, C.A. and Rogers, F.J., 1996. Updated Opal Opacities. *The Astrophysical Journal* 464, 943. https://doi.org/10.1086/177381

Kjeldsen, H. and Bedding, T.R., 1995.Amplitudes of stellar oscillations:the implications for asteroseismology. *Astronomy and Astrophysics* 293, 87–106. https://doi.org/10.48550/arXiv.astro-ph/9403015

Mathur, S., Metcalfe, T.S. and Woitaszek, M., 2012. A Uniform Asteroseismic Analysis of 22 Solar-type Stars Observed by Kepler. *The Astrophysical Journal* 749. https://doi.org/10.1088/0004-637X/749/2/152

Metcalfe, T. S. et al., 2014. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 214, 27. https://doi.org/10.1088/0067- 0049/214/2/27

Paxton, B. et al., 2011. Modules for Experiments in Stellar Astrophysics (MESA). The *Astrophysical Journal Supplement Series* 192. https://doi.org/10.1088/0067-0049/192/1/3

Paxton, B. et al., 2013. *Modules for Experiments in Stellar Astrophysics* (MESA): Planets, Oscillations, Rotation, and Massive Stars. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 208. https://doi.org/10.1088/0067-0049/208/1/4

Paxton, B. et al., 2018. *Modules for Experiments in Stellar Astrophysics* (MESA):Convective Boundaries, Element Diffusion, and Massive Star Explosions. The *Astrophysical Journal Supplement Series*,234,34. https://doi.org/10.3847/1538-4365/aaa5a8

Ricker, G. R. et al., 2015. Transiting Exoplanet Survey Satellite (TESS). *Journal of Astronomical Telescopes, Instruments, and Systems 1*. https://doi.org/10.1117/1.JATIS.1.1.014003

Yıldız, M., Çelik, Orhan, Z. and Kayhan, C., 2019. Fundamental properties of Kepler and CoRoT targets - IV. Masses and radii from frequencies of minimum $\Delta\nu$ and their implications. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 489, 1753–1769. https://doi.org/10.1093/mnras/stz2223

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1929167
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 821-828

Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions Using Modified Kaolin via Adsorption

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 13.04.2026
Kabul/Accepted: 16.07.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Modifiye Kaolin Kullanarak Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Boyasının Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi

Mutlu CANPOLAT*, Yalçın ALTUNKAYNAK

Batman University, Vocational School of Technical Sciences, Dept.of Chemistry and Chemical Processing Technol., Batman, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

In this research, the adsorption efficiency of nitric acid (HNO_3)-modified kaolin (MK) clay for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions was examined. The influence of key operational parameters, including contact time and the initial concentration of MB, on the adsorption performance was systematically studied. Experimental findings indicated that the optimal conditions for MB elimination were achieved at an initial dye concentration of 350 mg/L and a contact duration of 80 minutes. Structural and compositional alterations on the adsorbent surface before and after adsorption were characterized using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses. The adsorption data were found to be consistent with the Langmuir isotherm model, suggesting that both chemisorption and irreversible interactions played a role in the process. The maximum adsorption capacities of MB were determined to be 32.26, 34.13, and 35.46 mg/g at 25, 35, and 45 °C, respectively. Kinetic modeling demonstrated that the adsorption process followed the pseudo-second-order (PSO) model. Overall, the study highlights that modified kaolin is a promising, low-cost, and efficient adsorbent for the removal of methylene blue dye from wastewater.

Keywords: *Kaolin; Adsorption; Methylene Blue; İzoterm; Kinetic.*

Öz

Bu araştırmada, sulu çözeltilerden metilen mavisi (MB) giderimi için nitrik asit (HNO_3) ile modifiye edilmiş kaolin (MK) kilinin adsorpsiyon verimliliği incelenmiştir. Temas süresi ve MB'nin başlangıç konsantrasyonu gibi temel operasyonel parametrelerin adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Deney sonuçları, MB giderimi için optimal koşulların, 350 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 80 dakikalık temas süresi ile elde edildiğini göstermiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorban yüzeyindeki yapısal ve bileşimsel değişiklikler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeliyle tutarlı olduğu bulunmuş ve bu da hem kimyasal adsorpsiyonun hem de geri dönüşümsüz etkileşimlerin süreçte rol oynadığını göstermiştir. MB'nin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 25, 35 ve 45 °C'de 32,26, 34,13 ve 35,46 mg/g olduğu belirlenmiştir. Kinetik modelleme, adsorpsiyon sürecinin sözde ikinci derece (PSO) modelini izlediğini göstermiştir. Genel olarak, çalışma, modifiye kaolinin atık sudan metilen mavisi boyasının giderilmesi için umut verici, düşük maliyetli ve verimli bir adsorban olduğunu vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Kaolin; Adsorpsiyon; Metilen Mavisi; İzoterm; Kinetik.*

1. Introduction

With the rapid increase in industrialization and urbanization, environmental pollution caused by dyes poses a serious threat to all living things (Métivier-Pignon et al. 2003). These toxic dyes permanently pollute food sources, drinking water reserves, agricultural lands, and wastewater (Sayğılı et al. 2015; Kılınç et al. 2022; Hosny et al. 2022; Ekinci, 2023). Methylene blue (MB) carries significant risks for the environment and human health due to its complex aromatic structure (Sayğılı et al. 2015; Kılınç et al. 2023). The accumulation of MB in water resources inhibits photosynthetic activity by reducing light transmittance, thus disrupting the ecosystem balance and causing irreversible damage to aquatic plants and aquatic organisms. In addition, long-term exposure to high concentrations of MB can cause health problems such as respiratory disorders, weakening of the immune system, and metabolic imbalances and threaten human health with mutagenic and carcinogenic effects. Therefore, effectively removing MB from aqueous media is essential for environmental sustainability (Zhang et al. 2023).

Adsorption is a low-cost, efficient, and environmentally friendly method for removing toxic dyes such as methylene blue (MB) from aqueous solutions (Zhang et al. 2023). Since it has a more straightforward application process than alternative treatment techniques and offers high removal capacity, it is widely used to treat industrial wastewater. In order to minimize the negative effects of MB on the environment and human health, various

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mutlu CANPOLAT e-posta/e-mail: mutlu.canpolat@batman.edu.tr

natural materials such as clay minerals, activated carbon, and plant wastes have been evaluated as adsorbents (Hosny et al. 2022). Studies have shown that both natural and surface-modified adsorbents show high efficiency in removing dye pollution. The large surface area, high porosity, and good adsorption capacity of these materials contribute to reducing environmental pollution by facilitating the retention of pollutants. Furthermore, these adsorbents are biodegradable, recyclable, and sustainable, offering an environmentally friendly alternative in industrial wastewater treatment. In this context, the development and widespread use of natural and modified adsorbents is essential in reducing environmental pollution and protecting water resources (Tan et al. 2008; Canpolat et al. 2022). Clays are natural, eco-friendly materials characterized by their large specific surface area and excellent cation exchange capacity. Kaolin, a commonly found clay mineral, is recognized for its strong ability to adsorb harmful and toxic dyes from aqueous environments (Robinson et al. 2001; Ravi et al. 2005). This property can be improved by incorporating inorganic and/or organic substances into the interlayer structure of kaolin and changing the selectivity and mechanism of kaolin-dye interactions. The adsorption capacity of the clay surface can be enhanced by acid or base treatment or functionalization with certain additives, thereby strengthening the interactions on the surface and enabling more efficient removal of dyes (Ghosh and Bhattacharyya, 2002; Wu and Tseng, 2008).

In this study, the capacity of modified kaolin (MK) to remove methylene blue (MB) from aqueous solutions was investigated in detail. Various experimental tests and analyses were carried out to evaluate the efficiency of MK in MB adsorption. In line with the data obtained, many experimental parameters were comprehensively analyzed to determine the adsorption efficiency of MK for MB. In particular, the factors that maximize the interaction between MB and MB in solution were revealed by examining the effect of initial MB concentration on adsorption efficiency. Analyzing these parameters allowed the determination of the optimal conditions for the effective removal of MB. In addition, the study evaluates the kinetics and isotherms of the adsorption process, ultimately determining the adsorption capacity of MB.

2. Materials and Methods

Kaolin-type clay used in this study was obtained from quarries in Şenkaya district of Erzurum province. In preparing acid-modified kaolin, raw kaolin was first dried at a specific temperature to remove the moisture content. Then, it was ground to obtain a homogeneous particle size distribution and sieved to remove particles below 100 µm. After these treatments, a 1 M nitric acid (HNO_3) solution was prepared for modification. Next, 250 mL of a 1 M HNO_3 solution was added to a 500 mL flask containing 20 g of kaolin. The mixture was stirred continuously for 24 hours. After stirring, the kaolin was filtered to remove acid residues and washed with deionized water to bring the pH of the filtration to neutralize. To finish the modification procedure, the cleaned kaolin was dried at 105 °C in an oven. A 500 mg/L stock solution of methylene blue (MB) was prepared for adsorption experiments, and MB solutions with different concentrations were prepared with this stock solution. All solutions used in the experiments were freshly prepared diluted solutions. The Sigma-Aldrich business supplied the chemicals utilized in the investigation.

The binding patterns of functional groups were examined using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy (SHIMADZU IRXross) on the modified kaolin (MK) surface before and after adsorption. This technique provides an effective tool to detect chemical changes and functional group interactions occurring on the surface of MK. In addition, A scanning electron microscope (SEM) (JEOL JSM-6010LA) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to examine the surface morphology and composition in detail. While EDS gave details on the elemental composition and distribution of MK, SEM photos showed changes in the surface morphology of kaolin. This combination offers an essential contribution to understanding adsorption processes and a detailed evaluation of the changes on the adsorbent surface.

It was reported that 20 mL of solution at different concentration ranges (between 100 and 500 mg/L) were used in adsorption trials in 100 mL conical flasks and agitated in a water bath shaker at a rotation rate of 100 cycles per minute. After the adsorption process, the amount of unadsorbed MB remaining in the aqueous medium was measured by UV-Vis Spectroscopy (Shimadzu-1900 model device) at a wavelength of $\lambda = 664$ nm. MB's initial concentration and contact time were thoroughly examined and used to determine the optimum parameters to maximize the adsorption efficiency. Furthermore, the effect of thermal conditions on the adsorption process was evaluated at controlled temperatures of 25, 35, and 45 °C. Equation 1 was used to determine the amount of adsorbed MB (Canpolat, 2023)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \quad (1)$$

The mass of the adsorbent in this study is represented by W(g), and the volume of solution used is represented by V(mL). C_o and C_e (mg/L) were the MB solution's starting and equilibrium concentrations, respectively.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization studies

The binding process of MB dyestuff was examined and possible adsorption functional groups on the MB surface were identified using FTIR spectroscopy. FTIR spectra were recorded and compared before and after the adsorption of MB, and these data are presented in Figure 1. When the IR spectrum of MB is analyzed, the peaks at 1005 and 1114 cm^{-1} reflect the stretching vibrations of Si-O-Si groups in the tetrahedral structure. The peak at 685 cm^{-1} shows the vibration band associated with the silica compound, and the peaks at 458 and approximately 529 cm^{-1} show the vibrations of the Si-O-Si and Al-O-Si bonds, respectively. After the adsorption of MB dyestuff, significant shifts in these characteristic peaks and decreases in the vibration bands were observed. These spectral changes indicate that the functional groups on the MK surface directly interact with MB molecules and actively participate in the adsorption process. In particular, the decreases in peak intensities suggest that the functional groups are partially saturated or subjected to chemical binding during MB adsorption. Furthermore, the shifts in wavelengths indicate the presence of different adsorption mechanisms, such as electrostatic interactions, hydrogen bonding, and possible covalent bond formation. These findings show that functional groups on the MK's surface are crucial for MB adsorption and that these interactions have a significant impact on the adsorption capacity.

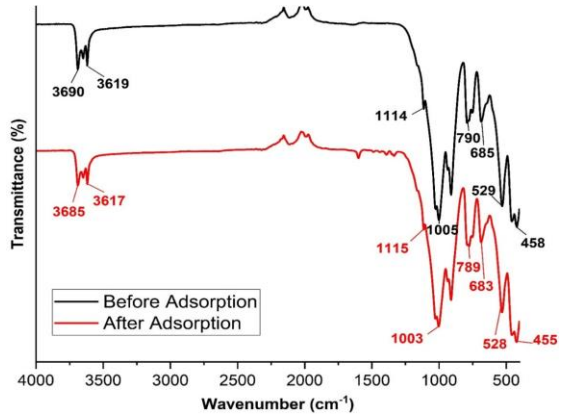


Figure 1. FTIR spectrum before and after adsorption

The surface morphology and chemical composition of MK were examined using SEM and EDS both before and after adsorption. The SEM map obtained before adsorption (Figure 2a) shows that MK is heterogeneous and has different colors and region densities on the surface. The SEM map obtained after MB adsorption (Figure 2b) reveals the presence of significant color changes on the surface of the MK, indicating the changes in the surface and the effect of MB on the adsorption process on the surface of the MK. In addition to SEM analysis, EDS analysis revealed remarkable changes in the surface chemical composition of MB before and after adsorption. An increase in the ratios of carbon (C), sulfur (S), and nitrogen (N) elements was observed on the surface after MB adsorption, confirming the binding of MB molecules to the surface. In addition, changes in the relative densities of some key components (e.g., silicon (Si) and aluminum (Al)) have occurred, suggesting that new chemical interactions and possible complex formation have happened on the surface. These morphological and chemical changes indicate that during MB adsorption, new compounds are formed on the MB surface, and the chemical properties of the surface are transformed. The initiation of a dissolution-precipitation mechanism characterizes the adsorption process due to physicochemical interactions between the surface and MB molecules. These findings, supported by EDS data, reveal that the changes occurring on the surface of MB after adsorption are essential both at morphological and chemical levels.

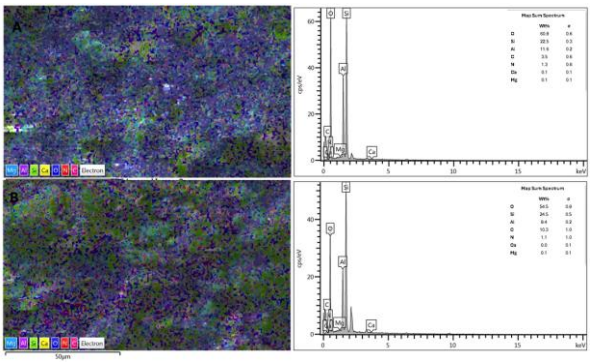


Figure 2. SEM/EDS spectrum before (A) and after (B) adsorption

3.2. Batch Experiments

3.2.1 Effect of initial concentration

The efficiency of the adsorption process is largely dependent on the solution's starting concentration. The findings obtained in this study show that the adsorption rate varies depending on both contact time and initial concentration, and this relationship can be explained by kinetic parameters, (Altunkaynak et al. 2024). To evaluate this effect, 0.2 g of MK was used in the specified experimental conditions and mixed with 20 mL of MB solution at 25, 35, and 45°C for 120 min. The initial concentrations of the MB solutions were systematically varied between 100 and 500 mg/L. The amount of MB that remained in the solution phase following adsorption was measured using a UV-Vis spectrophotometer.

The data presented in Figure 3 show that MB extraction from aqueous medium by MK varies depending on the initial concentration. The findings revealed that MB adsorption on the MK's surface increased up to a certain concentration threshold. Still, after exceeding this threshold, the adsorption capacity remained constant. The adsorbent surface's active site saturation by MB molecules can explain this. Furthermore, as shown in Figure 3, the experiments executed at 25, 35, and 45 °C showed an increase in the amount of MB adsorbed when the temperature rose, indicating that MB's adsorption capacity is positively correlated with temperature. In the later stages of the study, 350 mg/L concentrations of MB solutions were used with MK based on the data obtained.

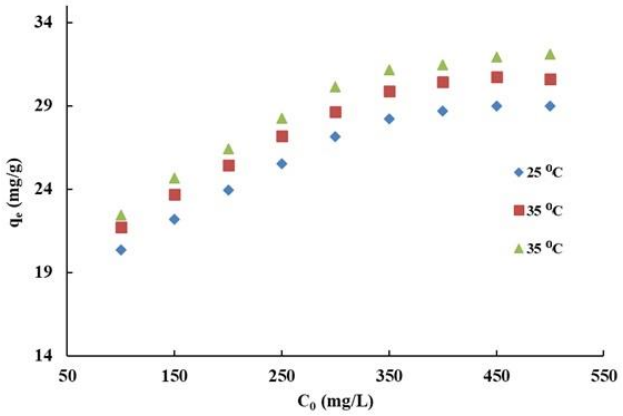


Figure 3. Impact of starting concentration on MK's ability to remove MB (Adsorbent mass of 0.2 g and V = 20 mL)

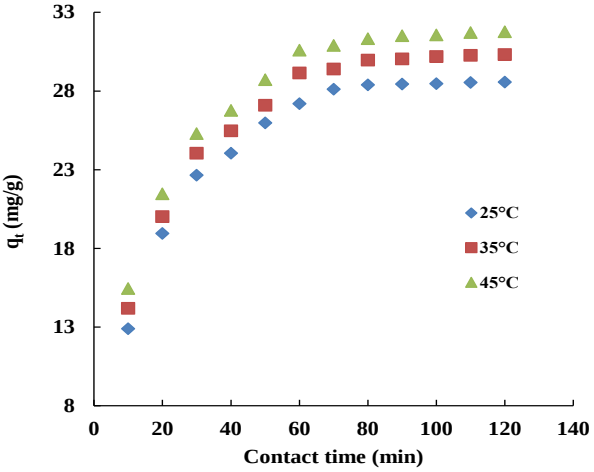


Figure 4. Impact of contact duration on MB adsorption with MK

3.2.2 Effect of contact time

In an aqueous solution, the adsorbent and MB's interaction period is one of the main parameters determining the efficiency of adsorption processes (Altunkaynak and Canpolat, 2023). Figure 4 shows the MB removal effectiveness changes depending on MK's contact time. The adsorption tests were conducted at temperatures of 25, 35, and 45 °C using 0.2 g adsorbent and MB solution at a 350 mg/L concentration. According to the data presented in Figure 4, it was determined that the amount of MB adsorbed (q_t) was plotted against time using the values measured in the period between 10 and 120 minutes, and the time of balance in the adsorption process was achieved in approximately 80 minutes. At the initial stage, the amount of MB removal showed a continuous increase during the first 60 minutes. However, a plateau trend was observed in the MB removal rate beyond this time because the saturation of the active sites on the adsorbent surface. This leads to the adsorption capacity remaining constant at a certain level despite increasing contact time.

3.2.3 Kinetic Study

Kinetic studies were carried out to understand the mechanism of MB adsorption on MB and to determine the rate-limiting step of the process. Contact time is a crucial parameter in the process of adsorption, and modeling of nonlinear kinetic was applied to investigate the kinetic properties of this process in more detail. Based on experimental data, pseudo-first-order (PFO) and pseudo-second-order (PSO) kinetic models were examined in the assessment of adsorption data. Equations 2 and 3 present the PFO and PSO models' nonlinear kinetic equations (Canpolat, 2023; Altunkaynak and Canpolat, 2023).

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

Here, q_e represents the equilibrium adsorption capacity, and qt represents the amount of adsorbed MB at a given time t. The PFO and PSO kinetic model's rate constants are represented by k_1 and k_2, respectively.

The parameters obtained from the nonlinear fitting of the kinetic models are shown in Figures 5 and 6 and Table 1.

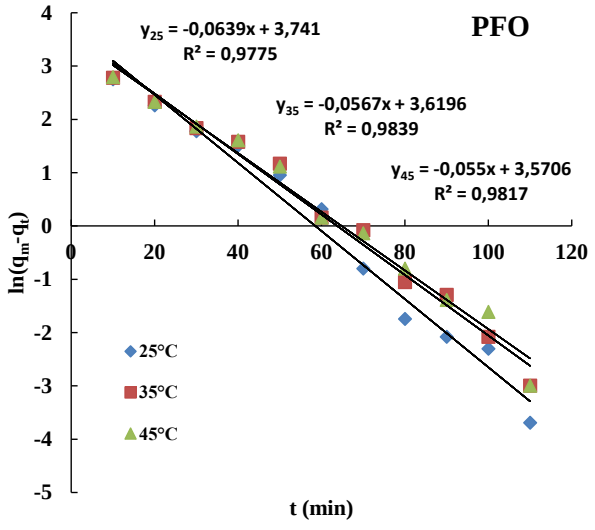


Figure 5. PFO model plot for MB adsorption on MK

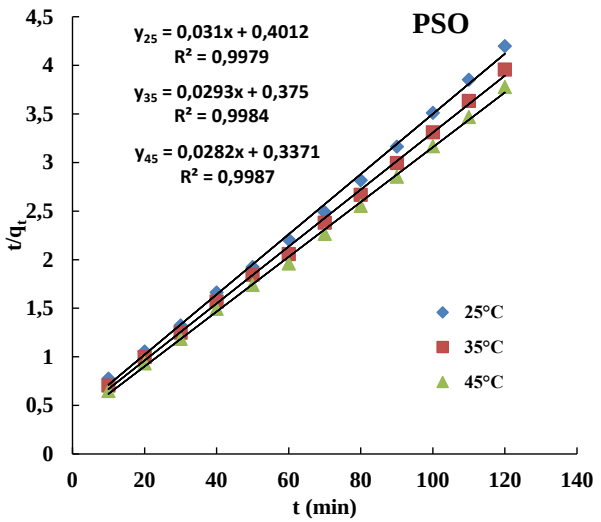


Figure 6. PSO model plot for MB adsorption on MK

Table 1. Kinetic factors for MB removal on MK at various temperatures

PFO Model	25 °C	35 °C	45 °C
q_e (mg/g)	42.14	37.32	35.54
k_1 (min^{-1})	0.064	0.057	0.055
R^2	0.9775	0.9839	0.9817
PSO Model			
q_e (mg g)	32.26	34.13	35.46
k_2 (g/mg min)	0.0024	0.0023	0.0024
R^2	0.9979	0.9984	0.9987

The values of q_e and q_t given in Table 1 are based on calculations performed at 25, 35, and 45 °C. The low R^2 coefficients of determination of the PFO model and the discrepancy between experimental (qexperimental) and theoretical ($q_{theoretical}$) adsorption capacity indicate that this model is unsuitable for explaining the adsorption process of MB. In contrast, the PSO model better represents the adsorption kinetics of MB by MK, supported by the high agreement between experimental and theoretical adsorption capacities and relatively high R^2 values.

3.2.4 Isotherm Study

The equilibrium adsorption characteristics of MK were assessed using the Langmuir and Freundlich isotherm models. These isotherm models describe the relationship between the adsorbent surface's characteristic properties and the adsorbate's adsorption capacity in solution. The Langmuir isotherm model assumes that MB adsorbs homogeneously and as a monolayer on the surface of MB. According to this model, adsorption is predicted to occur over a specific and limited quantity of active surfaces. Equation 4 presents the Langmuir isotherm's linear equation (Sayar and Canpolat, 2024; Altunkaynak and Canpolat, 2025).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qmax.K_L} + \frac{C_e}{qmax} \quad (4)$$

The maximum adsorption capacity is denoted by q_m, while C_e indicates the equilibrium concentration of MB, and q_e refers to the amount of MB adsorbed at equilibrium. The equilibrium constant associated with the adsorption process is represented by K_L.

The adsorbent surface's heterogeneous structure, multilayer adsorption, and molecular interactions between the adsorbent and adsorbate are all taken into account by the Freundlich isotherm model. This model explains the dynamic nature of the system by reflecting the complex interactions during the process of adsorption. Equation 5 represents the Freundlich isotherm model's linear version (Sayar and Canpolat, 2024; Altunkaynak and Canpolat, 2025).

$$logq_e = logK_F + (1/n)logC_e \quad (5)$$

In this case, the adsorbent's adsorption capacity and the degree of surface heterogeneity are represented by the constants K_F and n in the Freundlich isotherm model, respectively.

The adsorption equilibrium data of the Freundlich and Langmuir isotherm models are presented visually in Figures 7 and 8. In addition, the calculated isotherm constants and q values obtained from the models are summarized in Table 2. Based on the comparison of the R^2 values and the agreement between the experimental and calculated q_e values, it was determined that the Langmuir isotherm model best describes the MB adsorption process on MK. This result indicates that the adsorption follows the Langmuir equation, suggesting monolayer adsorption on a homogeneous surface and implying that the adsorption mechanism is mainly

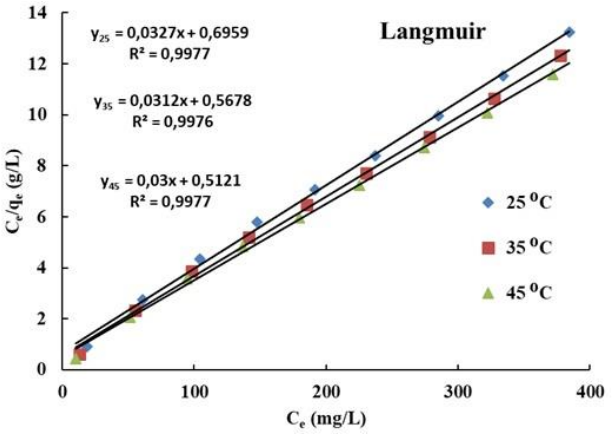


Figure 7. Plot for MB adsorption on MK using the Langmuir model

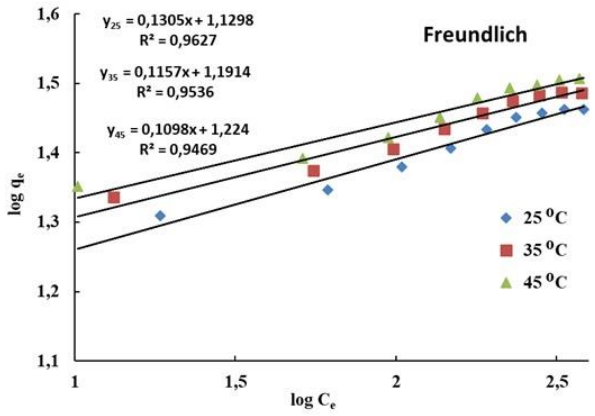


Figure 8. Plot for MB adsorption on MK using the Freundlich model

Table 2. Kinetic factors for MB removal on MK at various temperatures

Langmuir Model	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
q_{max} (mg/g)	30.58	32.05	33.33
K_L (L/mg)	0.047	0.055	0.059
R^2	0.9977	0.9976	0.9977
Freundlich Model			
K_f (mg g)	13.48	15.54	16.75
n	7.66	8.64	9.11
R^2	0.9627	0.9536	0.9469

Table 3. Comparing the ability of several adsorbents to remove MB

Adsorbent	**Adsorption capacity (mg/g)**	**Reference**
Raw kaolin	15.26	Rida et al. 2013
Cold plasma modified kaolin	23	Yavuz and Saka 2013
HCl treated kaolin	27.13	Boukhemkhem and Rida 2017
Chitosan cross-linked zeolite	252.5	Hidayat et al. 2022
Zeolite-activated carbon from oil palm ash	285.71	Khanday et al. 2017
Mesoporous-activated carbon (CSAC) from chitosan flakes	143.5	Marrakchi et al. 2017
Clay-chitosan-alginate hydrogel beads	303.03	Bellaj et al. 2026
Sodium alginate-kaolin beads	188.7	Marzban et al. 2021
Chitosan-containing organoclay	138	Kabbadj et al. 2019
NaOH treated clay	16.3	Ghosh et al. 2002
Modified Kaolin	32.26 (25 °C) 34.13 (35 °C) 35.46 (45 °C)	This work

As shown in Table 3, the adsorption capacity obtained in this study is comparable to that of modified natural mineral-based adsorbents reported in the literature. Although some polymer-mineral composites exhibit higher adsorption capacities, their preparation generally requires more complex and costly processes. Therefore, the developed modified kaolin can be considered a promising adsorbent for the removal of methylene blue due to its simple preparation and satisfactory adsorption performance.

4. Conclusion

This study investigated using kaolin-type clay modified with HNO_3 as a successful adsorbent for the removal of MB from wastewater. The results revealed that MK removed MB dyestuff with high efficiency (32.26, 34.13, 35.46 mg/g at 25, 35, 45 °C, respectively). The Langmuir model best explains the adsorption process, according to equilibrium isotherm analysis. Kinetic modeling results showed that MB removal was fitted to the PSO. FTIR and SEM-EDS analyses confirmed that notable modifications occurred in the chemical and morphological structure of MB before and after adsorption. These changes and sedimentation mechanisms are thought to contribute significantly to removing MB from aqueous solutions. When the obtained data were evaluated, it was concluded that kaolin-derived clay offers a sustainable and economically viable alternative for MB removal in treatment of wastewater due to its wide availability, strong adsorption ability, and economical efficiency. The findings obtained in this study show that kaolin-derived clay is an effective adsorbent for MB removal. However, applying different chemical and physical modification methods may help increase the adsorption capacity. In particular, the effect of acidic and basic activation processes on surface properties should be investigated in detail. Furthermore, the sustainability of kaolin-based adsorbents can be increased by investigating their reusability and regeneration processes. Conducting field studies to determine their effectiveness in industrial wastewater is essential. In addition, analyzing the adsorption capacity of kaolin-derived adsorbents against different organic and inorganic pollutants can expand the potential of this material as a versatile treatment agent.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement Author

Author 1: Research, Methodology, Experiment, Writing
Author 2: Research, Methodology, Experiment, Writing

Declaration of Competing Interest
The authors have no conflict of interest to declare regarding the content of this article.

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

5. References

Altunkaynak, Y., & Canpolat, M., 2023. Performance and mechanism of modified orange peel as a highly efficient adsorbent for lead (II) and mercury (II) removal from an aqueous solution. ChemistrySelect, 8(45), e202303393. https://doi.org/10.1002/slct.202303393

Altunkaynak, Y., Canpolat, M., & Yavuz, Ö. (2024). Adsorption of mercury (II) ions on kaolinite from aqueous solutions: Isothermal, kinetic, and thermodynamic studies. Environmental Progress & Sustainable Energy, 43(2), e14295. https://doi.org/10.1002/ep.14295

Bellaj, M., Rakcho, Y., Regti, A., Gebrati, L., Abouliatim, Y., El Haddad, M., & Abourriche, A. 2026. Methylene blue adsorption by synergistic clay-chitosan-alginate hydrogel beads: Batch and fixed-bed column studies with theoretical modeling. International Journal of Biological Macromolecules, 151758. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2026.151758

Boukhemkhem, A., & Rida, K. 2017. Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin. Adsorption Science & Technology, 35(9-10), 753-773. https://doi.org/10.1177/0263617416684835

Canpolat, M., 2023. Removing Co (II) and Mn (II) ions effectively from aqueous solutions by means of chemically non-processed Mardin stone waste: Equivalent, kinetic, and thermodynamic investigations. Environmental Progress & Sustainable Energy, 42(3), e14042. https://doi.org/10.1002/ep.14042

Canpolat, M., Altunkaynak, Y., & Yavuz, Ö., 2022. Studies on the equilibrium, kinetic, and thermodynamic properties of waste orange peel in the removal of copper (II) ions from aqueous solutions. AFSU Journal of Science and Engineering, 22(3), 498–507. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1101318

Ekinci, S., 2023. Elimination of Methylene Blue from Aqueous Medium Using an Agricultural Waste Product of Crude Corn Silk (Stylus maydis) and Corn Silk Treated with Sulphuric Acid. ChemistrySelect, 8(18), e202300284. https://doi.org/10.1002/slct.202300284

Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. Applied clay science, 20(6), 295-300. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3

Hidayat, E., Yonemura, S., Mitoma, Y., & Harada, H. 2022. Methylene blue removal by chitosan cross-linked zeolite from aqueous solution and other ion effects: Isotherm, kinetic, and desorption studies. Adsorption Science & Technology, 2022, 1853758. https://doi.org/10.1155/2022/1853758

Hosny, N. M., Rady, S., & Dossoki, F.I.E., 2022. Adsorption of methylene blue onto synthesized Co_3O_4, NiO, CuO and ZnO nanoparticles. Journal of the Iranian Chemical Society, 1–11. https://doi.org/10.1007/s13738-021-02424-4

Kabbadj, S., Hajjaji, M., & Alagui, A. 2019. Chitosan-containing organoclays: Structural characterization and retention/removal of methylene blue. Desalination and Water Treatment, 141, 342-355. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23501

Khanday, W. A., Marrakchi, F., Asif, M., & Hameed, B. H. 2017. Mesoporous zeolite–activated carbon composite from oil palm ash as an effective adsorbent for methylene blue. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 70, 32-41. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.029

Kılınç, İ., Budakçı, M., & Korkmaz, M., 2022. Ahşap Yüzeylerde Boya/Vernikleri Temizlemek İçin Kullanılan Çevreci Yöntem ve Medyalar. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 10(4), 2079-2092. https://doi.org/10.29130/dubited.1038859

Kılınç, İ., Budakçı, M., & Korkmaz, M., 2023. The Use of Environmentally Friendly Abrasive Blasting Media for Paint Removal from Wood Surfaces. BioResources, 18(1). https://doi.org/10.15376/biores.18.1.1185-1205

Marrakchi, F., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. 2017. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. International journal of biological macromolecules, 98, 233-239. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.119

Marzban, N., Moheb, A., Filonenko, S., Hosseini, S. H., Nouri, M. J., Libra, J. A., & Farru, G. 2021. Intelligent modeling and experimental study on methylene blue adsorption by sodium alginate-kaolin beads. International journal of biological macromolecules, 186, 79-91. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.006

Métivier-Pignon, H., Faur-Brasquet, C., & Le Cloirec, P., 2003. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: Approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters. Separation and Purification Technology, 31(1), 3–11. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00147-8

Ravi, K., Deebika, B., & Balu, K., 2005. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. Journal of Hazardous Materials, 122, 75–83. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.008

Rida, K., Bouraoui, S., & Hadnine, S. 2013. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. Applied Clay Science, 83, 99-105. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.015

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textiles effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77, 247–255. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8

Sayar, M., & Canpolat, M., 2024. Novel Poly(N-(1-cyclohexylethyl) acrylamide-co-styrene-co-ethyleneglycol dimethacrylate) synthesis for efficient methylene blue adsorption from aqueous solutions. ChemistrySelect, 9(43), e202400947. https://doi.org/10.1002/slct.202400947

Sayğılı, H., Güzel, F., & Önal, Y., 2015. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. Journal of Cleaner Production, 93, 84-93. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.009

Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H., 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of hazardous materials, 154(1-3), 337-346. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.031

Wu, F. C., & Tseng, R. L., 2008. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 152, 1256–1267. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.109

Yavuz, Ö., & Saka, C. 2013. Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. Applied Clay Science, 85, 96-102. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.011

Zhang, S., Fan, X., & Xue, J., 2023. A novel magnetic manganese oxide halloysite composite by one-pot synthesis for the removal of methylene blue from aqueous solution. Journal of Alloys and Compounds, 930, 167050. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167050

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1947383
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 829-846

Çevre Dostu Nar Kabuğu, Biyokömür ve Aktif Karbon Kullanılarak Cr(III) İyonlarının Adsorpsiyonu

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 08.05.2026
Kabul/Accepted: 15.07.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Environmentally Friendly Pomegranate Peel, Biochar and Activated Carbon Using Adsorption of Cr(III) Ions

Hatice DEMİR BECEREKLİ*

Batman Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Gıda İşleme Bölümü, Batman, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışma, ham nar kabuğu (RPP), nar kabuğu biyokömürü (BPP) ve nar kabuğu bazlı aktif karbonun (PPAC) sulu çözeltilerden Cr^{3+} iyonlarının giderimindeki adsorpsiyon performansını karşılaştırmalı olarak incelemiştir. PPAC, nar kabuğundan elde edilen biyokömürün KOH ile kimyasal aktivasyonu ve yüksek sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmasıyla hazırlanmıştır. Optimum adsorpsiyon koşulları; 250 mg/L başlangıç Cr^{3+} konsantrasyonu, 120 dakika temas süresi ve pH 5.31 olarak belirlenmiştir. Tüm deneyler 25 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiş; adsorbent dozajları RPP, BPP ve PPAC için sırasıyla 0.10, 0.05 ve 0.02 g olarak uygulanmıştır. 298 K'de elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri RPP, BPP ve PPAC için sırasıyla 38.61, 96.15 ve 243.90 mg/g olarak hesaplanmıştır. Piroliz işlemiyle gelişen yüzey alanı ve gözenek yapısı BPP'nin, KOH aktivasyonu ile daha da artan porozite ve yüzey fonksiyonel grupları ise PPAC'nin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmasını sağlamıştır. Kinetik analizler, tüm adsorbentlerde adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden modele uyduğunu ve sürecin kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla kontrol edildiğini göstermiştir. Termodinamik analizler, adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymuştur. ΔH° değerleri RPP, BPP ve PPAC için sırasıyla 41.57, 41.57 ve 33.26 kJ/mol; 298–318 K aralığındaki negatif ΔG° değerleri ise sürecin spontanlığını doğrulamıştır. Sonuçlar, özellikle PPAC'nin Cr^{3+} gideriminde düşük maliyetli, sürdürülebilir ve yüksek performanslı bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Nar kabuğu, Krom, Kinetik, İzotermler, Biyokömür, Aktif karbon*

Abstract

This study comparatively investigated the adsorption performance of raw pomegranate peel (RPP), pomegranate peel biochar (BPP), and pomegranate peel-based activated carbon (PPAC) for the removal of Cr^{3+} ions from aqueous solutions. PPAC was prepared by chemical activation of pomegranate peel-derived biochar using KOH, followed by high-temperature thermal treatment. The optimum adsorption conditions were determined as an initial Cr^{3+} concentration of 250 mg/L, a contact time of 120 min, and pH 5.31. All experiments were conducted using 25 mL of solution, while the adsorbent dosages were 0.10 g, 0.05 g, and 0.02 g for RPP, BPP, and PPAC, respectively. At 298 K, the maximum adsorption capacities of RPP, BPP, and PPAC were calculated as 38.61, 96.15, and 243.90 mg/g, respectively. The enhanced surface area and pore structure resulting from pyrolysis improved the adsorption performance of BPP, whereas the increased porosity and enriched surface functional groups achieved through KOH activation enabled PPAC to exhibit the highest adsorption capacity. Kinetic analysis showed that Cr^{3+} adsorption on all adsorbents followed the pseudo-second-order model, indicating that the process was governed by chemisorption. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption process was endothermic and spontaneous. The ΔH° values for RPP, BPP, and PPAC were 41.57, 41.57, and 33.26 kJ/mol, respectively, while the negative ΔG° values obtained within the temperature range of 298–318 K confirmed the spontaneous nature of the adsorption process. The findings demonstrate that, particularly PPAC, is a low-cost, sustainable, and highly efficient adsorbent for the removal of Cr^{3+} ions from aqueous solutions.

Keywords: *Pomegranate peel, Chromıum, Kinetics,Isotherms, Biochar, Activated carbon*

1. Giriş

Hızlı kentleşme ve sanayileşme, su kaynakları sistemlerini tehdit ederek toplumun ve ekonomilerin sürdürülebilir gelişimini sınırlamaktadır (Luo vd., 2022). Su kirliliği, iklim değişikliği ve yüksek yoğunluklu insan faaliyetleri su havzaları üzerinde önemli ölçüde etki yaratmaktadır (Zhu vd., 2022; Mu vd., 2021). Dünya nüfusun yaklaşık %40'ı su kıtlığı sorunuyla karşı karşıya kalmıştır (Calzadilla vd., 2011). Ağır metallerin su ekosistemlerini zehirlemesi, ilişkili ekolojik ve insan sağlığı tehlikeleri nedeniyle önemli bir küresel çevre sorunu haline gelmiştir (Wang vd., 2022). Ağır metaller, doğal ortamda kalıcı olan ve besin zinciri boyunca birikime yol açarak hem insan hem de çevre sağlığını olumsuz etkileyen son derece toksik elementlerdir (Ali vd., 2020; Kumari vd., 2017). Ağır metal kirliliği esas olarak çeşitli faktörlerin birleşiminden kaynaklanmaktadır. Şiddetli yağış gibi doğal olaylar su kirliliğinin artmasına neden olabilir, ancak ağır metal kirliliğine neden olan ana faktörler insan faaliyetleridir. Fe, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Hg, Mn, Pb ve Al dahil olmak üzere

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hatice DEMİR BECEREKLİ e-posta/e-mail: hatice.becerekli@batman.edu.tr

ağır metaller, endüstriyel, belediye ve konut atık suları, erozyon, arazi akışı ve çevresel yağış dahil olmak üzere çeşitli kaynaklardan nehirlere karışmaktadır. Özellikle, kirlenmiş suyun nehirlere ve göllere doğrudan deşarjı keskin bir şekilde artmış ve ağır metallerle yoğun kirliliğe yol açmıştır.

Ağır metal kirleticilerin birikimi su kirliliğini şiddetlendirmekte ve içme suyu güvenliğini, gıda üretimini ve mahsul güvenliğini doğrudan etkileyerek sonuçta insan sağlığını tehlikeye atmaktadır (Zhang vd., 2018; Wang vd., 2022; Kumar vd., 2021). Özellikle sanayi bölgelerinde Pb, Cd, Cr ve Co gibi zehirli elementlerin yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmesi, yetersiz çevre düzenlemeleri ve kontrolsüz sanayi büyümesinin su kirliliğine ve halk sağlığı tehlikelerine yol açtığı uluslararası çalışmalarla raporlanmıştır (Chakma vd., 2026). Bu nedenle, uygun maliyetli, sürdürülebilir ve verimli arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi zorunludur. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen karbonca zengin bir malzeme olan biyokömür, son yıllarda çevresel iyileştirme alanında önemli bir ilgi görmüştür. Çeşitli kullanımları arasında, biyokömürün atık su arıtımındaki etkinliği, yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı ve ağır metaller de dahil olmak üzere kirleticilerin adsorpsiyonunu sağlayan fonksiyonel gruplarının bolluğu nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Samad vd., 2026). Yapılan çalışmalarda amaç; kirlenmiş atık suyun tarım ve sanayi için temiz suya dönüştürülerek geri kazanılmasıdır. Bu stratejinin uygulanması, doğal su kaynaklarının yanlış kullanımını azaltabileceği ve çevresel tahribatın daha da artmasını engelleyebileceği ön görülmektedir (Elgamal vd., 2023). Bu ağır metallerden krom, bazı sucul organizmalarda ve insanlarda vücut yağını azaltabilen ve yağsız vücut kompozisyonunu artırabilen önemli bir eser element olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, aşırı krom balık fizyolojisini bozabilmekte, alerjik tepkilere ve endokrin bozulmasına neden olabilmektedir (Jamil Emon vd., 2023).

Geçiş elementi olan krom (Cr), tabaklama, metalurji , elektrokaplama, tekstil ve pigmentler gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Manoj vd., 2021; Jobby vd., 2018). Krom içeren endüstriyel atıklar, yüzey suları, toprak ve yeraltı sularında ciddi kirliliğe neden olur. Krom, Cr (0)'dan Cr (VI)'ya kadar çeşitli oksidasyon durumlarında bulunur. Bunlar arasında Cr (III) ve Cr (VI) en yaygın ve en kararlı olanları olmakla birlikte insan sağlığını ciddi şekilde etkileyen iki zehirli türdür (Shahid vd., 2017). Cr (III) iyonları suda sıklıkla Cr $(H_2O)_6^{3+}$, $[Cr\ (H2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Cr\ (H_2O)_4(OH)_2]^{+}$ ve diğer kompleks türler halinde bulunur. Suda oksitleyici türlerin varlığında, Cr (III) iyonları Cr (VI) iyonlarına oksitlenerek CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ gibi türler oluşturur. Bu CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları ise çok sık olarak tabaklama, metal işleme, elektrokaplama ve boya üretimi gibi endüstrilerden kaynaklanan atık sularda bulunur (Liang vd.,2021; Zhang vd., 2021). CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ formundaki Cr (VI) iyonları kanserojen ve insan sağlığı için toksik kabul edilir ve beyin kanseri, anemi, akciğer kanseri, şiddetli dermatit, sindirim sistemi hasarı, DNA hasarı, böbrek düzeyinde tübüler değişiklik, böbrek yetmezliği ve diğer birçok sağlık sorununa neden olduğu bildirilmiştir (Unceta vd., 2010). Ancak, krom maruziyetinin neden olduğu genotoksik ve epigenetik hasar ve değişiklikler giderek daha fazla incelenmesine rağmen, genetik varyasyon insan vücudundaki krom detoksifikasyonu üzerindeki olası etkileri hakkında nispeten az şey bilinmektedir (Pavesi vd., 2020). Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) içme suyunda izin verilen toplam krom (Cr (III) ve/veya Cr (VI)) iyonları için belirlediği sınır 0,1 mg L^{-1} veya 0,1 ppm'dir (WHO, 2020). Bu nedenle, bu zehirli iyonların sudan uzaklaştırılması sadece insanlar için değil, diğer sucul ve su dışı canlılar için de hayati önem taşımaktadır.

Son yıllarda, Bitkisel atıklar ile birlikte bunlardan sentezlenen biyochar ve aktif kömür kullanılarak yeni adsorbanlar geliştirilmektedir. Bu tür adsorbanlar yüksek özgül yüzey alanı, minimum flokülant oluşumu, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı kinetik özellikler ve birden fazla döngü boyunca yeniden kullanılabilme gibi olağanüstü özellikler sunmaktadır (Abuhatab vd., 2020). Birçok çalışma, metal kirliliğinin giderilmesinde aktif karbonun pratik uygulamasını destekleyen kanıtlar sunmuştur. Son yıllarda, düşük maliyetli ve doğal kökenli adsorbanların ağır metal giderimindeki performansını araştıran çalışmalar önemli ölçüde artmıştır. Özellikle doğal mineraller, tarımsal atıklar ve biyokütle bazlı adsorbanlar kullanılarak Pb(II), Cr(III), Cr(VI), Cd(II) ve diğer ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden etkin şekilde uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Kimyasal olarak işlenmemiş Midyat taşının Pb(II) gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği, adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermi ve yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Benzer şekilde, farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen adsorbanların yüksek yüzey alanı, gelişmiş gözenek yapısı ve zengin fonksiyonel grupları sayesinde ağır metal gideriminde etkili olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmalar, sürdürülebilir ve ekonomik adsorbanların geliştirilmesinin atık su arıtımında önemli bir araştırma alanı olduğunu göstermektedir (Canpolat ve Altunkaynak, 2025; Canpolat vd., 2022; Canpolat vd., 2022; Altunkaynak ve Canpolat, 2022 Canpolat ve Altunkaynak, 2025) .

Adsorpsiyon, yüksek giderim verimi, basit işletme koşulları, düşük enerji gereksinimi, ekonomik uygulanabilirliği ve adsorbentlerin yeniden kullanılabilmesi gibi avantajları nedeniyle atık su arıtımında yaygın olarak tercih edilen yöntemlerden biridir. Kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu ve iyon değişimi gibi yöntemlerle karşılaştırıldığında daha düşük işletme maliyetine sahip olması ve ikincil kirlilik oluşturmaması önemli üstünlükleri arasında yer almaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi yalnızca ağır metallerin değil; boya, farmasötik kalıntılar, pestisitler ve çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde de etkin olarak kullanılabilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon, farklı kirletici türlerinin uzaklaştırılmasına olanak sağlayan çok yönlü, sürdürülebilir ve çevre dostu bir arıtma teknolojisi olarak öne çıkmaktadır (Altunkaynak vd., 2026; Canpolat ve Altunkaynak, 2025; Mutlu ve Altunkaynak, 2024; Altunkaynak vd., 2024) .

Nar kabuğu, meyve suyu ve gıda işleme endüstrilerinde büyük miktarlarda açığa çıkan ve çoğunlukla atık olarak değerlendirilen lignoselülozik bir biyokütledir. Yüksek karbon içeriği, gelişmiş gözenekli yapı oluşturma potansiyeli ve hidroksil, karboksil ile fenolik gruplar gibi adsorpsiyona katkı sağlayabilecek çeşitli yüzey fonksiyonel gruplarını içermesi nedeniyle biyokömür ve aktif karbon üretimi için uygun bir öncül materyal olarak kabul edilmektedir. Ayrıca nar kabuğunun bol miktarda bulunması, yenilenebilir bir kaynak olması ve düşük maliyetle temin edilebilmesi, sürdürülebilir ve ekonomik adsorban üretimi açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Bu nedenle, mevcut çalışmada biyokütle kaynağı olarak nar kabuğu tercih edilmiştir.

Biyokütle bazlı adsorbentler, son yıllarda geliştirilen nanopartiküller, metal-organik kafes yapıları (MOF'lar), mineral bazlı adsorbentler ve sentetik polimerik adsorbentler ile karşılaştırıldığında çeşitli avantajlar sunmaktadır. Nanopartiküller ve MOF'lar genellikle yüksek adsorpsiyon performansına sahip olmalarına rağmen, üretim maliyetlerinin yüksek olması, sentez süreçlerinin karmaşıklığı ve bazı durumlarda çevresel riskler oluşturabilmeleri uygulamalarını sınırlandırabilmektedir. Benzer şekilde, polimerik adsorbentlerin üretiminde kullanılan kimyasalların çevresel etkileri ve mineral bazlı adsorbentlerin nispeten düşük adsorpsiyon kapasiteleri önemli dezavantajlar arasında yer almaktadır. Buna karşılık biyokütle bazlı adsorbentler; yenilenebilir kaynaklardan elde edilmeleri, düşük maliyetli olmaları, kolay temin edilebilmeleri, çevre dostu üretim süreçlerine sahip olmaları ve kullanım sonrasında çevresel yük oluşturmamaları nedeniyle sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır. Ayrıca yüzey modifikasyonu, piroliz ve aktivasyon işlemleri ile adsorpsiyon performanslarının önemli ölçüde artırılabilmesi, yeniden kullanılabilirlik özellikleri ve büyük ölçekli uygulamalara uygunlukları biyokütle bazlı adsorbentleri atık su arıtımında son derece cazip hale getirmektedir.

Biyokömür, öncül olarak biyokütle kullanılarak yüksek sıcaklık ve oksijensiz atmosfer pirolizi yoluyla elde edilen bir tür karbon malzemesidir (Soleimani ve Siahpoosh, 2015). Aktif karbon malzemeleri, yüksek özgül yüzey alanına ve bol miktarda fonksiyonel gruba sahip, çevresel tehlike üretmemekte, biyokütlenin fiziksel veya kimyasal aktivasyonu yoluyla elde edilebilmektedirler. Bu nedenle, biyokömür üretimi için hem ucuz hem de kolay erişilebilir güvenilir bir karbon kaynağı olan pirinç kabukları hindistancevizi kabukları, mısır koçanları, ceviz kabukları, şeker kamışı bagası ve çay fabrikası atıkları gibi birçok ürün araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Liang vd., 2021; Zeng vd., 2022).

Bu çalışmada, RPP, BPP ve PPAC sulu çözeltiden Cr^{3+} uzaklaştırılma kapasitesi araştırıldı. Bu malzemeler ile adsorpsiyon kapasitesi ve hızlı metal iyonu giderimi sağlayan etkili bir adsorban elde etmek amaçlanmıştır. Ayrıca önerdiğimiz üretim yöntemi çevre dostu, uygun maliyetli, zaman kazandıran ve zararlı kimyasallardan arındırılmıştır. Adsorban olarak kullanılan RPP, BPP ve PPAC doğal kaynaklardan elde edilmiştir, bu da hem insan hem de çevre açısından güvenli olduklarını garanti etmektedir.

Bu çalışmanın özgünlüğü, nar kabuğu gibi tarımsal atıkların hem doğrudan ham formda (RPP) hem de biyokömür (BPP) ve aktif karbon (PPAC) türevleri halinde değerlendirilmesiyle çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek performanslı adsorbanların geliştirilmesinde yatmaktadır. Literatürde farklı bitkisel atıklardan türetilen adsorbanlar üzerine çalışmalar bulunmakla birlikte, nar kabuğu bazlı çok aşamalı bir dönüşüm yaklaşımıyla (ham → biyokömür → aktif karbon) ağır metal giderimi performansının sistematik olarak karşılaştırılması ilk kez bu araştırmada gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kullanılan aktivasyon yöntemi, enerji ve kimyasal tüketimini minimize eden sürdürülebilir bir üretim stratejisi sunmaktadır. Bu yönüyle çalışma, hem atık biyokütlelerin katma değerli malzemelere dönüştürülmesi hem de çevre kirliliğinin azaltılmasına yönelik yenilikçi bir çözüm önermekte; su arıtımı, atık yönetimi ve döngüsel ekonomi alanlarında bilimsel bilgi birikimine önemli bir katkı sağlamaktadır.

Adsorban malzemeler, SEM/EDX ve FTIR gibi çeşitli tekniklerle kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Adsorpsiyon sürecini öngörmek için uygun izoterm ve kinetik modeller kullanılmıştır. Geliştirilen adsorbanların çoklu döngülerde yeniden kullanılabilirlik ve yenilenme özellikleri de kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Adsorpsiyon çalışmasında kullanılacak Cr^{3+} iyon çözeltisi, stok çözelti olarak 1000 mg/L derişimde Sigma Aldrich (Türkiye)'ten temin edilen krom (III) klorür [$CrCl_3$] ile saf su kullanılarak hazırlandı. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak farklı derişim aralığında Cr^{3+} iyon çözeltileri bu stok çözeltiden hazırlandı. Her adsorpsiyon çalışması yeni seyreltmeler yapılarak gerçekleştirildi. 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak farklı pH değerlerinde çözeltiler hazırlandı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır.

Nar kabukları yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra deiyonize su ile iki kez yıkandıktan sonra 2 gün fırında kurutuldu (70 °C). Daha sonra malzemeler öğütüldü ve 100 mikronun altına elendi. Tüpfırını (PROTHERM - PTF 12/50/450) kullanılarak oksijen sınırlı koşullar altında biyokömüre dönüştürüldü. Reaksiyondaki oksijen içeriğini en aza indirmek için azot gazı (N_2) verilir, kap hammadde malzemeleriyle doldurulduktan ve sıkıca kapatıldı. Piroliz sıcaklığı hedeflenen 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C değerlerine yükseltildi ve 1.5 saat sabit tutuldu (Gai vd., 2014; Chun vd., 2004). 800°C'de üretilen ham biyokömür, 30 mL'de 1 mol/ L H_2SO_4 veya 1.5 g deiyonize su içinde süspanse edildi ve bir ultrason banyosunda 2 saat çalkalandı (Hosain vd., 2020). Daha sonra süspansiyon, iki ardışık ekstraksiyon arasında filtratın pH'ı stabilize olana kadar pompalanarak filtrelendi (±pH 0,02) ve filtre keki, daha ileri adsorpsiyon deneyleri için işlenmiş biyokömürleri elde etmek üzere fırında kurutuldu (70°C).

Farklı miktarlarda KOH (5, 7.5, 10, 15 ve 20 g) 150 mL damıtılmış suda çözüldü ve daha sonra 10 g kurutulmuş nar kabuğu potasyumhidroksit çözeltisi ile karıştırıldı ve yaklaşık 85 °C'de 2 saat karıştırıldı. Karışımlar 110 °C'de bir fırında yaklaşık 24 saat dehidrate edildi. KOH emdirilmiş nar kabuğu bir seramik potaya yerleştirildi ve azot akışı altında yatay bir boru şeklindeki fırında pirolize edildi. Numuneler 1 saatlik kalış süresi için 10 °C/dakika ısıtma hızıyla 300–800 °C'lik son sıcaklıklara ısıtıldı. Elde edilen aktif karbon, yaklaşık 90 °C'de 30 dakika ısıtılarak 3 M HCl çözeltisi ile yıkandı, filtrelendi ve nötr pH'a kadar ılık damıtılmış suyla durulandı, yaklaşık 12 saat boyunca bir fırında 105 °C'de kurutuldu (Qian vd., 2007; Açıkyıldız vd., 2014). Nar kabuğu, biyokömür ve aktif karbon malzemelerinin pH_{PZC} değerlerini belirlemek için, her bir numuneden 0.2 gram alınarak, başlangıç pH aralığı 2 ile 11 arasında değişen 50 mL, 0.1 M NaCl çözeltisine eklendi. Karışım 48 saat boyunca kuvvetli bir şekilde çalkalandı. Ardından numune çözeltiden ayrıldı ve çözeltinin denge pH değerleri ölçüldü. Başlangıç pH değeri ile denge pH değeri arasındaki fark grafiğe döküldü ve bu farkın başlangıç pH değeri ile olan ilişkisi incelendi. Grafiğin x eksenini kestiği nokta, çalışmada belirtilen üzere pH_{PZC} değeri olarak kabul edildi (Hashemi vd., 2021).

Adsorbanların FTIR spektrumlarını elde etmek için FTIR Spektrumu (Model: Bruker-VERTEX 80 V) (400–4000 cm^{-1}) kullanıldı. Adsorbanlar, bir EDX ünitesine (Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi) bağlı, 30K hızlandırıcı voltajına sahip bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Model: Quanta 250) ile görüntülendi. pH ölçümleri, dijital bir pH metre (Multi-9620IDS-pH-metre, WTW, Almanya) ile yapıldı. Adsorban malzemelerin giderim kapasitesi yüzey alanı ve gözeneklilikleriyle orantılıdır. Katyonik değişim kapasitesi ve katyonik iyon giderimi arasında yakın bir bağlantı vardır. Bu morfoloji Brunauer, Emmet ve Teller (BET) hipotezi (Micromeritics Gemini V) kullanılarak belirlenmiştir Metal konsantrasyonları, atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) (PerkinElmer Analyst AA2-400) kullanılarak belirlendi. RPP, BPP ve PPAC adsorbanlarının Cr^{3+} iyonları için adsorpsiyon kapasitelerini değerlendirmek amacıyla bir dizi parti testi gerçekleştirildi. Deneyler, her birinde farklı konsantrasyonlarda (50–500 mg/L) metal çözeltisi ve adsorban dozajı (0.01– 0.14g) bulunan 200 mL'lik balonlarda yapıldı. Karışımlar, 100 rpm hızında ve 25 °C sıcaklıkta 120 dakika boyunca termal bir çalkalayıcı üzerinde çalkalandı. Cr^{3+} iyonu başlangıç konsantrasyonu, pH 5.31, 298 K sıcaklık ve 0.2 g adsorban dozajı ile 50-500 mg/L aralığında optimize edildi. Aynı şekilde, adsorbanın aktivitesi üzerindeki pH etkisi, adsorpsiyon konsantrasyonu (200 mg/L), temas süresi (120 dakika) ve adsorban dozajı (0.2 g) sabit tutulurken, çeşitli pH seviyeleri (2.0- 7.0 aralığında) incelenerek araştırıldı. Ayrıca, adsorban dozajı, pH 5.31 ve 200 mg/L adsorpsiyon konsantrasyonu sabit tutularak, farklı dozaj seviyelerinde (0.01 ile 0.14 g/L arasında) yapılan deneylerle incelendi. Son olarak, temas süresi optimizasyonu, pH ve adsorpsiyon konsantrasyonu sırasıyla 120 dakika, pH 5.31, 250 mg/ L iken ve adsorban dozajı ise RPP, BPP ve PPAC için sırasıyla 0.1, 0.05 ve 0.02 g olarak belirlendi. Adsorbanların giderim verimlilikleri (RE%) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

$$\%RE = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \text{ X } 100 \quad (1)$$

A_o, çözeltideki Cr^{3+} iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) ve A_f son, çözeltideki Cr^{3+} metal iyonlarının kalan konsantrasyonunu (mg/L) temsil

eder.Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg/g), Denklem (2) kullanılarak belirlendi:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{M} V \quad (2)$$

Başlangıç çözeltisindeki (C_i) ve dengedeki (C_e) metal iyonlarının konsantrasyonları mg/L olarak ifade edilir. Çözeltinin hacmi (V) litre olarak ölçülür ve adsorbanın kütlesi (M) gram olarak ölçülür.

Tüm adsorpsiyon deneyleri, tekrarlanabilirliği sağlamak için üçer kez tekrarlandı. Bildirilen değerler, üç bağımsız ölçümün ortalamasını temsil etmekte olup, ilgili değişkenlik standart sapma olarak ifade edilmiştir. Deneysel hata kabul edilebilir sınırlar içinde bulunmuş, bu da elde edilen sonuçların güvenilirliğini ve tutarlılığını doğrulamıştır.

Kinetik adsorpsiyon sürecini araştırmak amacıyla, deneyler 50 ml'lik flasklar üzerinde gerçekleştirildi. Toplamda 0.1 g RPP, 0.05 g BPP ve 0.02 g PPAC adsorbanları, 200 mg/L Cr^{3+} içeren çözeltilere eklendi. Flasklar bir çalkalayıcıya yerleştirilip, 10 dakikadan 300 dakikaya kadar değişen sürelerde çalkalandı. Çalkalamanın ardından, Cr^{3+} içeren karışımlar adsorbanlarla birlikte 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve ardından 0.45 µm'lik bir filtreden süzüldü. Filtrelenmiş çözeltilerdeki toplam Cr^{3+} konsantrasyonu ölçüldü. Cr^{3+} iyonlarının adsorban maddeler üzerindeki kinetiği, yalancı birinci derece (Yagmur vd., 2013) ve yalancı ikinci derece (Miranda vd., 2021), denklemleri kullanılarak modelleştirildi. Eşitlikte, k_1 yalancı birinci derece kinetikler için hız sabitini (dakika^{-1}) temsil ederken, q_e ve q_t sırasıyla dengedeki ve zamana bağlı olarak adsorplanmış metal iyonu miktarlarını (mg/g) ifade eder. Süreç doğrusal olmaktan saparsa, PSO (yalancı ikinci derece) modeli olarak adlandırılır ve bu model, k_2 hız sabiti (mg/g dakika) (Jabar vd., 2022). ile karakterize edilir.

$$\ln(q_e - q_{t)} = lnq_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

Adsorpsiyon deneyleri bir batch sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Her deneyde, sırasıyla 0.1g RPP, 0.05 g BPP ve 0.02 g PPAC adsorban maddeleri, 50 ila 500 mg/L aralığında değişen Cr^{3+} çözeltileriyle 200 mL'lik flasklarda karıştırıldı. Karışımlar, önceden belirlenmiş denge adsorpsiyon süresi olan 2 saat boyunca bir çalkalayıcı kullanılarak çalkalandı. Çalkalamanın ardından, örnekler santrifüj, filtrasyon ve Cr^{3+} konsantrasyonlarının ölçümü işlemlerine tabi tutuldu; bu işlemler adsorpsiyon kinetiği bölümünde açıklanan aynı prosedürü izledi. Elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich (Yazidi vd., 2026), izoterm modelleri ve termodinamik dinamikler (Konneh vd., 2021) kullanılarak analiz edildi.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} K_L} \quad (5)$$

C_e denge durumundaki metal iyonu konsantrasyonunu, q_e denge durumundaki uzaklaştırma kapasitesini, q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini, ve K_L adsorpsiyon sabitini gösterir.

$$lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n} lnC_e \quad (6)$$

Burada KF ve n, sırasıyla uzaklaştırma kapasitesini ve yoğunluğu temsil eden Freundlich sabitleridir.

$$\Delta G^O = \Delta H^O - T\Delta S^O = -RTlnK_e^0 \quad (7)$$

Burada K_e^0 denge sabiti olup, ve (8) denklemi kullanılarak hesaplanır. Bu denklem, en ince izoterm modelinden elde edilen denge sabitini (K) boyutsuz bir termodinamik denge sabitine dönüştürür.

Denklem 8, K_e^0 olarak kullanılan denge sabitini verir.

$$K_e^0 = \frac{(1000KM)[Adsorbat]^0}{\gamma} \quad (8)$$

Bu denklemde, [Adsorbate]° is the adsorbatın standart konsantrasyonunu, M adsorbatın moleküler ağırlığını, ve y ise seyreltilmiş adsorbatın birim active kat sayısıdır.

Denklem 9'daki Langmuir denge sabiti entropi ve entalpi değişimleriyle bağlantılıdır. Şekil 6, ln K_e^0 ve 1/T grafiğinin eğimi kullanılarak ΔS° ve ΔH° nasıl kullanılacağını gösterir (Lima vd., 2020).

$$lnK_e^0 = \frac{\Delta S^O}{R} - \frac{\Delta H^O}{RT} \quad (9)$$

RPP, BPP ve PPAC adsorbanlrının ekonomik uygulanabilirliği ve yeniden kullanılabilirliği, harcanmış adsorbanların yenilenmesi ve pratik uygulamalardaki etkinliklerinin test edilmesiyle değerlendirildi. Tipik olarak, 0.1 g RPP, BPP ve PPAC adsorbanları, 250 mg/L Cr^{3+} çözeltileriyle 2 saat boyunca bir orbital çalkalayıcı kullanılarak çalkalandı. Denge sağlandığında, Cr^{3+} ile yüklenmiş RPP, BPP ve PPAC adsorbanları kurutulup 50 mL 0.1 M HCl içine daldırıldı ve oda sıcaklığında 2 saat boyunca çalkalandı, ardından tekrar kurutuldu. Her işlemden sonra, adsorban malzeme Cr^{3+} çözeltilerinden ayrıldı, damıtılmış su ile durulandı ve ardından bir gece boyunca damıtılmış su içinde bekletildi. Filtrelemeden sonra, katı kalıntı, 200 mg/L Cr^{3+} içeren yeni bir 50 mL çözeltiyle tekrar çalkalama işlemine tabi tutuldu. Bu

prosedür art arda 10 döngü boyunca tekrarlandı ve her döngüden sonra Cr^{3+} uzaklaştırma verimliliği hesaplandı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Adsorbentlerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu

3.1.1. SEM ve BET analizleri

Şekil 1'de nar kabuğundan elde edilen RPP, BPP ve PPAC'nin SEM görüntüleri, Şekil 2'de ise bunlara karşılık gelen Cr^{3+} yüklü numuneler gösterilmiştir. Malzemeler arasındaki mikroyapısal ve yüzey morfolojik farklılıklarını karşılaştırmalı olarak incelemek ve bunların adsorpsiyon davranışı üzerindeki olası etkilerini değerlendirmek için SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 1'de gösterildiği gibi, RPP, sınırlı görünür gözenekliliğe sahip, nispeten kompakt ve heterojen bir lignoselülozik yapı sergiler. Bu tür biyokütle malzemeleri esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin'den oluşur ve metal iyon bağlanmasına katkıda bulunabilecek oksijen içeren fonksiyonel gruplar (örneğin, hidroksil ve karboksil grupları) içerir (Altunkaynak ve Canpolat, 2022).

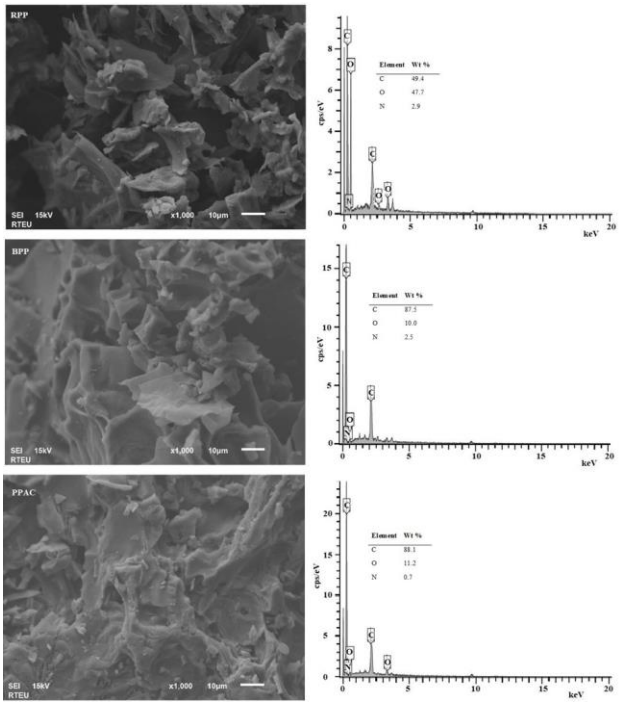
Pirolysis sonrasında, BPP daha parçalı ve gevşek bir morfoloji sergiler; bu durum, uçucu bileşenlerin termal ayrışmasına bağlanabilir. Bu yapısal dönüşüm, ilk gözenek yapılarının ve yüzey boşluklarının oluşumunu teşvik ediyor gibi görünüyor. Buna karşılık, PPAC daha pürüzlü ve daha gözenekli bir yüzey sergiler ve gelişmiş mikro ve mezogözenekli özelliklere sahiptir; bu da aktivasyon işleminin gözenek ağını ve yüzey özelliklerini geliştirdiğini gösterir.

Cr^{3+} adsorpsiyonunu takiben (Şekil 2), tüm numunelerde morfolojik değişiklikler gözlemlenmiştir. Yüzeyler kısmen kaplanmış görünmekte ve bazı gözenek açıklıkları daha az belirgin hale gelmektedir. Bu gözlemler, krom içeren türlerin malzeme yüzeylerinde ve erişilebilir gözeneklerde birikmesini veya bunlarla ilişkili olmasını gösterebilir.

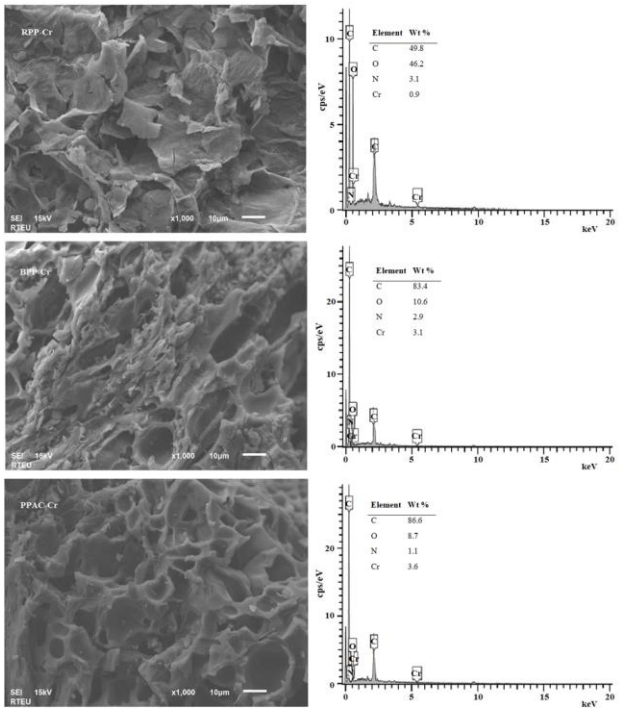
EDX spektrumları, işlemden sonra adsorban yüzeylerde Cr'nin varlığını doğrulamaktadır. C ve O'ya karşılık gelen pikler baskındır ve bu durum, biyokütle kaynaklı malzemelerin karbonlu yapısıyla tutarlıdır. EDX analizinde RPP–Cr'nin nispeten daha yüksek bir lokalize Cr yüzdesi sergilemesine rağmen, hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri PPAC>BPP>RPP sırasını izledi. Bu farklılık, kullanılan tekniklerin kendine özgü doğasıyla açıklanabilir. EDX, lokalize bir yüzey bölgesinden yarı kantitatif elementel bilgi sağlarken, adsorpsiyon kapasitesi (qe) ise çözeltinin tamamından yapılan ölçümlerden belirlenir ve uzaklaştırılan toplam Cr^{3+} miktarını temsil eder.

Yüksek gözenekli PPAC'de, Cr^{3+} iyonları yalnızca dış yüzeyde birikmek yerine, iç gözenek yapılarına yayılabilir ve karbon matrisi boyunca dağılabilir. Bu nedenle, yerel yüzey ölçümleri genel adsorpsiyon kapasitesiyle doğrudan ilişkili olmayabilir.

Genel olarak, SEM-EDX sonuçları, karbonizasyon ve aktivasyonun nar kabuğundan elde edilen malzemelerin yüzey morfolojisini ve yapısal özelliklerini değiştirdiğini ve bunun da PPAC için gözlemlenen gelişmiş Cr^{3+} giderme performansına katkıda bulunabileceğini göstermektedir.



Şekil 1. Cr^{3+} adsorpsiyonundan önce nar kabuğundan elde edilen RPP, BPP ve PPAC'nin SEM mikrografları ve bunlara karşılık gelen EDX spektrumları.



Şekil 1. Cr^{3+} adsorpsiyonundan sonra nar kabuğundan elde edilen RPP, BPP ve PPAC'nin SEM mikrografları ve bunlara karşılık gelen EDX spektrumları.

Malzemenin katyon değişim kapasitesi, katyonik iyonların çözeltiden etkin bir şekilde giderilmesi ile doğrudan ilişkilidir. Bu performans, numunenin yüzey özellikleri ve gözenek dağılımıyla yakından bağlantılıdır. Yüzey alanı ve gözenek yapısı, Brunauer–Emmett–Teller (BET) teorisi kullanılarak Micromeritics Gemini V cihazı ile belirlenmiş olup, sonuçlar Çizelge 1'de özetlenmiştir. Elde edilen veriler, katyonik iyon adsorpsiyonu ile malzemenin fiziksel karakterizasyonu arasındaki korelasyonu açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Çizelge 1. RPP, BPP ve PPAC için BET yüzey analizi hesaplamaları.

Adsorbentler	Yüzey alanı (m^2/g)	Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
RPP	4.2	0.005	19.4
BPP	89.4	0.081	12.2
PPAC	1047.2	0.79	4.1

RPP'nin nispeten büyük ortalama gözenek çapı, literatürde bildirilen ve genellikle heterojen doğal yapıları nedeniyle geniş gözenek boyutu dağılımları sergileyen diğer lignoselülozik biyokütle malzemeleriyle makul bir şekilde karşılaştırılabilir. Çizelge 1'de sunulan BET analiz sonuçlarına göre, RPP'nin yüzey alanı oldukça düşüktür (~4 m^2/g), bu da ham nar kabuğunun doğal olarak sınırlı gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Piroliz işlemiyle biyokömüre dönüştürüldüğünde, yüzey alanı yaklaşık 20 kat artarak 89 m^2/g'ye ulaşmış, bu artış uçucu maddelerin uzaklaşması ve karbon yapısında yeni gözeneklerin oluşmasından kaynaklanmıştır. Kimyasal aktivasyon sonrası PPAC'in yüzey alanı 1047 m^2/g'ye yükselmiş, KOH uygulaması ile mikrogözenekler etkin biçimde geliştirilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde artırılmıştır. Ortalama gözenek çapının 4 nm'ye düşmesi, malzemenin mikropor yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu veriler, RPP'den PPAC'e geçiş sürecinde hem yüzey alanı hem gözenek hacmi artışının ve gözenek çapındaki küçülmenin, adsorpsiyon performansındaki iyileşme ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir.

3.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizi

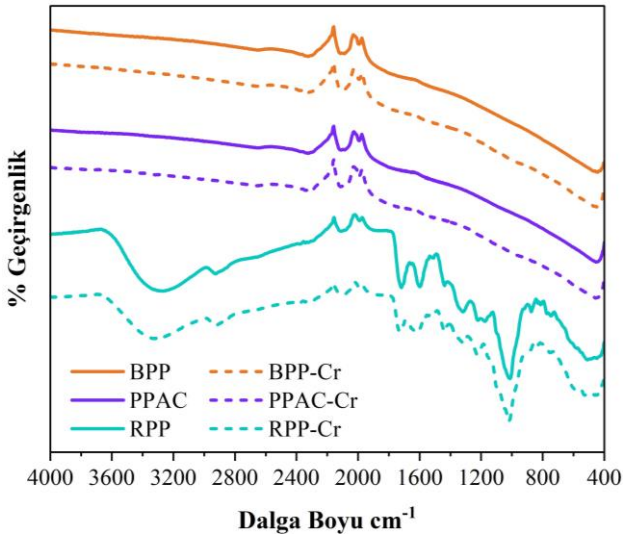
RPP, BPP ve PPAC'nin FTIR spektrumları Şekil 3'te verilmiştir. Spektrumlar geçirgenlik modunda kaydedildi; bu nedenle, karakteristik soğ soğurma bantları geçirgenlikteki azalmalarla temsil edilir. Daha anlaşılır olması için spektrumlar dikey olarak kaydırılmıştır; bu durum, bazı bölgelerde yukarı doğru eğilimler izlenimi yaratabilir; ancak bant atamaları, geçirgenlikteki azalmalara karşılık gelmektedir. 3200–3600 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen geniş bir soğ soğurma bandı, nar kabuğunun selüloz, hemiselüloz, lignin ve polifenolik bileşenlerinden kaynaklanan hidroksil gruplarının O–H gerilme titreşimlerine atfedilir (Saleem vd., 2026). Pirolysis ve aktivasyon sonrasında bu bandın yoğunluğundaki azalma, kısmi dehidrasyon ve yüzey fonksiyonel gruplarının ayrışmasını düşündürmektedir. 2920–2850 cm^{-1} civarında yer alan bantlar, lignoselülozik biyokütlede yaygın olarak bulunan alifatik $–CH_2–$ ve $–CH_3$ gruplarının asimetrik ve simetrik C–H germe titreşimlerine karşılık gelir (Kundu vd., 2023). Bu bantlar, karbonizasyon sırasında meydana gelen termal bozunma nedeniyle BPP ve PPAC'de daha az belirgin hale gelir. 1700–1600 cm^{-1} bölgesindeki soğ soğurma bandı, karbonil, karboksil ve ester gruplarının C=O gerilme titreşimlerine atfedilir ve ayrıca lignin yapılarındaki aromatik C=C iskelet titreşimlerinden kaynaklanan katkıları da içerebilir (Nga vd., 2020). Aktivasyon sonrasında bu bandın azalması veya kayması, yapısal yeniden düzenlemeyi ve karbon matrisinin aromatikliğinin artmasını gösterir.

1400–1450 cm^{-1} civarında gözlemlenen bant, C–H bükülme titreşimleri ve fenolik O–H deformasyonu ile ilişkilidir (Worku, 2026). Öte yandan, 1000–1100 cm^{-1} bölgesindeki güçlü bant, alkol, eter ve karboksil gruplarının C–O gerilme titreşimlerine karşılık gelir [43], Adsorbent yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır. Daha düşük dalga sayısı bölgesinde (800 cm^{-1}'in altında), bantlar aromatik C–H bağlarının düzlem dışı bükülme titreşimlerine ve karbon iskeletinin iskelet titreşimlerine atfedilebilir (Benamer-Oudih vd., 2024). Cr^{3+} adsorpsiyonundan sonra, çeşitli karakteristik bölgelerde belirgin değişiklikler gözlemlenir. O–H gerilme bandındaki (3200–3600 cm^{-1}) hafif kaymalar ve/veya yoğunluk değişimleri, adsorpsiyon sürecinde hidroksil gruplarının olası rolünü düşündürmektedir. Bu farklılıklar, koordinasyon veya elektrostatik çekim yoluyla Cr^{3+} iyonları ile yüzeydeki –OH grupları arasındaki etkileşimlerle ilişkili olabilir. Benzer şekilde, 1700–1600 cm^{-1} bölgesindeki değişiklikler, karbonil ve karboksil gruplarının Cr^{3+} bağlanmasına katılabileceğini göstermektedir. Daha düşük dalga sayılarına doğru bir kayma (eğer gözlemlenirse), Cr^{3+} iyonları ile karboksil gruplarının oksijen atomları arasındaki koordinasyonla ilişkilendirilebilir ve bu da C=O bağının zayıflamasına yol açar (Alhammadi vd., 2020). C–O gerilme bölgesindeki (1000–1100 cm^{-1}) değişiklikler, oksijen içeren fonksiyonel grupların metal iyon etkileşimine katkısını daha da desteklemektedir.

Birleştirilmiş spektral varyasyonlar, Cr^{3+} adsorpsiyonunun, hidroksil ve karboksil gruplarını içeren yüzey kompleksleşmesi yoluyla ve adsorban yüzeyindeki negatif yüklü bölgelerde olası elektrostatik etkileşimlerle birlikte

gerçekleşebileceğini düşündürmektedir. FTIR analizi tek başına kesin bağlanma mekanizmasını belirleyemese de, gözlemlenen bant kaymaları ve yoğunluk değişiklikleri, Cr^{3+} adsorpsiyonunda oksijen içeren fonksiyonel grupların rolüne dair destekleyici kanıtlar sunmaktadır.

Genel olarak, FTIR sonuçları, karbonizasyon ve aktivasyonun nar kabuğundan elde edilen malzemelerin yüzey kimyasını değiştirdiğini ve bu fonksiyonel grupların Cr^{3+} gideriminde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 3. Cr^{3+} adsorpsiyonundan önce ve sonra RPP, BPP ve PPAC'nin FTIR spektrumları (geçirgenlik modu).

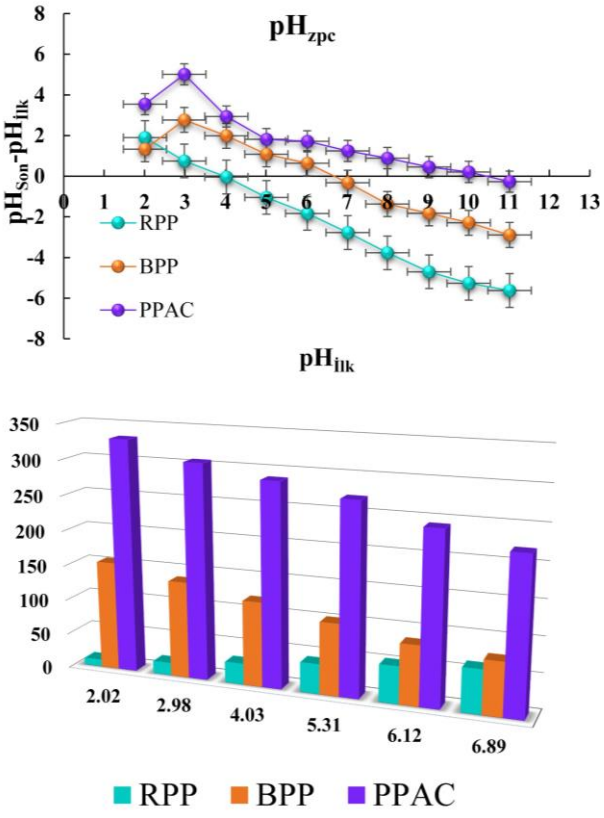
3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.2.1. Başlangıç pH'sının Cr^{3+} adsorpsiyonu üzerindeki etkileri

Çözeltinin pH'ı, metal iyonlarının sudan giderilmesinde kritik bir parametre olup, adsorban yüzeyinin yük özelliklerini ve aktif fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesini doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada, pH'ın RPP, BPP ve PPAC adsorbanlarının Cr^{3+} iyonlarını adsorplama performansı üzerindeki etkisi, 200 mg/L Cr^{3+} içeren çözeltilerde 0.1 g adsorban kullanılarak ve pH 2–7 aralığında incelenmiştir. Cr^{3+} giderim verimlerinin pH'a bağlı değişimi Şekil 4'te sunulmaktadır.

Düşük pH değerlerinde, adsorban yüzeylerindeki karboksilik ve hidroksil gruplarının protonlanması nedeniyle adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, çözeltide yüksek derişimde bulunan H_3O^+ iyonlarının Cr^{3+} iyonları ile adsorpsiyon bölgeleri için rekabet etmesine ve metal iyonlarının yüzeyle etkileşiminin baskılanmasına yol açmaktadır. Ayrıca, Cr^{3+} iyonlarının düşük pH koşullarında Cr^{3+} ve $Cr(OH)_3$ türleri arasında dengede bulunması, bu rekabetçi etkiyi daha da artırarak adsorpsiyon verimini düşürmektedir (Liu vd., 2013).

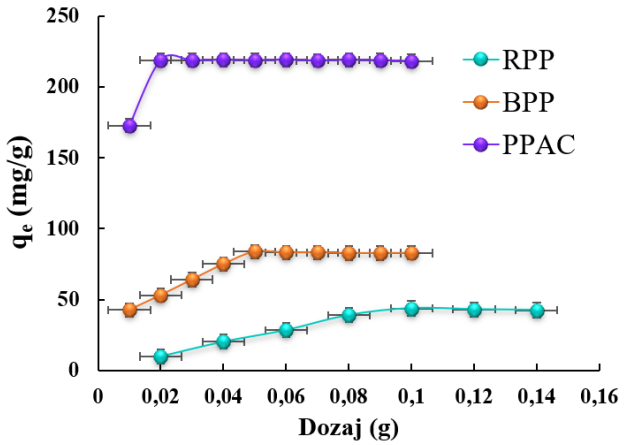
pH'ın artmasıyla birlikte, adsorban yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların (–COOH, –OH ve fenolik gruplar) kademeli olarak deprotonasyonu gerçekleşmekte ve yüzeyde negatif yüklü aktif bölgeler oluşmaktadır. Bu negatif bölgeler ile pozitif yüklü Cr^{3+} iyonları arasındaki elektrostatik çekim, adsorpsiyonun belirgin şekilde artmasına neden olmaktadır (Jain vd., 2018). pH 5.31, Cr^{3+} çökelmesinin önlendiği ve tüm adsorbanlar için karşılaştırılabilir adsorpsiyon davranışının gözlendiği bir aralıkta yer aldığından, bu çalışmada ortak başlangıç pH'ı olarak tercih edilmiştir. Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) değerleri RPP, BPP ve PPAC için sırasıyla 3.95, 6.71 ve 10.42 olarak belirlenmiştir. RPP adsorbanında, çalışma pH'ının pH_{PZC}'nin üzerinde olması nedeniyle yüzey negatif yüklü hale gelmekte ve Cr^{3+} adsorpsiyonu esas olarak elektrostatik çekim mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Buna karşılık, BPP ve PPAC adsorbanlarında çalışma pH'ı pH_{PZC}'nin altında olmasına rağmen, Cr^{3+} gideriminin yüksek olması, adsorpsiyonun yalnızca elektrostatik etkileşimlerle sınırlı olmadığını göstermektedir. Bu durumda Cr^{3+} iyonlarının, adsorban yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplarla spesifik yüzey kompleksleri (inner-sphere kompleksleşme) oluşturarak bağlandığı düşünülmektedir (Baig vd., 2020). Literatürde de belirtildiği üzere, bu tür kompleksleşme mekanizmaları, pH_{PZC}'nin altında dahi metal iyonlarının etkili bir şekilde giderilmesini mümkün kılmaktadır.



Şekil 4. RPP, BPP ve PPAC adsorbanları için Cr^{3+} adsorpsiyonunun başlangıç pH'ına bağlı değişimi ve pH_{PZC} karakterizasyonu.

3.2.2. Adsorbent dozajının Cr^{3+} adsorpsiyonu üzerindeki etkileri

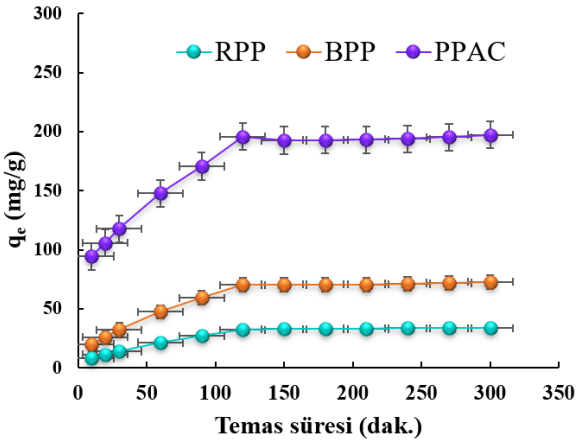
Sulu çözeltiden Cr^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu, adsorban dozajına bağlıdır. Bu çalışmada, bu etkiyi değerlendirmek için 0.01– 0.14g arasında değişen dozajlar kullanılmıştır. Adsorban dozajı, potansiyel aktif adsorpsiyon alanlarının mevcut olduğunu belirler ve dolayısıyla metal iyonlarının alımını etkiler. RPP, BPP ve PPAC adsorbanlarının, sulu çözeltilerden Cr^{3+} giderme kapasitesini değerlendirmek amacıyla adsorban dozajı incelenmiştir. Farklı dozajlarda adsorbanların Cr^{3+} iyonları üzerindeki adsorpsiyon verimliliği şekil 5'te sunulmuştur. RPP, BPP ve PPAC adsorbanlarının, adsorpsiyon kapasiteleri, başlangıçta dozaj arttıkça hafif bir artış göstermiştir sonrasında neredeyse sabit kalmıştır. Ayrıca, adsorban yüzeylerindeki aktif gözenek hacminin artması nedeniyle Cr^{3+} alımında bir artış gözlemlenmiştir. Şekil 5, 0.01– 0.14g dozaj aralığında RPP, BPP ve PPAC adsorbanları için Cr^{3+} iyonlarının kaldırılma eğiliminde keskin bir artış göstermektedir.



Şekil 5. Dozajın RPP, BPP ve PPAC'de Cr^{3+} uzaklaştırılması üzerindeki etkisi.

3.2.3. Temas Süresinin Adsorbent Verimliliğine Etkisi

Bu çalışmada, RPP, BPP ve PPAC adsorbentlerinin Cr^{3+} iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırma verimliliği temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Temas süresi 10–320 dakika arasında değiştirilmiş ve sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur. Başlangıçta adsorpsiyon hızı hızlı bir şekilde artmış olup, en yüksek başlangıç performansı RPP'de gözlemlenmiştir. Zaman ilerledikçe adsorpsiyon hızı yavaşlamış ve her adsorbent için dengeye ulaşılmıştır. Şekil 6'da görüldüğü gibi, RPP'nin adsorpsiyon kapasitesi kısa sürede yüksek bir düzeye ulaşırken, BPP ve PPAC daha düşük hızlarla dengeye varmıştır. Bu farklılık, adsorbent yüzeylerindeki aktif bölgelerin erişilebilirliği ve gözenek yapısının etkisiyle açıklanabilir. Denge süresine ulaşıldığında, sistemin adsorpsiyon kapasitesi temas süresinin artmasına rağmen sabit kalmış ve bu durum biyosorpsiyonun doygunluğunu ortaya koymuştur. Bu veriler ışığında, sonraki deneyler için 120 dakikalık temas süresi optimal olarak belirlenmiştir. Şekil 6'daki eğriler, üç adsorbentin kinetik davranışlarını ve başlangıçta hızlı, ardından yavaşlayan adsorpsiyon süreçlerini açıkça göstermektedir (Wang vd., 2026).



Şekil 6. RPP, BPP ve PPAC'de Cr^{3+} iyon çözeltisinin uzaklaştırılmasında temas süresinin etkisi.

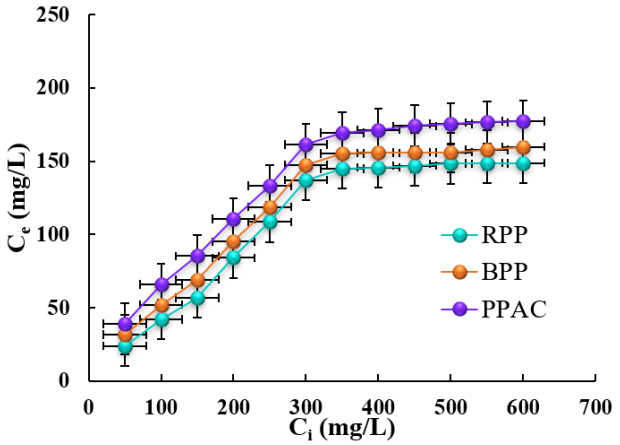
3.2.4. Cr^{3+} iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonu, metal alımının etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada, Cr^{3+} giderimini karşılaştırmak için 50'dan 600 mg/L'ye kadar olan başlangıç konsantrasyonları seçilmiştir. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun RPP, BPP ve PPAC üzerinde adsorpsiyon etkisi Şekil 7'de gösterilmektedir. Metal iyonlarının konsantrasyonu arttıkça, adsorbentler tarafından Cr^{3+} 'nin giderim verimliliği azalmıştır. Düşük konsantrasyonlarda, adsorbentlerdeki belirli alanlar metal adsorpsiyonu için kullanılır. Ancak, daha yüksek metal konsantrasyonlarında, bu alanlar doygun hale gelebilir ve değişim alanları işgal edilebilir (Hamad vd., 2024). Adsorbentin adsorbat iyonlarını tutma kapasitesi sabit bir adsorbent miktarında değişmez, ancak adsorbat konsantrasyonu arttıkça, karşılanması gereken adsorbat iyonlarının sayısı artar. Sonuç olarak, adsorpsiyon, daha yüksek başlangıç adsorbat konsantrasyonlarında daha hızlı hale gelir (Hossain vd., 2026).

Başlangıç konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesinde, RPP, BPP ve PPAC adsorbanlarından sırasıyla 0.1, 0.05 ve 0.02 g alınan numuneler üzeine, 50 ila 600 mg/L konsantrasyon aralığında 25 mL Cr^{3+} iyon çözeltisi ile karıştırılmıştır. Çalkalama, 298 K'de 120 dakika boyunca ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. 120 dakikalık bir çalkalama süresinin ardından, adsorbe olmamış Cr^{3+} iyon çözeltilerinin konsantrasyonları bir AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, uzaklaştırma oranlarının

başlangıç konsantrasyonuna ve uzaklaştırma süresine göre değiştiği bulunmuştur.

Şekil 7'de RPP, BPP ve PPAC adsorbanları üzerine adsorplanan Cr^{3+} metal iyon konsantrasyonlarının sırasıyla 148,74 ± 1,59, 159,77 ± 1,71 ve 177,34 ± 3,05 mg/L, Bu bulgulara göre, araştırmanın sonraki aşamalarında 200 mg/L Cr^{3+} çözeltileriyle çalışılmasına karar verilmiştir.



Şekil 7. Cr^{3+} başlangıç konsantrasyonunun RPP, BPP ve PPAC üzerindeki etkisi.

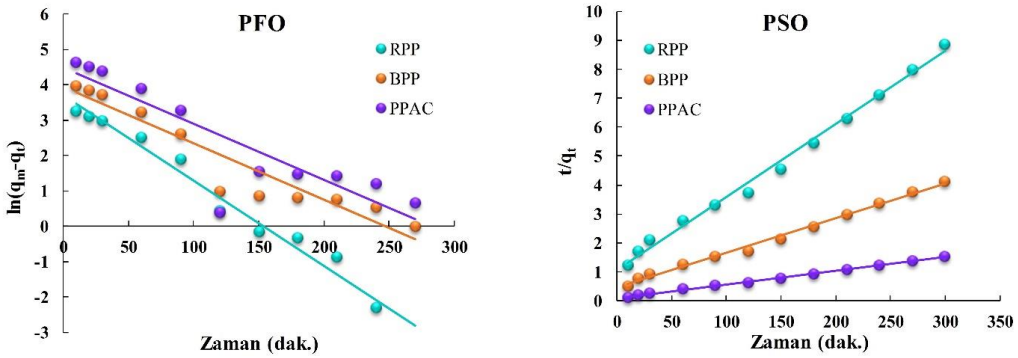
3.3. Cr^{3+} Kinetik Çalışma

Cr^{3+} iyonlarının RPP, BPP ve PPAC adsorbanları yüzeyine kinetik adsorpsiyonunu araştırmak için iki kinetik model kullanıldı. Bu modeller, yalancı birinci dereceden kinetik model (PFO) Denklemi (3) (Moussout vd., 2026) ve yalancı ikinci dereceden kinetik model (PSO) Denklemi (4) Huang vd., 2021)'dir. Modeller, düz çizginin uyum iyiliği (R^2) ve deneysel ve öngörülen değerler arasındaki uyumun değerlendirilmesiyle uygunluk açısından değerlendirildi. Çizelge 2, RPP, BPP ve PPAC verilerinin PFO ve PSO modellerine uygulanmasının sonuçlarını göstermektedir. Çizelge 2, Denklem (3) kullanılarak hesaplanan PFO modeli için Cr^{3+} değerlerini göstermektedir. Değerler analizle belirlenmiştir. Sonuçlar, PFO kinetik modelinin doğrusal formunun incelenmesiyle elde edilmiştir. PSO kinetiği kütle transfer dinamiklerine dayanmaktadır. RPP, BPP ve PPAC 'deki Cr^{3+} için K_2, q_e ve R^2 değerleri, denklem (4) ve Çizelge 2'de verilen kinetik parametreler incelendiğinde, RPP, BPP ve PPAC adsorbentleri için elde edilen nispeten yüksek k_2 değerleri, Cr^{3+} iyonlarının adsorbent yüzeyine hızlı bir şekilde taşındığını ve adsorpsiyon dengesine kısa sürede yaklaşıldığını düşündürmektedir. Ayrıca, deneysel adsorpsiyon kapasitesi (q_e,exp) ile PSO modelinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_e,cal) değerleri arasındaki uyum ve yüksek korelasyon katsayıları (R^2), adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden (PSO) model tarafından başarılı bir şekilde açıklanabildiğini göstermektedir. Bu durum, adsorpsiyon hızının yüzeydeki aktif bölgelerin erişilebilirliği ile ilişkili olabileceğine ve adsorpsiyon sürecinde yüzey etkileşimlerinin önemli bir rol oynayabileceğine işaret etmektedir. Biyochar ve aktif karbon üretimi sonrasında gelişen yüzey özellikleri ve gözenek yapısının, Cr^{3+} iyonları ile adsorbent arasındaki etkileşimleri destekleyerek adsorpsiyon performansına katkı sağlamış olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak elde edilen bulgular, RPP, BPP ve PPAC adsorbentlerinin Cr^{3+} iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir performans sergilediğini ve adsorpsiyon kinetiğinin PSO modeli ile uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.Cr^{3+}'nın çeşitli biyokütle kaynaklı adsorbanlar ve aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model deneysel verilere en iyi uyumu sağlamıştır. Bu bulgular, PSO kinetiğinin Cr^{3+} adsorpsiyon sistemlerinde yaygın olarak gözlemlendiğini ve modelin mevcut adsorbanlara uygulanabilirliğini daha da desteklediğini göstermektedir. Şekil 8 ve Çizelge 2, kinetik modellerin doğrusal grafiklerinden elde edilen sonuçları göstermektedir. Çizelge 2, RPP, BPP ve PPAC için ayrı ayrı hesaplanan q_e ve t değerlerini sunmaktadır.

Çizelge 2'deki k_2 değerlerine göre, RPP, BPP ve PPAC' nin Cr^{3+} iyonlarını hızla adsorpladığı sonucuna varılmıştır. Bu değerler, RPP, BPP ve PPAC kullanılarak Cr^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunun PSO kinetik modelini izlediğini göstermektedir. Bu bulgular göz önüne alındığında, optimum RPP, BPP ve PPAC yüzdesinin kirletici adsorpsiyonunu artırdığı sonucuna varılabilir. Bu nedenle RPP, BPP ve PPAC 'nin metal iyonları adsorpsiyonu için üstün bir malzeme olduğu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 2. Çeşitli sıcaklıklarda RPP, BPP ve PPAC ile Cr^{3+} iyonunun uzaklaştırılmasına ilişkin kinetik parametreler.

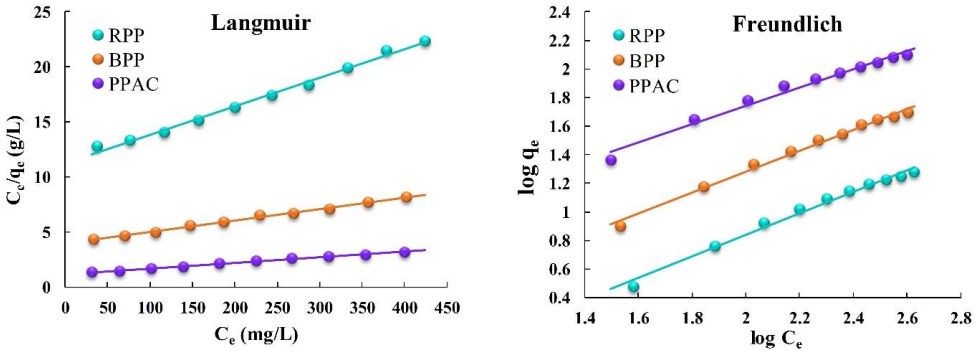
PFO	**RPP**	**BPP**	**PPAC**
q_e(mg/g)	40,43	51,40	88,48
k_1 (min^{-1})	0,0241	0,016	0,0159
R^2	0,981	0,9082	0,7734
PSO	**RPP**	**BPP**	**PPAC**
q_e(mg/g)	39,68	83,33	208,33
k_2(g/mgmin)	$5,95x10^{-4}$	$3,23x10^{-4}$	$2,67x10^{-4}$
R^2	0,9932	0,9940	0,9978



Şekil 8. *RPP, BPP ve PPAC'de Cr^{3+} gideriminin PFO ve PSO kinetik model grafikleri.*

3.4. Cr^{3+} Adsorpsiyon izotermleri

Langmuir ve Freundlich modelleri, RPP, BPP ve PPAC'nin denge özelliklerini araştırmak için kullanılmıştır (Foo ve Hameed, 2010; Bakar vd., 2021). Denklem 5 ve denklem 6, sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini doğrusallaştırılmış bir biçimde açıklamaktadır. Şekil 9'da deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanması sonucu elde edilen uyum gösterilmektedir. Her iki modele ait parametreler Çizelge 3'te sunulmuştur. Korelasyon katsayısı (R^2) değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir izoterm modelinin RPP, BPP ve PPAC tarafından Cr^{3+} iyonlarının adsorpsiyon davranışını Freundlich modeline kıyasla daha iyi temsil ettiği görülmektedir. Bu sonuç, adsorpsiyonun nispeten homojen enerjiye sahip aktif bölgelerde gerçekleştiğini ve yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonun baskın olabileceğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, yalnızca izoterm analizlerine dayanarak adsorpsiyon mekanizmasının kesin olarak tanımlanması mümkün olmadığından, bu yorumun diğer karakterizasyon ve kinetik bulgularla birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir. Langmuir modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (qmax) değerleri RPP, BPP ve PPAC için sırasıyla 38,61, 96,15 ve 243,90 mg/g olarak belirlenmiştir. Özellikle PPAC'nin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemesi, aktivasyon işlemi sonucunda gelişen gözenek yapısı ve yüzey özellikleri ile ilişkilendirilebilir. Elde edilen sonuçlar, biyochar ve aktif karbon üretim süreçlerinin adsorpsiyon performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir. Genel olarak, RPP, BPP ve PPAC adsorbentlerinin Cr^{3+} iyonlarının gideriminde etkili olduğu ve deneysel denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile iyi bir uyum gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Çizelge 3. Bu grafik, RPP, BPP ve PPAC'de Cr^{3+} iyonunun uzaklaştırılmasına ilişkin izoterm parametrelerini göstermektedir.



Şekil 9. RPP, BPP ve PPAC'de Cr^{3+}'ün uzaklaştırılması için Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri.

Çizelge 3. Bu grafik, çeşitli sıcaklıklarda RPP, BPP ve PPAC'de Cr^{3+} iyonunun uzaklaştırılmasına ilişkin izoterm parametrelerini göstermektedir.

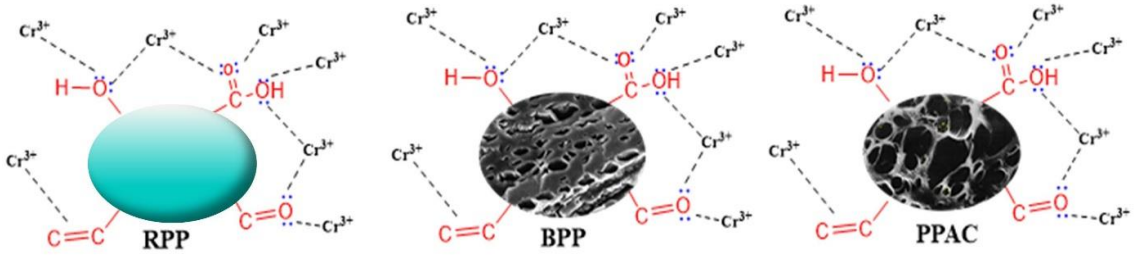
Langmuir	**RPP**	**BPP**	**PPAC**
Q_m (mg/g)	38,61	96,15	243,90
K_L (L/ mg)	0,00229	0,00263	0,00348
R^2	0,9934	0,9936	0,9951
Freundlich	**RPP**	**BPP**	**PPAC**
K_F (mg/g)	0,2211	0,6438	2,8873
n	1,3213	1,3592	1,5595
R^2	0,9879	0,9914	0,9816

3.5. Cr^{3+} Termodinamik çalışmalar

Termodinamik araştırmalar, adsorpsiyon süreçlerinin doğasını anlamak için önemli bir araçtır. Standart termodinamik parametreleri analiz ederek, araştırmacılar bir adsorpsiyon sürecinin doğasını belirleyebilir, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar arasında ayrım yapabilir. Gibbs serbest enerji (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) gibi termodinamik özelliklerin, adsorpsiyon süreci ile ilişkili değişiklikleri değerlendirmek, hem hız denklemi (Denklem 9) hem de van't Hoff denklemi kullanılarak gerçekleştirilebilir (Banerjee ve Sharma, 2013; Muinde 2017). Denklem 7 uyarınca, denge sabiti (K), mutlak sıcaklık (T), denge konsantrasyonu (C_e) ve adsorbanların yüzeyinde adsorbe edilen Cr^{3+} miktarı (q_e) hesaplamalarda dikkate alınmıştır. Çizelge 4, farklı sıcaklıklarda RPP, BPP ve PPAC üzerinde Cr^{3+} adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreleri sunmaktadır. Adsorpsiyon sürecinin uygulanabilirliği ve kendiliğindenliği, negatif ΔG° değerleri ile onaylanmaktadır. Sıcaklığın artırılması, ΔG° değerinde bir düşüşe neden olmuş ve bu da yüksek bir sıcaklığın adsorpsiyon sürecinin elverişliliğini artırdığını önermektedir. Entalpi değerinin pozitif olması, hazırlanan RPP, BPP ve PPAC ile Cr^{3+}'nin dış sınır katmanı arasındaki etkileşimin endotermik doğasını doğrulamaktadır. Sıcaklık arttıkça, ΔG°'nin negatif değerleri daha da negatif hale gelmiş ve bu, RPP, BPP ve PPAC adsorbanları üzerindeki Cr^{3+} adsorpsiyonunun arttığını göstermektedir.

Çizelge 4. Bu çalışma, RPP, BPP ve PPAC üzerine Cr^{3+} adsorpsiyonu için termodinamik parametreleri (ΔG°, ΔH° ve ΔS°) sunmaktadır.

Adsorbent	Temperature (K)	lnK_d	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH° (KJ/ mol)	ΔS^0 (J/molK)
RPP	298	5,68	-17,12	41,57	196,95
	308	6,1	-19,09		
	318	6,82	-21,06		
BPP	298	6,66	-15,64	41,57	191,98
	308	7,21	-17,56		
	318	7,69	-19,48		
PPAC	298	7,82	-22,60	33,26	187,44
	308	8,30	-24,48		
	318	8,74	-26,35		



Şekil 10. RPP, BPP ve PPAC'de Cr^{3+}'nin olası bağlanma mekanizmaları.

3.6. Cr^{3+} Adsorpsiyon mekanizması

RPP, BPP ve PPAC tarafından ağır metallerin uzaklaştırılma mekanizması genellikle iyon değişimi, kompleksleşme, çökelti oluşumu, fiziksel adsorpsiyon ve bu süreçlerin sinerjik etkilerinin bir kombinasyonunu içerir (Bian vd., 2022). Cr^{3+} iyonlarının RPP, BPP ve PPAC yüzeyine adsorpsiyon mekanizmaları iki ana tipe ayrılabilir. İlk kategori, atomlar veya moleküller arasındaki mesafe arttıkça zayıflayan van der Waals kuvvetleri tarafından yönlendirilen tek aşamalı bir süreç olan fiziksel adsorpsiyondur (Son vd., 2018). Cr^{3+}'nin RPP, BPP ve PPAC üzerine adsorpsiyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tek tabaka adsorpsiyonu için Langmuir izotermine güçlü bir uyum göstermekte olup, kimyasal adsorpsiyonun (kemisorpsiyonun) adsorpsiyon sürecini yöneten baskın mekanizma olduğunu göstermektedir.

FTIR analizimize dayanarak adsorpsiyon mekanizmaları daha da netleştirilebilir. Cr^{3+} adsorpsiyonu için, O–H gerilme bandındaki kırmızı kaymalar ve C=O/C–O bantlarındaki değişimler ile gösterildiği üzere, RPP, BPP ve PPAC yüzeyindeki karboksil (–COOH) ve fenolik hidroksil (–OH) grupları başlıca aktif bölgeler olup, yüzey kompleksleşmesi ve koordinasyon etkileşimlerinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Yüzey kompleksleşmesi, RPP, BPP ve PPAC yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile sulu fazdaki ağır metal iyonları ve boyar maddeler arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanır. Hidroksil, karboksil, ester veya amin gibi yüklü yüzey grupları, çözeltideki zıt yüklü iyonları çekerek kimyasal bağlanma yoluyla yüzey komplekslerinin oluşumuna neden olur (Dakroury vd., 2020).

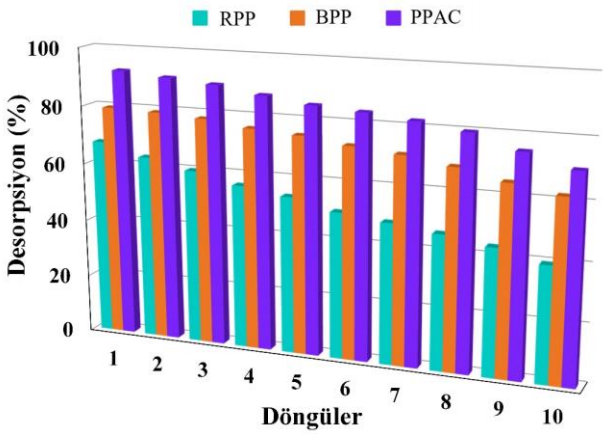
Cr^{3+} adsorpsiyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tek tabaka adsorpsiyonu için Langmuir izotermine iyi bir uyum göstermektedir (Qin vd., 2023). Bu durum, kimisorpsiyonun baskın mekanizma olduğunu ve RPP, BPP ve PPAC yüzeyinde tek tabaka kaplanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 10, metal iyonları ile boya moleküllerinin bağlanmasında rol oynayan belirli fonksiyonel grupları vurgulayarak başlıca adsorpsiyon mekanizmasını göstermektedir.

3.7. Hazırlanan adsorban kompozitlerin yeniden kullanılabilirliği üzerine çalışmalar

Bir adsorbanın yeniden kullanılabilirliği, operasyonel ömrünü ve maliyet etkinliğini değerlendirmede kritik bir faktördür. RPP, BPP ve PPAC adsorbanlarının rejenerasyon ve yeniden kullanım potansiyelini araştırmak için toplu desorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Bu deneylerde (Qin vd., 2023), 0.2 g adsorban, 25 mL Cr^{3+} çözeltisi (600 mg/L) ile temas ettirilmiş ve 120 dakika boyunca çalkalanmıştır. Adsorbe edilen Cr^{3+} iyonlarının konsantrasyonları AAS kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası, adsorban numuneleri 150 mL damıtılmış su ile iyice durulanmış ve ardından 50°C'de 24 saat fırında kurutulmuştur. Desorpsiyon işlemi için, metal yüklü adsorbanlar 50 mL 0,1 M hidroklorik asit içerisine daldırılmış ve 100 rpm'de 120 dakika boyunca çalkalanmıştır. Desorbe edilen Cr^{3+} konsantrasyonları AAS spektrofotometrisi kullanılarak analiz edilmiştir. Adsorbanın dayanıklılığı ve rejeneratif kapasitesi, on ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca değerlendirilmiştir. Döngüler arasında, kullanılmış RPP, BPP ve PPAC 0,1 mol/L HCl çözeltisine daldırılmış ve yeniden kullanıma hazırlamak için bir saat boyunca 80°C'de kurutulmuştur. Şekil 11'de gösterildiği gibi, RPP, BPP ve PPAC on rejenerasyon döngüsü boyunca Cr^{3+} için yüksek bir giderim verimliliği sağlamış, ancak tekrarlanan kullanımla adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerinin tükenmesine atfedilebilen adsorpsiyon kapasitesinde kademeli bir düşüş gözlemlenmiştir.

Her döngü için adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg/g) ve uzaklaştırma verimliliği (%) standart kütle dengesi denklemleri kullanılarak başlangıç ve kalan Cr^{3+} konsantrasyonlarına göre hesaplandı. Spesifik olarak, adsorpsiyon kapasitesi $q_e = (C_o - C_e)V/m$ formülüne göre belirlendi; burada C_o ve C_e (mg/L) başlangıç ve denge konsantrasyonları, V (L) çözelti hacmi ve m (g) adsorban kütlesidir. Uzaklaştırma verimliliği (%) ise $(C_o - C_e)/ Co) \times 100$ olarak hesaplandı. Bu hesaplama yöntemleri, benzer adsorban sistemlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları ve rejenerasyon değerlendirmelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çalışmamızda, güçlü protonlama kabiliyeti nedeniyle desorpsiyon çözücüsü olarak HCl seçilmiştir. Bu özellik, özellikle Cr^{3+} gibi metal iyonları için adsorban yüzey ile adsorplanan türler arasındaki etkileşimi etkili bir şekilde bozmaktadır. Asidik ortam, iyon değişimi ve elektrostatik itme mekanizmalarını kolaylaştırarak verimli desorpsiyonu destekler. Bu çalışmanın ana odağı HCl olmakla birlikte, ön testler HNO_3 ve etanol gibi diğer eluantlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, HCl, döngüler arasında üstün desorpsiyon verimliliği ve tutarlılığı göstererek deneysel koşullarımız altında en uygun seçim haline gelmiştir.



Şekil 11. RPP, BPP ve PPAC adsorbanlarından Cr(III) iyonlarının desorpsiyon performansını göstermektedir (başlangıç Cr(III) konsantrasyonu: 200 mg/L)

3.8. Ön maliyet analizi

Geliştirilen adsorbanların ekonomik fizibilitesinin ön değerlendirmesi, genel üretim maliyetinin öncelikle hammadde temini, kimyasal reaktifler, piroliz ve aktivasyon sırasındaki enerji tüketimi ve ardından gelen yıkama/kurutma adımlarından etkilendiğini göstermektedir. Nar kabuğu bol miktarda bulunan bir tarımsal atık olduğundan, hammadde maliyeti ihmal edilebilir düzeydedir ve bu da sürecin ekonomik sürdürülebilirliğine önemli ölçüde katkıda bulunur. Sentez yolları arasında, kimyasal aktivasyon (PPAC), ham biyokütle (RPP) ve biyokömüre (BPP) kıyasla daha yüksek enerji ve reaktif talebi içerir; ancak bu artış, adsorpsiyon kapasitesindeki önemli iyileşme ile haklı çıkarılmaktadır. Genel olarak, düşük maliyetli biyokütle kullanımı ve nispeten basit işleme adımları, geliştirilen adsorbanların, literatürde bildirilen önceki teknik-ekonomik değerlendirmelerle tutarlı olarak, atık su arıtma uygulamalarında Cr^{3+} giderimi için maliyet etkin ve ölçeklenebilir bir alternatif sunduğunu göstermektedir.

4. Sonuçlar

Farklı temel malzemelerin adsorban olarak kullanımı, bu malzemelerin kendine özgü özelliklerinin etkin bir şekilde

harmanlanmasını sağlamış ve Cr^{3+} iyonlarının giderilmesi açısından farklı yetenekler ortaya çıkarmıştır. XRD, SEM-EDX ve FT-IR karakterizasyonları, RPP, BPP ve PPAC malzemelerinin oluşumunu kanıtlamıştır. Farklı deneysel koşulların (pH, adsorban dozu, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve temas süresi) etkileri incelenmiştir. SEM analizi, adsorpsiyon işlemi için malzemenin uygunluğunu doğrulayarak pürüzlü bir yüzey ve gözenekli bir yapı sergilemiştir. PPAC'nin adsorpsiyon kapasitesi, Cr^{3+} için BPP ve RPP' ye göre çok daha iyi bir tutunma yeteneği göstermiştir. Özellikle, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri PPAC (243.90 mg/g) > BPP (96.15 mg/g) > RPP (38.61 mg/g) sırasını takip ederek aktif karbonun üstünlüğünü açıkça göstermiştir. Serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler de değerlendirilmiştir. Bulgular, RPP, BPP ve PPAC ile Cr^{3+} iyonlarının uzaklaştırılmasının endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Metal iyonlarıyla doymuş RPP, BPP ve PPAC adsorbanları üzerine desorpsiyon çalışmaları, 0.1 M HCl ve saf su kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışma, mineral asit olan HCl'nin adsorbanlardan metal iyonlarının geri kazanımı için yeterince etkili olduğunu ortaya koymuştur. Adsorbentler, özellikle PPAC, kabul edilebilir yeniden kullanılabilirlik performansını koruyarak, pratik atık su arıtma uygulamaları için potansiyellerini doğruladı. Bu sonuçlar, düşük maliyetli RPP, BPP ve PPAC adsorbanların basit ve çevre dostu bir şekilde üretilebileceğini ve bu malzemelerin sulu çözeltilerden Cr^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu için dikkate değer adaylar olduğunu göstermektedir.

Etik Standartlar Beyanı
Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkısı Beyanı Yazar
Yazar 1: Araştırma, Metodoloji, Deney, Yazım

Çıkar Çatışması Beyanı
Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili beyan edecek herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Veri Erişilebilirliği
Bu çalışmada üretilen veya analiz edilen tüm veriler bu yayınlanan makaleye dahildir.

5. Kaynaklar

Abuhatab, S., El-Qanni, A., Al-Qalaq, H., Hmoudah, M., & Al-Zerei, W. (2020). Effective adsorptive removal of Zn^{2+}, Cu^{2+}, and Cr^{3+} heavy metals from aqueous solutions using silica-based embedded with NiO and MgO nanoparticles. Journal of Environmental Management, 268, 110713. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110713.

Açıkyıldız, M., Gürses, A., & Karaca, S. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. Microporous and Mesoporous Materials, 198, 45-49. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.018.

Alhammadi, S., Minnam Reddy, V. R., Gedi, S., Park, H., Sayed, M. S., Shim, J. J., & Kim, W. K. (2020). Performance of graphene–cds hybrid nanocomposite thin film for applications in Cu (In, Ga) Se2 solar cell and h2 production. Nanomaterials, 10(2), 245. https://doi.org/10.3390/nano10020245.

Ali MM, Ali ML, Proshad R, Islam S, Rahman Z, Kormoker T (2020) Assessment of trace elements in the demersal fishes of a coastal river in Bangladesh: a public health concern. Thalassas: An Int J Mar Sci 36641–655. https://doi.org/10.1007/s41208-020-00227-7.

Altunkaynak, Y., & Canpolat, M. (2022). Ham Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarının Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 22(1), 45-56. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1032148.

Altunkaynak, Y., & Canpolat, M. (2025). Nitrik Asitle Modifiye Edilmiş Serpentin Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Metil Oranj Boyanın Adsorpsiyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *25*(5), 1072-1080. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1657989.

Altunkaynak, Y., Canpolat, M., & Yavuz, Ö. (2024). Adsorption of mercury (II) ions on kaolinite from aqueous solutions: Isothermal, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *43*(2), e14295. https://doi.org/10.1002/ep.14295.

Altunkaynak, Y., Canpolat, M., Önal, G., & Levent, A. (2026). Raw potato peel as a biosorbent for lead (II) and dye removal: adsorption behavior, kinetics, and thermodynamic analysis. *Journal of the Iranian Chemical Society*, *23*(1), 8. https://doi.org/10.1007/s13738-025-03304-x.

Baig, U., Uddin, M. K., & Gondal, M. A. (2020). Removal of hazardous azo dye from water using synthetic nano adsorbent: Facile synthesis, characterization, adsorption, regeneration and design of experiments. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 584, 124031. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124031.

Bakar, A. A. A., Mazlan, W. N. R. W., Izaham, I. H., Azizan, N. S., Ali, K. A. M., & Daud, N. M. (2021). Equilibrium kinetic and isotherm studies of dye colour adsorption on the banana peel. In IOP Conference

Series: Earth and Environmental Science (Vol. 920, No. 1, p. 012029). IOP Publishing. https://doi.org/10.1088/1755-1315/920/1/012029.

Banerjee, S., & Sharma, Y. C. (2013). Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(4), 1099-1105. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.11.030.

Benamer-Oudih, S., Tahtat, D., Nacer Khodja, A., Mansouri, B., Mahlous, M., Guittoum, A. E., & Kebbouche Gana, S. (2024). Sorption behavior of chitosan nanoparticles for single and binary removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution. Environmental Science and Pollution Research, 31(28), 39976-39993. https://doi.org/10.1007/s11356-023-27907-0.

Bian, P., Liu, Y., Zheng, X., & Shen, W. (2022). Removal and mechanism of cadmium, lead and copper in water by functional modification of Silkworm excrement biochar. Polymers, 14(14), 2889. https://doi.org/10.3390/polym14142889.

Calzadilla, A., Rehdanz, K., & Tol, R. S. (2011). Water scarcity and the impact of improved irrigation management: a computable general equilibrium analysis. Agricultural Economics, 42(3), 305-323. https://doi.org/10.1111/j.1574-0862.2010.00516.x.

Canpolat, M., & Altunkaynak, Y. (2025). Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies of adsorption of copper (II) and nickel (II) ions using low-cost treated orange peel from aqueous solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *44*(1), e14509. https://doi.org/10.1002/ep.14509.

Canpolat, M., & Altunkaynak, Y. (2025). Metilen Mavisi Boyasının Adsorpsiyon Yoluyla Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Modifiye Edilmiş Midyat Taşının Kullanımı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *25*(5), 1081-1090. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1659381.

Canpolat, M., & Altunkaynak, Y. (2025). Modifiye Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Metil Oranjın Uzaklaştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *15*(4), 1397-1410. https://doi.org/10.21597/jist.1658031.

Canpolat, M., Altunkaynak, Y., & Yavuz, Ö. (2022). Bakır (II) iyonlarının sulu çözeltilerden atık portakal kabuğu ile uzaklaştırılması: denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *22*(3), 498-507. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1101318.

Canpolat, M., Altunkaynak, Y., & Yavuz, Ö. (2022). Kimyasal olarak işlenmemiş Midyat taşı kullanılarak sulu çözeltilerden Pb (II) iyonlarının etkin bir şekilde uzaklaştırılması: İzoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *11*(4), 1085-1096. https://doi.org/10.28948/ngumuh.1089310.

Chakma, S., Hasan, M., Rakshit, S. K., Kozinski, J., & Kang, K. (2026). Review of recent advances in the design, synthesis, and modification of biochar for remediation of heavy metal pollution in water. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 104(4), 1769-1795. https://doi.org/10.1002/cjce.25693.

Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C. T., & Xing, B. (2004). Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. Environmental science & technology, 38(17), 4649-4655. https://doi.org/10.1021/es035034w.

Dakroury, G. A., Abo-Zahra, S. F., & Hassan, H. S. (2020). Utilization of olive pomace in nano MgO modification for sorption of Ni (II) and Cu (II) metal ions from aqueous solutions. Arabian Journal of Chemistry, 13(8), 6510-6522. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.008.

Elgamal, A. M., El-ghany, N. A. A. & Saad, G. R. (2023). International Journal of Biological Macromolecules Synthesis and characterization of hydrogel-based magnetite nanocomposite adsorbents for the potential removal of Acid Orange 10 dye and Cr (VI) ions from aqueous solution. 227, 27–44. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.110.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013.

Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T., & Liu, H. (2014). Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. PloS one, 9(12), e113888. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888.

Hamad, M. T. M. H., & Ibrahim, S. (2024). Effective fabrication and characterization of eco-friendly nano particles composite for adsorption Cd (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions using modelling studies. Scientific Reports, 14(1), 11767. https://doi.org/10.1038/s41598-024-61050-1.

Hashemi, H., Bahrami, S., Emadi, Z., Shariatipor, H., & Nozari, M. (2021). Optimization of ammonium adsorption from landfill leachate using montmorillonite/hematite nanocomposite: response surface method based on central composite design. Desalination and Water Treatment, 232, 39-54. https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27455.

Hosain, A. N. A., El-Azab, E., El-Aassy, I., Mahmoud, M. E., & Amira, M. F. (2020). Surface modifications of nanochitosan coated magnetic nanoparticles and their applications in Pb(II), Cu(II), and Cd(II) removal.

Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 104316. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104316.

Hossain, M. I., Nie, K., Iliut, M., & Vijayaraghavan, A. (2026). Core-shell graphene oxide and carboxymethyl cellulose vortex ring aerogel particles for the adsorptive removal of contrasting azo dyes from water. Journal of Molecular Liquids, 129483. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2026.129483.

Huang, J., Liu, F., & Zhang, J. (2021). Insights into adsorption rate constants and rate laws of preset and arbitrary orders. Separation and Purification Technology, 255, 117713. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117713.

Jabar, J. M., Odusote, Y. A., Ayinde, Y. T., & Yılmaz, M. (2022). African almond (Terminalia catappa L) leaves biochar prepared through pyrolysis using H3PO4 as chemical activator for sequestration of methylene blue dye. Results in engineering, 14, 100385. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100385.

Jain, M., Yadav, M., Kohout, T., Lahtinen, M., Garg, V. K., & Sillanpää, M. (2018). Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr (VI), Cu (II) and Cd (II) ions from aqueous solution. Water Resources and Industry, 20, 54-74. https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.10.001.

Jamil Emon F, Rohani MF, Sumaiya N, Tuj Jannat MF, Akter Y, Shahjahan M, Abdul Kari Z, Tahiluddin AB, Goh KW (2023) Bioaccumulation and bioremediation of heavy metals in fishes—A review. Toxics 11(6),510. https://doi.org/10.3390/toxics11060510.

Jobby, R., Jha, P., Yadav, A. K., & Desai, N. (2018). Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr (VI)]: a comprehensive review. Chemosphere, 207, 255-266. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050.

Konneh, M., Wandera, S. M., Murunga, S. I., & Raude, J. M. (2021). Adsorption and desorption of nutrients from abattoir wastewater: Modelling and comparison of rice, coconut and coffee husk biochar. Heliyon, 7(11), e08458. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08458.

Kumar, S., Islam, A. R. M. T., Hasanuzzaman, M., Salam, R., Khan, R., & Islam, M. S. (2021). Preliminary assessment of heavy metals in surface water and sediment in Nakuvadra-Rakiraki River, Fiji using indexical and chemometric approaches. Journal of environmental management, 298, 113517. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113517.

Kumari, B., Kumar, V., Sinha, A. K., Ahsan, J., Ghosh, A. K., Wang, H., & DeBoeck, G. (2017). Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems. *Environmental chemistry letters*, *15*(1), 43-64. https://doi.org/10.1007/s10311-016-0588-9.

Kundu, C., Biswas, S., Thomas, B. S., Appadoo, D., Duan, A., & Bhattacharya, S. (2023). Evolution of functional group of lignocellulosic biomass and its delignified form during thermal conversion using synchrotron-based THz and laboratory-based in-situ DRIFT spectroscopy. Fuel, 348, 128579. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128579.

Liang, C., Fu, F., & Tang, B. (2021). Mn-incorporated ferrihydrite for Cr(VI) immobilization: Adsorption behavior and the fate of Cr(VI) during aging. Journal of Hazardous Materials, 417, 126073. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126073.

Lima, E. C., Gomes, A. A., & Tran, H. N. (2020). Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (Δ S° andΔ H°). Journal of Molecular Liquids, 311, 113315. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113315.

Liu, W., Wang, T., Borthwick, A. G., Wang, Y., Yin, X., Li, X., & Ni, J. (2013). Adsorption of Pb2+, Cd2+, Cu2+ and Cr3+ onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions. Science of the Total Environment, 456, 171-180. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.082.

Luo, P., Mu, Y., Wang, S., Zhu, W., Mishra, B. K., Huo, A., ... & Nover, D. (2022). Exploring sustainable solutions for the water environment in Chinese and Southeast Asian cities. Ambio, 51(5), 1199-1218. https://doi.org/10.1007/s13280-021-01654-3.

Manoj, S., RamyaPriya, R., & Elango, L. (2021). Long-term exposure to chromium contaminated waters and the associated human health risk in a highly contaminated industrialised region. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*(4), 4276-4288. https://doi.org/10.1007/s11356-020-10762-8.

Miranda, N. T., Motta, I. L., Maciel Filho, R., & Maciel, M. R. W. (2021). Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 149, 111394. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394.

Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H. (2018). Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. Karbala International Journal of Modern Science, 4(2), 244-254. https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001.

Mu, D., Luo, P., Lyu, J., Zhou, M., Huo, A., Duan, W., ... & Zhao, X. (2021). Impact of temporal rainfall patterns on flash floods in Hue City, Vietnam. *Journal of Flood Risk Management*, *14*(1), e12668. https://doi.org/10.1111/jfr3.12668.

Muinde, V. M., Onyari, J. M., Wamalwa, B., Wabomba, J., & Nthumbi, R. M. (2017). Adsorption of malachite green from aqueous solutions onto rice husks: kinetic and equilibrium studies. J. Environ. Prot, 8(3), 215-230. https://doi.org/10.4236/jep.2017.83017.

Mutlu, C., & Altunkaynak, Y. (2024). Using low-cost, eco-friendly natural and modified potato peels to effectively remove Mn (II) ions from aqueous solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *43*(6), e14496. https://doi.org/10.1002/ep.14496.

Nga, N. K., Chau, N. T. T., & Viet, P. H. (2020). Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 5(1), 65-72. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.009.

Pavesi, T., & Moreira, J. C. (2020). Mechanisms and individuality in chromium toxicity in humans. *Journal of applied toxicology*, *40*(9), 1183-1197. https://doi.org/10.1002/jat.3965.

Qian, Q., Machida, M., & Tatsumoto, H. (2007). Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. Bioresource Technology, 98(2), 353-360. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.023.

Qin, J., Fang, Y., Ou, C., Wang, J., Huang, F., Wen, Q., ... & Shi, J. (2023). Highly efficient Cd2+ and Cu2+ removal by MgO-modified tobermorite in aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(2), 109534. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109534.

Saleem, F., Arshad, M. A., Qadir, N., & Munawar, K. S. (2026). Pyrolysis processes in lemon and pomegranate peels: kinetics and mechanisms. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 1-23. https://doi.org/10.1007/s11144-026-03114-z.

Samad, S. U., Ghayyur, S., Ullah, R., Ghayyur, S., Arshad, S. M., & Shah, R. (2026). Assessment of heavy metal contamination in water, soils, and fish tissues from Barandu River, Buner, Pakistan: implications for food safety and human health risk. Biological Trace Element Research, 204(1), 514-537. https://doi.org/10.1007/s12011-025-04693-z.

Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, NK, ... & Rashid, MI (2017). Toprak-bitki sisteminde krom türleşmesi, biyoyararlanımı, alımı, toksisitesi ve detoksifikasyonu: Bir inceleme. Chemosphere, 178, 513-533. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074.

Soleimani, M., & Siahpoosh, Z. H. (2015). Ghezeljeh nanoclay as a new natural adsorbent for the removal of copper and mercury ions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. Chinese Journal of Chemical Engineering, 23(11), 1819-1833. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.08.024.

Son, E. B., Poo, K. M., Mohamed, H. O., Choi, Y. J., Cho, W. C., & Chae, K. J. (2018). A novel approach to developing a reusable marine macro-algae adsorbent with chitosan and ferric oxide for simultaneous efficient heavy metal removal and easy magnetic separation. Bioresource technology, 259, 381-387. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.077.

Unceta, N., Séby, F., Malherbe, J., & Donard, O. F. X. (2010). Chromium speciation in solid matrices and regulation: A review. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 397, 1097–1111. https://doi.org/10.1007/s00216-009-3417-1.

Wang, B., Wu, M., Li, Z., Liu, W., & Zhang, M. (2026). Hierarchically Porous and Anisotropic Biochar from Fast-Growing Balsa and Paulownia Woods for Effective Microplastic Removal. Environmental Research, 124116. https://doi.org/10.1016/j.envres.2026.124116.

Wang, S., Cao, Z., Luo, P., & Zhu, W. (2022). Spatiotemporal variations and climatological trends in precipitation indices in Shaanxi Province, China. Atmosphere, 13(5), 744. https://doi.org/10.3390/atmos13050744.

Wang, Z., Luo, P., Zha, X., Xu, C., Kang, S., Zhou, M., ... & Wang, Y. (2022). Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil. Journal of Cleaner Production, 379, 134043. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134043.

Worku, L. A. (2026). Self-assembly synthesis of lignin nanoparticles from Oxytenanthera abyssinic using 1, 4-dioxane for antibacterial, antioxidant, and sunscreen properties. Nanomaterials and Nanotechnology, 16. https://doi.org/10.1177/18479804261441856.

World Health Organization. (2020). Chromium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality.

Yagmur, E., Tunc, M. S., Banford, A., & Aktas, Z. (2013). Preparation of activated carbon from autohydrolysed mixed southern hardwood. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 104, 470-478. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.025.

Yazidi, I., Ziat, K., Bardiji, N. E., Boundati, Y. E., Naji, A., Haskouri, J. E., & Saidi, M. (2026). Adsorption Kinetics, Isotherm Models, and Thermodynamics: A Brief Review. Artificial Intelligence and Emerging Materials for the Transition Toward Green and Smart Technologies, 93-105.

https://doi.org/10.1007/978-3-032-15481-1_8.

Zeng, G., He, Y., Liang, D., Wang, F., Luo, Y., Yang, H., ... & Sun, D. (2022). Adsorption of heavy metal ions copper, cadmium and nickel by Microcystis aeruginosa. International journal of environmental research and public health, 19(21), 13867. https://doi.org/10.3390/ijerph192113867.

Zhang, Z., Lu, Y., Li, H., Tu, Y., Liu, B., & Yang, Z. (2018). Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiang River, China. Science of the Total Environment, 645, 235-243.
https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.026.

Zhang, W., Ma, X., Li, R., Yang, W., Li, Q., Sun, X., Li, J., & Shen, J. (2021). Rapid sequestration of chelated Cr(III) by ferrihydrite: Adsorption and overall transformation of Cr(III) complexes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 625, 126819. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126819.

Zhu, W., Wang, S., Luo, P., Zha, X., Cao, Z., Lyu, J., ... & Nover, D. (2022). A quantitative analysis of the influence of temperature change on the extreme precipitation. Atmosphere, 13(4), 612. https://doi.org/10.3390/atmos13040612.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1827415
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 847-861

Yeşil Sentez ve Kimyasal İndirgeme Yöntemlerinin Birleştirilmesiyle Hazırlanan Bimetalik Co–Zn–B Katalizörü Kullanılarak $NaBH_4$'ün Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 20.11.2025
Kabul/Accepted: 15.07.2026
Yayımlandı/Published: 03.08.2026

Hydrogen Production in the Hydrolysis of $NaBH_4$ Using Bimetallic Co–Zn–B Catalyst Prepared by Combined Base Methods

Mehmet Salih KESKİN*

Siirt Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Siirt, Türkiye.

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışma, sera gazı emisyonlarının azaltılmasına katkı sağlayan çevreci bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin, sodyum borhidrür ($NaBH_4$) çözeltisinin hidrolizi yoluyla elde edilmesini amaçlamaktadır. Bu doğrultuda, karabaş otu ekstraktı destekli Co–Zn–B nanomalzemeleri, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme tekniklerinin birlikte uygulanmasıyla hazırlanmıştır. Üretilen malzemelerin yapısal ve morfolojik özellikleri BET, XRD, FT-IR ve SEM–EDX yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı ile $NaBH_4$ ve NaOH derişimleri gibi parametrelerin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkileri sistematik olarak değerlendirilmiştir. Zn/Co mol oranı 1:4 olarak belirlenmiş ve optimum koşullarda (%5 NaOH, %1 $NaBH_4$, 0.02 g katalizör ve 30 °C) hidrojen üretim hızı 5675 mL dak^{-1} g^{-1}, aktivasyon enerjisi ise 18.49 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, katalizörün dayanıklılığı, yeniden kullanılabilirliği ve farklı sıcaklıklardaki kinetik davranışı da incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Co–Zn–B nanokompozitlerinin sürdürülebilir hidrojen üretimi açısından yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Yeşil Sentez; Nanopartikül; Karabaş otu; Enerji; Hidrojen üretimi.*

Abstract

This study aims to produce hydrogen, an environmentally friendly energy carrier that contributes to the reduction of greenhouse gas emissions, through the hydrolysis of sodium borohydride ($NaBH_4$) solution. Accordingly, Co–Zn–B nanomaterials supported by Lavandula stoechas extract were synthesized through the combined application of green synthesis and chemical reduction techniques. The structural and morphological properties of the synthesized materials were characterized using BET, XRD, FT-IR, and SEM–EDX analyses. The effects of parameters such as reaction temperature, catalyst amount, and $NaBH_4$ and NaOH concentrations on the hydrogen generation rate were systematically investigated. The Zn/Co molar ratio was determined as 1:4, and under the optimum conditions (5% NaOH, 1% $NaBH_4$, 0.02 g catalyst, and 30 °C), the hydrogen generation rate and activation energy were calculated as 5675 mL min^{-1} g^{-1} and 18.49 kJ mol^{-1}, respectively. In addition, the durability, reusability, and kinetic behavior of the catalyst at different temperatures were also examined. The obtained results demonstrate that Co–Zn–B nanocomposites possess strong potential for sustainable hydrogen production.

Keywords: *Green synthesis; Nanoparticles; Lavandula stoechas (lavender); Energy; Hydrogen production.*

1. Giriş

Dünyanın yaşanabilirliğini tehdit eden en önemli sorunların başında küresel ısınma ve iklim değişikliği gelmektedir. Bu durumun temel nedenlerinden biri sera gazı emisyonlarıdır. Yapılan araştırmalar, fosil yakıt kullanımının kısa ve uzun vadede CO_2 emisyonlarını önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Buna karşılık, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının CO_2 emisyonları üzerinde kısa ve orta vadede azaltıcı etkiler sağladığı bilinmektedir. Sürdürülebilir çevresel hedeflere ulaşılabilmesi için yenilenebilir enerjinin kritik bir role sahip olduğu ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı önemli içeren ölçüde azaltacağı öngörülmektedir (Abbasi vd., 2022). Enerji krizinin çözümüne katkı sağlayacak ve çevre kirliliğini azaltacak çevre dostu yeni enerji üretim teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik büyük bir ihtiyaç bulunmaktadır. Bununla birlikte, bazı yenilenebilir enerji kaynakları doğrudan veya dolaylı olarak belirli miktarda karbon emisyonuna neden olabilmektedir (Li vd., 2022; Rosen vd., 2016). Hidrojen bazlı yanma sistemleri, karbon emisyonu oluşturmaması ve yanma ürünü olarak yalnızca su buharı meydana getirmesi nedeniyle çevre dostu enerji teknolojileri arasında öne çıkmaktadır. Yeni nesil bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojen enerjisi, yüksek gelişim potansiyeline sahip olup fosil yakıtlara önemli alternatiflerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, hidrojenin üretimi, depolanması ve güvenli kullanımı güncel araştırmaların odak noktalarından biri

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet Salih KESKİN e-posta/e-mail: msalih.keskin@gmail.com

hâline gelmiştir (Liang vd., 2017; Kytsya vd., 2022; Ouyang vd., 2022; Brown vd., 1962; Muir vd. 2011). Hidrojenin üretimi ve depolanmasında kullanılan önemli kaynaklardan biri metal bor hidrür bileşikleridir. Metal bor hidrürlerin hidroliz reaksiyonlarıyla hidrojen üretimi; temiz, güvenli, çevre dostu, etkili ve kontrol edilebilir bir yöntem olması nedeniyle son yıllarda önemli ölçüde ilgi görmektedir (Boynuegri vd., 2016; Onat vd., 2021; Brack vd., 2015; Xu vd., 2022; Wang vd., 2021; Abe vd., 2019; Yue vd., 2021; Filippov vd., 2021; Bhandari vd., 2024; Hassan vd., 2023; Amin vd., 2022; Ishaq vd., 2021; Xu vd., 2020). Metal borhidrür sınıfındaki bileşikler arasında yer alan $NaBH_4$, yaklaşık %10.8'lik yüksek hidrojen depolama kapasitesi sayesinde dikkat çekmektedir (Deonikar vd., 2020; Baydaroglu vd., 2022; Wang vd., 2024; Kılınç vd., 2019; Tiri vd., 2022; Ecer vd., 2025; Bozkurt vd., 2019; Zhang vd., 2020; Song vd., 2023; İzgi vd., 2024; Onat, 2024; Onat vd., 2024). $NaBH_4$'ün önemli avantajlarından biri, yapısında bulunan hidrojenin reaksiyon sonrasında yeniden kazanılabilmesi ve böylece sürdürülebilir hidrojen depolama sistemleri için uygun bir alternatif sunmasıdır (Song vd., 2023; Ekinci ve Onat, 2024).

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 + \text{ısı} \quad (1)$$

Bugüne kadar, $NaBH_4$'den hızlı hidrojen üretimi amacıyla metalik nanopartiküller veya farklı katalitik sistemler içeren çok sayıda heterojen katalizör geliştirilmiş ve kullanılmıştır (Şahin vd., 2016; İzgi vd., 2023; İzgi vd., 2020; Keskin vd., 2022; Keskin vd., 2024). Ancak özellikle asal metal nanopartiküllerinin (Ru, Pt, Pd ve Rh) kullanımı, yüksek maliyetleri ve sınırlı rezervleri nedeniyle önemli ölçüde kısıtlanmaktadır. Bu nedenle, benzer katalitik aktivite gösterebilen, düşük maliyetli ve yüksek verimli asal olmayan katalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Keskin vd., 2023). Son yıllarda, asal olmayan geçiş metallerinden sentezlenen nanopartiküller, özellikle de kobalt bazlı katalizörler, yüksek katalitik aktiviteleri ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle $NaBH_4$ hidrolizinden hidrojen üretimi alanında önemli ölçüde ilgi görmeye başlamıştır (Figen vd., 2013; Wei vd., 2017 (a); Patel vd., 2009; Onat ve Ekinci, 2024). Metal tuzlarının sodyum borhidrür ile indirgenmesiyle hazırlanan metal borür katalizörleri, yüksek katalitik aktiviteleri, düşük maliyetleri ve kolay sentezlenebilmeleri nedeniyle $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonunda etkili katalizörler olarak kabul edilmektedir. Özellikle kobalt borür (Co–B) temelli katalizörler, hidrojen üretiminde gösterdikleri yüksek performans sayesinde dikkat çekmektedir (Loghmani vd., 2013). Ayrıca, bu metallerden üretilen heterojen katalizörlerin hidroliz reaksiyonunu kontrollü bir şekilde hızlandırmada oldukça etkili olduğu ve birçok kez yeniden kullanılabilmesi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Yapılan araştırmalar, borhidrür hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde kullanılan asal olmayan geçiş metali esaslı katalizörlerin geliştirilmesine yönelik önemli ilerlemeler kaydedildiğini ortaya koymaktadır. Hazırlama koşullarının optimize edilmesi, nanoyapılandırma, yeşil sentez yöntemlerinin uygulanması, alaşımlama, farklı destek materyalleri kullanılması ve hibrit sistemlerin geliştirilmesi gibi çeşitli stratejilerle bu katalizörlerin etkinlik ve kararlılıklarının artırılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir (Xiang vd., 2015).

Bu çalışmada, farklı sentez stratejileri kullanılarak yüksek etkinliğe sahip çevre dostu bir Co–Zn–B katalizörünün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatürde $NaBH_4$ hidrolizine yönelik çok sayıda kobalt bazlı katalizör rapor edilmiş olmasına rağmen, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte kullanıldığı Co–Zn–B tabanlı sistemlere ilişkin çalışmaların oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Bu kapsamda çalışmanın özgün yönü, karabaş otu (Lavandula stoechas) ekstraktının hem indirgeme hem de stabilize edici ajan olarak kullanıldığı yeşil sentez yaklaşımının kimyasal indirgeme yöntemiyle entegre edilmesidir. Ayrıca, Co–Zn–B katalizörü üç farklı yöntemle [yeşil sentez, kimyasal indirgeme ve yeşil sentez + kimyasal indirgeme] hazırlanmış ve katalitik performansları aynı deneysel koşullar altında sistematik olarak karşılaştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, kombine sentez yaklaşımının katalizörün yüzey morfolojisi, gözenek yapısı ve katalitik aktivitesi üzerinde belirgin iyileştirici etkiler sağladığını göstermiştir. Özellikle sentezlenen katalizörün düşük aktivasyon enerjisi ve yüksek hidrojen üretim performansı, geliştirilen sistemin sürdürülebilir hidrojen üretimi açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır. SEM ve BET analizleri, sentezlenen katalizörün mezogözenekli (2–50 nm) yapıda olduğunu göstermiştir. Bu yapı, hem reaktanların difüzyonunu kolaylaştırmakta hem de aktif metal bölgelerine erişimi artırarak hidrojen üretimi gibi kinetik kontrollü reaksiyonlarda yüksek performans sağlamaktadır. Sonuç olarak, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanması, metal nanopartiküllerin homojen dağılımını destekleyerek yüzey alanını artırmış ve çevre dostu bir sentez yaklaşımıyla yüksek yapısal bütünlüğe sahip etkili bir katalizörün elde edilmesini mümkün kılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Kobalt sülfat heptahidrat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 98.9%, Merck), çinko sülfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 99.9%, Sigma-Aldrich), sodyum borhidrür ($NaBH_4$, 98.9%, Sigma-Aldrich), etanol (C_2H_5OH, 98%, Sinopharm Group)

ve sodyum hidroksit (NaOH, 99.9%, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan karabaş otu (Lavandula stoechas) örnekleri Siirt Kezer Çayı çevresinden toplanmıştır. Deneysel süreçler ise üç aşamada gerçekleştirilmiştir:

1. Co–Zn–B katalizörünün kimyasal indirgenme yöntemiyle sentezlenmesi
2. Co–Zn–B katalizörünün yeşil sentez yöntemiyle sentezlenmesi
3. Co–Zn–B katalizörünün yeşil sentez ve kimyasal indirgenme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla sentezlenmesi

2.1 Katalizörün Kimyasal Yöntemle Sentezi

Belirlenen Zn/Co metal mol oranı (1:4) esas alınarak uygun miktarlardaki $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzları 50 mL saf su içerisinde çözülmüş ve karışım manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca homojen hâle getirilmiştir. Ardından, 0.008 mol $NaBH_4$, 15 mL saf suda çözülmüş ve elde edilen çözelti, buz banyosu koşullarında (0–5 °C) metal tuzu çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. İndirgeme işlemi sırasında karışım renginin siyaha dönüşmesi, nanopartikül oluşumunun gerçekleştiğini göstermiştir. Reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak amacıyla karışım 30 dakika daha karıştırılmıştır. Oluşan katı ürün süzülmüş ve yabancı iyonlar ile kalıntıların uzaklaştırılması amacıyla saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen katalizör, azot gazı atmosferinde 110 °C'de 150 dakika süreyle kurutulmuş ve $NaBH_4$ hidrolizi deneylerinde kullanılmak üzere kapalı bir kapta muhafaza edilmiştir.

2.2 Katalizörün Yeşil Yöntemle Sentezi

Siirt'in Kezer Çayı çevresinden toplanan karabaş otu (Lavandula stoechas) örnekleri öncelikle saf su ile yıkanmış, oda koşullarında kurutulmuş ve küçük parçalara ayrılmıştır. Hazırlanan bitki materyalinden 5 g alınarak 50 mL saf su ile karıştırılmış ve 80 ^oC sıcaklıktaki su banyosunda 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen ekstrakt oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve bekletilmeden sentez işleminde kullanılmıştır.

Aynı Zn/Co metal mol oranı (1:4) korunarak, 1.12 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ve 0.278 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzları 30 mL saf su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra, hazırlanan 15 mL bitki ekstraktı bu çözeltiye yavaş yavaş eklenmiş ve karışım önce oda sıcaklığında 30 dakika, ardından 60 ^oC'de 40 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Gözlemlenen renk değişimi, metal iyonlarının bitki ekstraktında bulunan biyolojik bileşenler aracılığıyla indirgenerek nanopartiküllere dönüştüğünü göstermiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan nanopartiküller çökeltilmiş, süzülmüş ve deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında kurutulmuş ve NaBH4 hidrolizi deneylerinde kullanılmak üzere uygun koşullarda muhafaza edilmiştir.

2.3. Katalizörün Yeşil ve Kimyasal Yöntemlerle Sentezi

Önceden belirlenen metal mol oranları korunarak ilgili metal tuzları 40 mL saf su içerisinde çözülmüştür. Ardından, önceden hazırlanmış olan 40 mL bitki ekstraktı bu metal tuzu çözeltisine yavaş yavaş ilave edilmiş ve karışım manyetik karıştırıcıda 60 dakika boyunca homojen şekilde karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında gözlemlenen renk değişimi, indirgeme sürecinin başladığını göstermiştir. Daha sonra, 15 mL saf suda çözülen 0.008 mol $NaBH_4$ çözeltisi, 0–5 ^oC sıcaklık aralığında bulunan buz banyosu koşullarında karışıma damla damla eklenmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından karışım 30 dakika daha karıştırılmış, daha sonra süzülerek elde edilen katı ürün saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen katalizör, azot gazı atmosferinde 110 ^oC'de 150 dakika süreyle kurutulmuş ve $NaBH_4$ hidrolizi deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. $NaBH_4$ hidrolizi sırasında katalizörün katalitik performansını değerlendirmek amacıyla aşağıdaki parametrelerin etkileri sistematik olarak incelenmiştir:

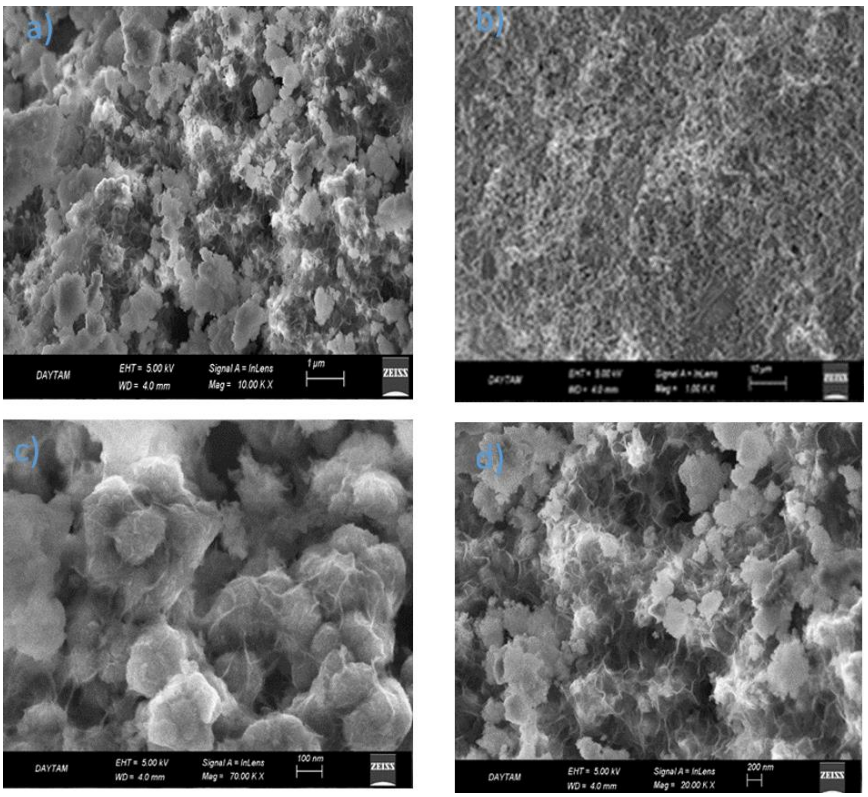
1. Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri
2. NaOH konsantrasyonu (%1, %2.5, %5 ve %10)
3. $NaBH_4$ konsantrasyonu (%1, %2, %3 ve %4)
4. Katalizör miktarı (10, 20, 30 ve 40 mg)
5. Reaksiyon ortamı sıcaklığı (30, 45, 55 ve 65 ^oC)

$NaBH_4$ hidroliz deneyleri; 30 ^oC sıcaklıkta, 20 mg katalizör, %1 $NaBH_4$ ve %5 NaOH içeren 10 mL çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Oluşan hidrojen gazının hacmi, gaz–sıvı yer değiştirme prensibine dayalı ters çevrilmiş bir büret sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Optimum $NaBH_4$ ve NaOH konsantrasyonları ile katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda reaksiyon kinetiği hesaplanmış ve katalizörün kararlılığı ile yeniden kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

3. Bulgular

3.1. SEM Görüntüleri

Co–Zn–B katalizörünün morfolojik özellikleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ile ayrıntılı şekilde ortaya konmuştur. Düşük ve yüksek büyütme oranlarında elde edilen mikro yapılar, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasının malzemenin yüzey morfolojisi üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Co–Zn–B katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri

Şekil 1(a)'da, parçacıkların kümelenme eğiliminde olduğu ancak gevşek aglomerasyonlar oluşturduğu ve yapılar arasında gözenekli boşlukların bulunduğu görülmektedir. Bu gözenekli yapı, katalizörün yüksek yüzey alanına sahip olmasına ve çok sayıda aktif merkezin oluşmasına katkı sağlayarak önemli bir avantaj sunmaktadır.

Şekil 1(b)'de yüzeyin oldukça düzensiz, gözenekli ve pürüzlü bir morfoloji sergilediği gözlenmektedir. Yüksek derecede gözenekli yüzey yapısı, katalizörün aktif merkezlerinin daha fazla açığa çıkmasını sağlayarak katalitik aktivite açısından uygun bir ortam oluşturmaktadır.

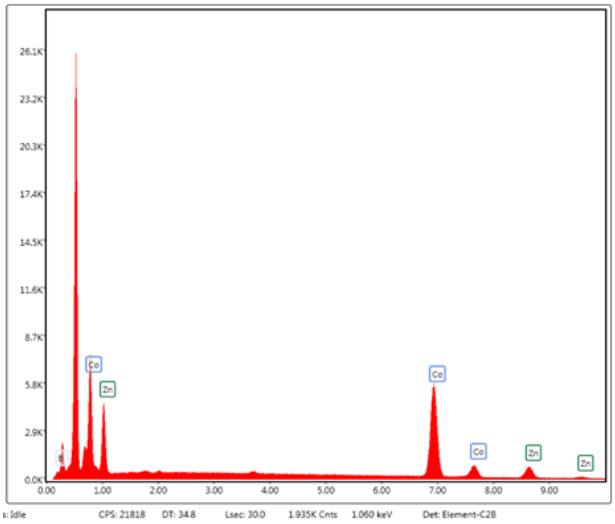
Şekil 1(c)'de ise parçacıkların küresel benzeri bir yapıda olduğu, ince ağsı yapılarla çevrelendiği ve gevşek bağlarla birbirine tutunduğu belirlenmiştir. Bu ağsı morfolojinin, kimyasal indirgeme sırasında gerçekleşen hızlı çekirdeklenme süreci ile yeşil sentezde kullanılan bitki ekstraktındaki fonksiyonel grupların stabilize edici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 1(d)'de, yüzeyin geniş bir alanda oldukça düzensiz ve heterojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Bu morfoloji, gözenekli yapının yalnızca belirli bölgelerde değil, tüm yüzey boyunca yaygın şekilde bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzeyin pürüzlü yapısı katalizörün yüksek aktif yüzey alanına sahip olduğuna işaret etmektedir. Bu durum, özellikle hidrojen üretim reaksiyonlarında reaktant moleküllerinin yüzey üzerinde etkin şekilde adsorplanmasına katkı sağlayabilmektedir.

Sonuç olarak, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla elde edilen Co–Zn–B katalizörü; düzensiz, gözenekli ve küresel benzeri yapısı ile ağsı morfolojisi sayesinde yüksek yüzey alanı, çoklu aktif merkez ve etkili elektron iletim yolları sunabilecek bir yapı sergilemektedir. Bu özelliklerin, özellikle hidrojen üretimi gibi enerji uygulamalarında katalizör performansını artırıcı yönde katkı sağladığı düşünülmektedir.

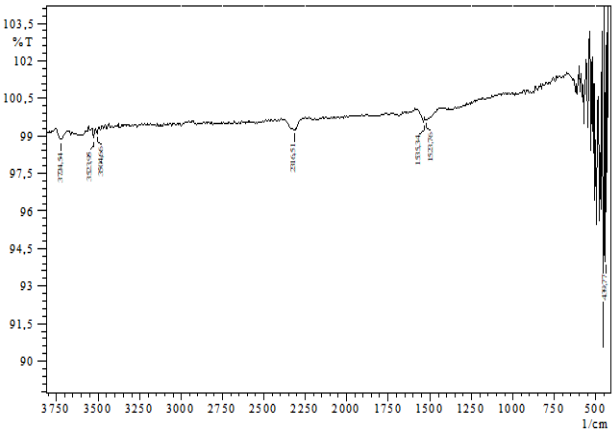
3.2. Co–Zn–B Katalizörünün EDS Analizi

EDS analizinde Co ve Zn elementlerine ait karakteristik pikler açıkça gözlenmektedir. Spektrumun düşük enerjili bölgesinde (0.2–0.6 keV) ortaya çıkan güçlü piklerin, yeşil sentezde kullanılan karabaş otu (Lavandula stoechas) ekstraktında bulunan fenolik bileşiklerden ve indirgeme işlemi sonrasında yüzeyde kalan karbon (C) ile oksijen (O) içeren organik kalıntılardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Sharma vd., 2024). Ayrıca, analiz sırasında kullanılan bakır ızgara veya örnek tutucudan (sample holder) kaynaklanan bazı metal sinyallerinin bu bölgede gözlenen güçlü piklerle çakışmış olabileceği düşünülmektedir. Bor (B) elementi ise yaklaşık 0.183 keV gibi çok düşük enerji seviyelerinde sinyal verdiğinden EDS spektrumunda belirgin olarak gözlenememektedir. Hidrojen (H) elementi ise X-ışını üretmediğinden EDS yöntemiyle tespit edilememektedir. Literatürde belirtildiği üzere, bitkisel ekstraktlar indirgeme ve stabilize edici ajan olarak görev yapan flavonoid, fenolik asit ve

terpenoid gibi çeşitli fitokimyasal bileşenler içermekte olup, bu bileşikler EDS spektrumlarında çoğunlukla karbon (C) ve oksijen (O) pikleri şeklinde yansımaktadır (Jothibas vd., 2022). Bu sonuç, karabaş otu ekstraktının katalizör yüzeyinde organik kaplayıcı rolü üstlendiğini ve yeşil sentez yönteminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2. Co ve Zn'ın EDS spektrumu



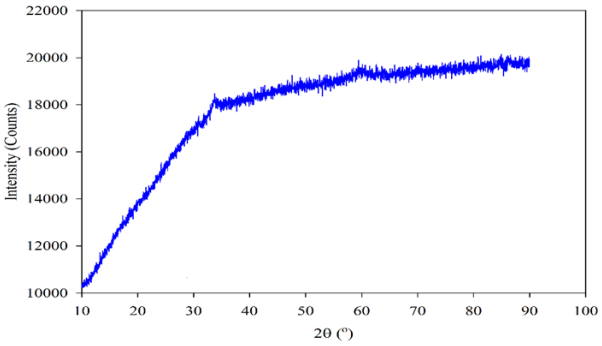
Şekil 3. Co–Zn–B katalizörün FT-IR Spektrumu

3.3. Co–Zn–B Katalizörün FT-IR Görüntüsü

Kombine kimyasal ve yeşil indirgeme yöntemleriyle sentezlenen Co–Zn–B nanokompozitine ait Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektrumu, her ne kadar düşük yoğunluklu bazı bantlar içerse de hem metal–bor esaslı bağları hem de yeşil sentezde kullanılan bitkisel ekstrakta ait organik kalıntıları ortaya koymaktadır. 3200–3500 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş bant, yeşil sentez sürecinde indirgeme ve stabilize edici ajan olarak görev yapan fitokimyasallardaki hidroksil gruplarına ait O–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 2920–2850 cm^{-1} civarında gözlenen zayıf bantlar C–H gerilme titreşimlerine atfedilirken, yaklaşık 1620 cm^{-1}'deki bant fenolik bileşiklerle ilişkili C=O veya C=C gruplarını göstermektedir (Iravani vd., 2011). Ayrıca, 600–800 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bantlar Co–O, Zn–O ve B–O bağlarının varlığına işaret etmektedir (Ahmad vd., 2019). Bu bulgular, Co–Zn–B iskelet yapısının başarılı şekilde oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak, FT-IR analiz sonuçları hem kompozitin yapısal bütünlüğünü hem de bitki kaynaklı biyomoleküllerin stabilize edici rolünü doğrulamaktadır.

3.4. Co–Zn–B Katalizörünün X-ışını Kırınımı (XRD) Spektrumu

Yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla sentezlenen Co–Zn–B katalizörüne ait XRD deseni, belirgin kristal piklerin gözlenmemesi ve yaklaşık 30–40° aralığında geniş bir tepe oluşması nedeniyle katalizörün amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Genişleyen pik yapısı, kombine sentez yaklaşımının oluşturduğu yapısal düzensizlik ve düşük kristallik derecesi ile ilişkilendirilebilir. Amorf yapı, metal atomlarının düzensiz dağılımına bağlı olarak daha fazla aktif yüzey alanı oluşmasını sağlamakta ve böylece katalitik reaksiyonlarda etkinliği artırmaktadır. Ayrıca, elde edilen BET yüzey alanı değerinin 89.94 m^2/g olması, katalizörün gelişmiş bir gözenek yapısına sahip olduğunu desteklemektedir. Elde edilen sonuçlar, kombine sentez yönteminin amorf faz oluşumunu teşvik ederek katalizör performansını iyileştirdiğini ortaya koymaktadır (Xiang vd., 2025; Jothibas vd., 2022; Ahmad vd., 2019; Iravani 2011; Durap vd., 2009; Sharma vd., 2024; Shi vd., 2019).



Şekil 4. Katalizörün X-ışını kırınımı spektrumu

Çizelge 1. Co-Zn-B katalizörünün BET karakterizasyonu ile hesaplanan yüzey alanı

p/p°= 0,351777209'da tek nokta yüzey alanı:	106,2242 m^2/g
BET Yüzey Alanı:	**89,9415 m^2/g**
Langmuir Yüzey Alanı	1.819,2791 m^2/g
t-Grafik dış yüzey alanı	164,2006 m^2/g
Gözenek Boyutu	
Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (BET'e göre 4V/A):	10,3624 nm
Desorpsiyon ortalama gözenek çapı (BET'e göre 4V/A):	11,7259 nm

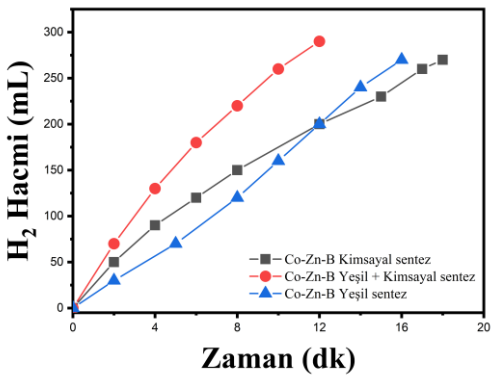
Elde edilen BET yüzey alanı (89,94 m^2/g), katalizörün oldukça gelişmiş bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer, geleneksel kimyasal yöntemlerle sentezlenen benzer Co–B ve Zn–B tabanlı

katalizörlerle karşılaştırıldığında daha yüksek olup (Co–B=20.4, Co–Zn–B=83.1, Co–Zn–B/GP =86.4), (Xiang vd., 2015), Co–B=32.8, Co–B-50GO =67.1) (Shi vd., 2019), yeşil sentezde kullanılan bitkisel ekstrakt gibi biyolojik bileşenlerin indirgeme ve stabilizasyon süreçlerinde yüzey morfolojisini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Ayrıca bu durum, sentezlenen katalizörün bazı destekli katalizör sistemlerine kıyasla dahi daha yüksek katalitik performans sergileyebileceğine işaret etmektedir.

Tek nokta yüzey alanı (106.22 m^2/g) ve Langmuir yüzey alanı (1819.28 m^2/g) değerleri, gözeneklerin homojen şekilde dağıldığını ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif merkezlerin varlığını göstermektedir. Bu durum, yapının erişilebilir yüzey alanının sınırlı olmasına rağmen gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. t-plot dış yüzey alanı değerinin 164.20 m^2/g olarak hesaplanması, katalizörün yalnızca iç gözeneklerinde değil, aynı zamanda dış yüzeyinde de aktif reaksiyon bölgeleri içerdiğini göstermektedir. Ortalama gözenek çapının adsorpsiyon için 10.36 nm ve desorpsiyon için 11.72 nm olarak belirlenmesi ise katalizörün mezogözenekli (2–50 nm) karakterde olduğunu ortaya koymaktadır. Mezogözenekli yapı hem reaktanların difüzyonunu kolaylaştırmakta hem de aktif metal bölgelerine erişimi artırarak hidrojen üretimi gibi kinetik kontrollü reaksiyonlarda yüksek performans sağlamaktadır. Sonuç olarak, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanması, metal nanopartiküllerin homojen dağılımını destekleyerek yüzey alanını artırmış ve çevre dostu bir sentez yaklaşımıyla yüksek yapısal bütünlüğe sahip etkili bir katalizörün elde edilmesini sağlamıştır.

3.5. Üç farklı Sentez Yönteminin Karşılaştırılması

Bu çalışmada, katalizör üç farklı yöntemle sentezlenmiş ve elde edilen katalizörlerin katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te sunulmuştur.

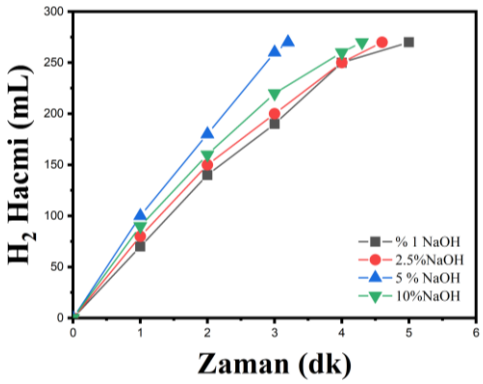


Şekil 5. Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin katalitik performansın karşılaştırılması

Şekil 5'te görüldüğü üzere, katalizörler kimyasal sentez, yeşil sentez ve yeşil sentez + kimyasal indirgeme olmak üzere üç farklı yöntemle hazırlanmış ve katalitik performansları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, kombine sentez yöntemiyle (yeşil sentez + kimyasal indirgeme) hazırlanan katalizörün diğer yöntemlerle sentezlenen katalizörlere kıyasla daha yüksek performans sergilediğini göstermiştir. Bu nedenle, çalışmanın sonraki aşamalarında gerçekleştirilen tüm deneylerde katalizörler kombine yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve parametrelerin etkileri bu sentez yaklaşımı üzerinden değerlendirilmiştir. Tutarlı bir karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla tüm katalizörler benzer deneysel koşullar altında hazırlanmıştır.

3.6. NaOH Konsantrasyonunun Etkisi

$NaBH_4$ çözeltilerinin kararlılığını artırmak amacıyla reaksiyon ortamına NaOH ilave edilmektedir. Bu sayede çözeltide bulunan serbest H_2O moleküllerinin etkinliği azaltılarak borhidrürlerin kendiliğinden gerçekleşen hidroliz reaksiyonu baskılanmaktadır. Literatürde bildirilen bir çalışmada, $NaBH_4$'ün katalizörsüz koşullardaki hidroliz davranışı incelenmiş; 50 ^oC'de, 10 mL çözelti hacminde ve NaOH içermeyen ortamda 90 dakika sonunda yaklaşık 300 mL hidrojen gazı oluştuğu rapor edilmiştir. Buna karşılık, aynı deneysel koşullar altında çözeltiye %1 NaOH ilave edildiğinde, 90 dakika sonunda yalnızca yaklaşık 10 mL gaz çıkışı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, NaOH'nin $NaBH_4$ çözeltilerinin stabilitesini artırmada ve kendiliğinden gerçekleşen hidrolizi baskılamada etkili bir rol oynadığını açıkça göstermektedir. Bu çalışmada ise Co–Zn–B katalizörü varlığında $NaBH_4$ hidrolizinin en etkin şekilde gerçekleştiği NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, $NaBH_4$ çözeltilerine sırasıyla %1, %2.5, %5 ve %10 oranlarında NaOH ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiş ve katalitik ortamda oluşan H_2 miktarının zamanla değişimi incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur.

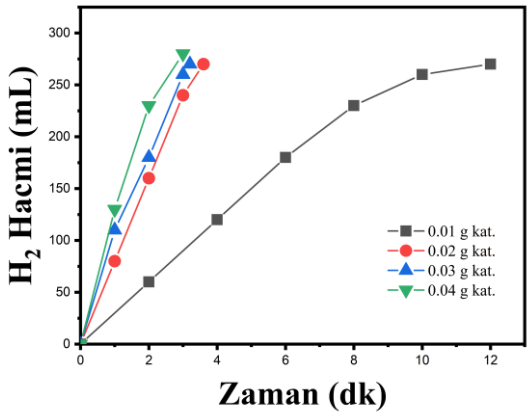


Şekil 6. Farklı NaOH konsantrasyonları varlığında H_2 gazı hacminin zamana bağlı değişimi.

Şekil 6 incelendiğinde, NaOH konsantrasyonunun %1'den %5'e artırılmasıyla birlikte hidrojen üretim performansının yükseldiği ve en yüksek performansın %5 NaOH konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. Ancak bu değerin üzerine çıkıldığında reaksiyon hızında belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Bu durumun olası nedeni, yüksek NaOH konsantrasyonlarında çözeltinin viskozitesinin artması ve buna bağlı olarak OH^- iyonlarının hidroliz reaksiyonu üzerinde inhibe edici bir etki oluşturmasıdır. Ayrıca, yüksek NaOH konsantrasyonları $NaBO_2$'nin çözünürlüğünü azaltarak çözeltide çökelmesine neden olabilmekte; oluşan çökeltiler katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri kapatarak katalitik aktivitenin düşmesine yol açabilmektedir. Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Kılınç vd., 2019), hidrojen üretim hacminin NaOH konsantrasyonundaki artışla yükseldiğini ve maksimum değere yaklaşık %2.5 NaOH konsantrasyonunda ulaştığını, daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalma gösterdiğini bildirmiştir. Bunun nedeni, belirli bir aralığa kadar NaOH ilavesinin $NaBH_4$ hidrolizini desteklemesi ve hidrojen üretim hızını artırmasıdır. Ancak aşırı NaOH konsantrasyonları, $NaBO_2$ çözünürlüğünün azalmasına ve çökelti oluşumuna neden olarak katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin tıkanmasına yol açabilmektedir (Wei vd., 2017 (a)). Benzer şekilde, Co–Cu katalizörü ile gerçekleştirilen bir çalışmada da NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Loghmani vd., 2013). Ayrıca, Xiang vd., (2015), NaOH konsantrasyonunun %0.5'ten %5'e çıkarılmasıyla hidrojen üretim hızının düzenli olarak arttığını, ancak %10 seviyesinde hidroksit iyonlarının inhibe edici etkisi nedeniyle reaksiyon hızının azaldığını bildirmiştir.

3.7. Katalizör Miktarının Etkisi

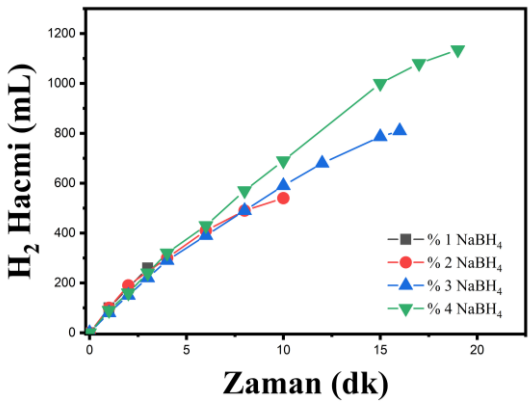
$NaBH_4$'ün sulu ortamda katalizör bulunmaksızın gerçekleşen hidroliz reaksiyonu oldukça düşük bir hızla ilerlemektedir. Buna karşılık, uygun özelliklere sahip bir katalizörün sisteme ilave edilmesiyle reaksiyon kinetiği belirgin şekilde hızlanmakta ve süreç daha kontrollü bir biçimde gerçekleşmektedir. Bu nedenle, hidroliz performansı üzerinde etkili olan katalizör miktarının incelenmesi önemli bir parametre olarak değerlendirilmiştir. Katalizör miktarının reaksiyon üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla deneyler; 30 °C sabit sıcaklıkta, 10 mL çözelti hacminde, %5 NaOH ve %1 $NaBH_4$ içeren sistemde farklı katalizör miktarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen hidrojen üretim verileri Şekil 7'de sunulmuştur. Şekil 7'de görüldüğü üzere, katalizör miktarındaki artış $NaBH_4$ hidroliz hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, 10 mg katalizör varlığında %1 $NaBH_4$ içeren çözeltinin hidrolizi yaklaşık 12 dakikada tamamlanırken, aynı koşullar altında 40 mg katalizör kullanıldığında reaksiyon süresi yaklaşık 3 dakikaya düşmüştür. Bu bulgu, NaBH4 hidroliz hızının doğrudan katalizör miktarına bağlı olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer şekilde, katalizör miktarının 25 mg'dan 100 mg'a artırılmasıyla reaksiyon süresinin belirgin biçimde azaldığı ve daha yüksek katalizör yüklemelerinin reaksiyonun daha kısa sürede tamamlanmasını sağladığı rapor edilmiştir (Onat vd., 2021; Onat vd., 2024). Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar da, NaBH4 hidrolizinde katalizör miktarının etkisine ilişkin literatürde bildirilen bulgularla uyum göstermektedir.



Şekil 7. Farklı Co–Zn–B katalizör miktarları varlığında $NaBH_4$ hidrolizi sonucu oluşan hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi.

3.8. $NaBH_4$ Konsantrasyonun Hidroliz Tepkimesine Etkisi

Co–Zn–B katalizörü varlığında ve sabit sıcaklık koşulları altında, $NaBH_4$ derişiminin hidrojen üretim performansı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla deneysel çalışmalar, 30 °C'de, farklı $NaBH_4$ konsantrasyonlarına sahip 10 mL çözelti kullanılarak ve katalizör miktarı 20 mg olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen hidroliz deneyleri sonucunda elde edilen hidrojen gazı hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 8'de gösterilmektedir.



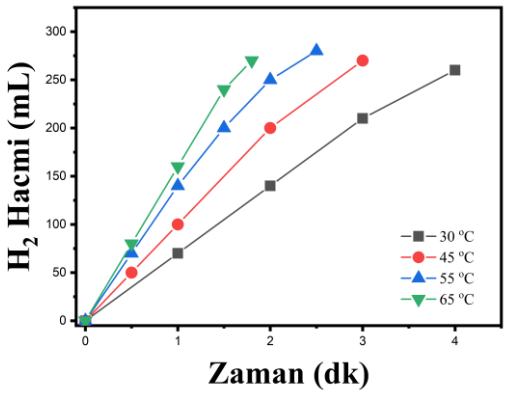
Şekil 8. Farklı $NaBH_4$ derişimlerine sahip çözeltilerde Co-Zn-B Katalizörü varlığında oluşan H_2 gazı hacminin zamana bağlı değişimi

Şekil 8 incelendiğinde, çözelti içerisindeki $NaBH_4$ derişiminin %1'den %3'e artırılmasının hidroliz reaksiyon hızında belirgin bir artış oluşturmadığı, %4 derişimde ise yalnızca sınırlı bir hız artışının meydana geldiği görülmektedir. Bu bulgular, $NaBH_4$ konsantrasyonundaki artışın hidrojen üretim hızı (HÜ) üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir.

Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, $NaBH_4$ miktarındaki artışın belirli bir sınır değere kadar hidrojen üretim hızını artırdığı, ancak bu değerin aşılmasıyla birlikte HÜ değerinin sabit kaldığı veya yalnızca sınırlı değişim gösterdiği rapor edilmiştir. Örneğin, 20 mL çözelti içerisinde 0.1 g $NaBH_4$ kullanıldığında maksimum HÜ değeri 399 mL dk^{-1} g^{-1} olarak belirlenmiş; $NaBH_4$ miktarının 0.2 g'a çıkarılmasıyla bu değerin yaklaşık iki kat artarak 900 mL dk^{-1} g^{-1} seviyesine ulaştığı bildirilmiştir. Buna karşın, $NaBH_4$ miktarının 0.4 g'a yükseltilmesi durumunda HÜ değerinin 1176 mL dk^{-1} g^{-1} seviyesinde sabit kaldığı ifade edilmiştir (Keskin vd., 2023). Benzer şekilde, başka bir çalışmada $NaBH_4$ konsantrasyonunun 0.08 mol L^{-1}'den 0.10 mol L^{-1}'e artırılmasıyla hidrojen üretim hızında artış gözlenirken, konsantrasyonun 0.12 mol L^{-1} seviyesine çıkarılması sonucunda HÜ değerinde belirgin bir düşüş meydana geldiği rapor edilmiştir. Bu davranış, sentezlenen Co–Cu–B nanopartiküllerinin kendine özgü içi boş küresel morfolojisi ile ilişkilendirilmiştir (Wang vd., 2021). Buna karşılık, bazı araştırmalarda $NaBH_4$ konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerinde anlamlı bir etkisinin bulunmadığı belirtilmiştir (Loghmani vd., 2013). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da literatürde bildirilen bulgularla uyumlu olup, $NaBH_4$ konsantrasyonunun artırılmasının hidrojen üretim hızında kayda değer bir değişim oluşturmadığını göstermektedir. Bu durum, Co–Zn–B katalizörü eşliğinde gerçekleşen $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonunun $NaBH_4$ konsantrasyonundan büyük ölçüde bağımsız ilerlediğini ve reaksiyonun kinetik olarak sıfırıncı mertebeye yakın bir davranış sergilediğini düşündürmektedir (Xiang vd., 2015). Ayrıca, bazı çalışmalarda $NaBH_4$ konsantrasyonunun %1'den %4'e kadar artırılmasıyla HÜ'de sınırlı bir yükselme gözlenirken, daha yüksek konsantrasyonlarda hidrojen üretim hızının azaldığı rapor edilmiştir (Onat vd., 2024). Literatürde bildirilen bu farklı sonuçlar, $NaBH_4$ hidroliz davranışının kullanılan katalizör türüne, yapısal özelliklerine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebileceğini ortaya koymaktadır.

3.9. Sıcaklığın Hidroliz Tepkimesine Etkisi

Kimyasal reaksiyon kinetiğini belirleyen temel parametrelerden biri reaksiyon ortamı sıcaklığıdır. Bu kapsamda, Co–Zn–B katalizörü varlığında, %1 $NaBH_4$ içeren 10 mL çözelti kullanılarak ve katalizör miktarı 20 mg sabit tutulmak suretiyle farklı sıcaklıklarda hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda açığa çıkan H_2 gazı hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 9'da sunulmuştur.



Şekil 9. Farklı sıcaklıklarda Co–Zn–B katalizörü varlığında $NaBH_4$ hidrolizi sonucu oluşan H_2 gazı hacminin zamana bağlı değişimi (30 °C, 10 mL çözelti, %5 NaOH, %1 $NaBH_4$ ve 20 mg katalizör).

Şekil 9 incelendiğinde, sıcaklık artışıyla birlikte hidroliz reaksiyonunun daha kısa sürede tamamlandığı ve hidrojen üretim hızının belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, sıcaklığın $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Örneğin, 30 °C'de yaklaşık 4 dakika süren hidroliz reaksiyonunun, 65 °C'de yaklaşık 2 dakika içerisinde tamamlandığı belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon süresinin kısalması, sistemde bulunan moleküllerin kinetik enerjisinin yükselmesine ve etkin çarpışma sayısının artmasına bağlanabilir. Elde edilen bu bulgular, hidroliz hızının sıcaklık artışıyla birlikte yükseldiğini bildiren literatür çalışmalarıyla uyum göstermektedir (Onat vd., 2021).

3.10. $NaBH_4$ Hidroliz Kinetiği ve Tepkime Hız Mertebesi

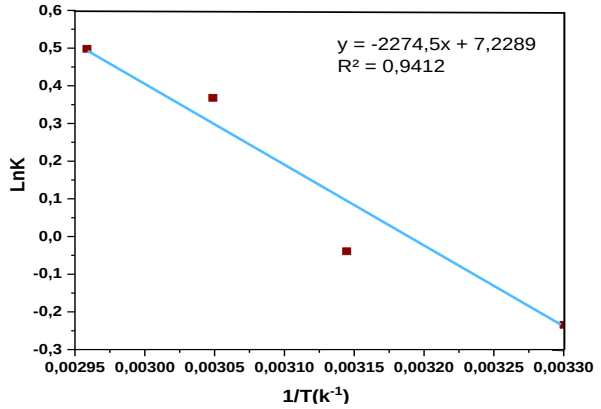
Co–Zn–B katalizörü eşliğinde gerçekleşen $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonunun kinetik davranışının ortaya konulabilmesi açısından, reaksiyon hız mertebesinin belirlenmesi ve farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabitlerinin hesaplanması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, Şekil 9'da sunulan ve farklı sıcaklıklarda ölçülen hidrojen gazı hacminin zamana bağlı değişim verileri kullanılarak n. dereceden kinetik yaklaşım uygulanmıştır. Yapılan doğrusal regresyon analizleri sonucunda, reaksiyonun hız mertebesi yaklaşık 0.9 olarak belirlenmiş ve elde edilen doğrusal ilişkiler regresyon katsayıları (R^2) dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplanan reaksiyon hız sabitleri (k), sıcaklığa bağlı kinetik parametrelerin belirlenmesi amacıyla Arrhenius eşitliğinde kullanılmıştır. Bu doğrultuda, ln k ile 1/T arasındaki ilişkiyi gösteren

grafik Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 10'da elde edilen doğrusal ilişkinin eğiminden yararlanılarak, Co–Zn–B katalizörü varlığında gerçekleşen $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi 18.49 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde kullanılan matematiksel ifadeler aşağıda sunulmuştur.

$$Ln\ k = ln\ k_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (2)$$

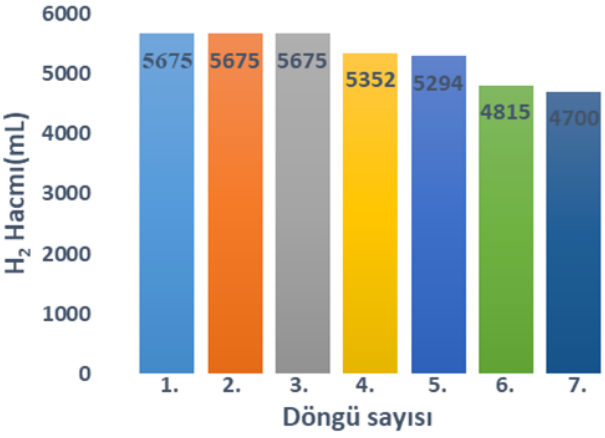
Arrhenius denklemi ile aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 10. 30°C'de 20 mg Co-Zn-B katalizörü, %1 $NaBH_4$ ve %5 NaOH kullanılarak $NaBH_4$ hidrolizinden hidrojen üretim reaksiyonuna ait Arrhenius grafiği

3.11. Katalizörün Kararlılığı ve Yeniden Kullanılabilirliği

Katalizörün kararlılığı yedi ardışık döngü boyunca test edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 11'de sunulmuştur. Co–Zn–B katalizörünün yeniden kullanılabilirliği, $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonunda gerçekleştirilen ardışık çevrimler aracılığıyla değerlendirilmiştir. Her çevrim sonrasında katalizör deiyonize su ile yıkanmış ve aynı reaksiyon koşulları altında yeniden kullanılmıştır.



Şekil 11. Co-Zn-B katalizörün kararlılık testi (45°C'de, %1 ağırlıkça $NaBH_4$ + %5 ağırlıkça NaOH,10 mL çözeltisinde 20 mg katalizör şartlarında yürütülmüştür.)

Elde edilen sonuçlar, ilk üç döngü boyunca katalitik aktivitede belirgin bir değişim meydana gelmediğini ve katalizörün yüksek yapısal kararlılığını koruduğunu göstermiştir. Dördüncü çevrimden itibaren katalitik aktivitede kademeli bir azalma gözlenmiş, ancak yedinci çevrim sonunda dahi başlangıç aktivitesinin yaklaşık %82'sinin korunduğu belirlenmiştir. Bu durum, Co–Zn–B katalizörünün iyi bir kararlılığa ve yeniden kullanılabilir bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Literatürde benzer şekilde, Co–Mo–B katalizörünün üçüncü döngü sonrasında başlangıç aktivitesinin yaklaşık %75'ini koruduğu rapor edilmiştir (Wei vd., 2017 (a)). Borhidrür hidroliz reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerde gözlenen aktivite kaybı genellikle reaksiyon sırasında oluşan yan ürünlerin katalizör yüzeyinde birikerek aktif bölgeleri kısmen kapatmasına ve böylece aktif merkezlerin erişilebilirliğinin azalmasına bağlanmaktadır (Xiang vd., 2015; Durap vd., 2009).

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, borhidrürlerin hidrolizi yoluyla kısa sürede yüksek miktarda hidrojen üretimi sağlayabilecek, düşük maliyetli ve yüksek etkinliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda Co–Zn–B katalizörü; kimyasal indirgeme, yeşil sentez ve yeşil sentez + kimyasal indirgeme olmak üzere üç farklı yöntemle sentezlenmiştir. $NaBH_4$ hidroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla hazırlanan Co–Zn–B katalizörünün, diğer yöntemlerle sentezlenen katalizörlere kıyasla daha yüksek hidrojen üretim hızı ve katalitik aktivite sergilediğini göstermiştir (Şekil 5). Bu durum, her iki yöntemin avantajlarının bir araya gelmesiyle daha aktif bir katalizör yapısının elde edilmesine bağlanmaktadır. $NaBH_4$ konsantrasyonu ise ağırlıkça %1, %2, %3 ve %4 seviyelerinde incelenmiştir. %1'den %3'e kadar hidroliz hızında belirgin bir değişim gözlenmezken, %4 seviyesinde yalnızca sınırlı bir artış tespit edilmiştir. Bu sonuç, belirli bir konsantrasyonun üzerinde $NaBH_4$ miktarındaki artışın kütle transferini sınırlayarak reaksiyon hızını önemli ölçüde artırmadığını göstermektedir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamana bağlı değişimi incelenerek reaksiyon kinetiği değerlendirilmiştir. Yapılan kinetik analizler sonucunda, hidroliz reaksiyonunun yaklaşık birinci dereceden ($n \approx 0.9$) kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Arrhenius analizlerinden hesaplanan aktivasyon enerjisi 18.49 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur. Bu düşük aktivasyon enerjisi değeri, katalizörün $NaBH_4$ moleküllerinin parçalanması için gerekli enerji bariyerini etkin şekilde düşürdüğünü göstermektedir. Katalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği de değerlendirilmiş ve yedinci kullanım döngüsü sonunda başlangıç aktivitesinin yaklaşık %82'sini koruduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, katalizörün uzun süreli

kullanım açısından iyi bir kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

Yapısal analiz sonuçlarına göre, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla elde edilen Co–Zn–B katalizörü düzensiz, gözenekli ve küresel benzeri bir morfoloji sergilemiştir. Bu morfoloji, katalizörün yüzey alanını artırarak aktif merkezlere erişilebilirliği kolaylaştırmış; ayrıca gözenekli yapı elektron iletimini destekleyerek reaksiyon hızının artmasına katkı sağlamıştır. Bu yapısal özelliklerin birleşimi, katalizörün yüksek hidrojen üretim performansı ve uzun süreli kararlılık göstermesinde önemli rol oynamıştır.

Çizelge 2'de, bu çalışmada sentezlenen Co–Zn–B katalizörünün $NaBH_4$ hidrolizindeki performansı literatürde rapor edilen çeşitli kobalt bazlı katalizörlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları incelendiğinde, Co–Zn–B katalizörünün 18.49 kJ mol^{-1} gibi düşük bir aktivasyon enerjisine ve 5675 mL g^{-1} dk^{-1} düzeyinde yüksek bir hidrojen üretim hızına sahip olduğu görülmektedir. Özellikle Co–B–P, Co–Ni/MWAC, Co–Zn–B/GP, Cu–Mo–Co ve Co–W–P/CC gibi birçok katalizör sistemiyle kıyaslandığında, sentezlenen Co–Zn–B katalizörünün daha yüksek katalitik performans sergilediği dikkat çekmektedir. Elde edilen bu üstün performans; yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanması sonucu oluşan gözenekli yapı, yüksek aktif yüzey alanı ve aktif merkezlerin homojen dağılımı ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, düşük aktivasyon enerjisi değeri, katalizörün $NaBH_4$ hidrolizi sırasında reaksiyon için gerekli enerji bariyerini etkin şekilde düşürdüğünü göstermektedir. Bu sonuçlar, geliştirilen Co–Zn–B katalizörünün hidrojen üretimi açısından literatürdeki benzer kobalt bazlı katalizörlerle rekabet edebilecek düzeyde yüksek performansa sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 2. Co–Zn–B katalizörünün $NaBH_4$ hidroliz performansının farklı kobalt bazlı katalizörlerle karşılaştırılması.

Katalizör	Sıcaklık (^oC)	E_a (kJ/ mol)	H_2 üretimi (mL/g.dk)	Referans
Co–B–P	30	49.11	3976	(Şahin vd., 2017)
Co–Ni/MWAC	30	40.7	740.7	(Soltani & Zabihi, 2020)
Co–Zn–B/GP	30	35.92	3580	(Xiang vd., 2015)
Co–Ce–B/Chi-C	30	33.1	4760	(Zou vd., 2018)
Cu–Mo–Co	25	30.76	1005.7	(Deonikar vd., 2020)
Co–W–P/CC	30	27.18	3269	(Wei vd., 2017 (b))
Co–Cu–B	30	17.38	4972	(İzgi vd., 2016)
Co@VHE	25	55	36624	(Onat vd., 2026(a))
Co@HME	25	32.53	12720	(Onat vd., 2026(b))
Co@CHE	40	55.6	65791	(Onat vd., 2026(c))
Co@CQDs (water)	60	35.57	23753	(Onat vd., 2025)
Co-Zn-B	30	18.49	5675	(**Bu çalışma**)

Bu çalışmada, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla Co–Zn–B bazlı bir katalizör başarıyla sentezlenmiş ve $NaBH_4$ hidrolizinden hidrojen üretimindeki performansı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, kombine sentez yaklaşımının katalizörün yapısal özelliklerini ve katalitik etkinliğini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. SEM, BET, XRD ve FT-IR analizleri, sentezlenen katalizörün gözenekli, düzensiz ve yüksek yüzey alanına sahip bir morfoloji sergilediğini ortaya koymuştur. Bu yapısal özelliklerin, aktif merkezlere erişilebilirliği artırarak hidrojen üretim performansını olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda, optimum reaksiyon koşulları %5 NaOH, %1 $NaBH_4$, 20 mg katalizör ve 30 ^oC sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında katalizörün hidrojen üretim hızı 5675 mL g^{-1} dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, kinetik analizler sonucunda reaksiyonun yaklaşık birinci dereceden kinetik modele uyduğu ($n \approx 0.9$) ve aktivasyon enerjisinin 18.49 kJ mol^{-1} olduğu belirlenmiştir. Elde edilen düşük aktivasyon enerjisi değeri, sentezlenen Co–Zn–B katalizörünün $NaBH_4$ hidrolizi için yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir. Yeniden kullanılabilirlik deneylerinde ise katalizörün yedinci döngü sonunda başlangıç aktivitesinin yaklaşık %82'sini koruduğu belirlenmiş ve iyi bir kararlılık sergilediği ortaya konmuştur.

Sonuç olarak, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin sinerjik şekilde birlikte kullanılması, çevre dostu, yüksek verimli ve kararlı katalizörlerin geliştirilmesi açısından etkili bir yaklaşım sunmaktadır. Bu çalışma, sürdürülebilir hidrojen üretimi ve çevre dostu katalizör tasarımı alanlarına önemli katkılar sağlamaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar: Kavramsallaştırma, Deneysel çalışma, Doğrulama, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Kaynak sağlama, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Görselleştirme.

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

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

5. Kaynaklar

Abbasi, K. R., Shahbaz, M., Zhang, J., Irfan, M., & Alvarado, R. 2022. Analyze the environmental sustainability factors of China: The role of fossil fuel energy and renewable energy. *Renewable Energy*, 187, 390-402. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.01.066

Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., & Popoola, O. M. 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 44(29), 15072-15086. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068

Ahmad, S., Munir, S., Zeb, N., Ullah, A., Khan, B., Ali, J., ... & Ali, S. 2019. Green nanotechnology: A review on green synthesis of silver nanoparticles-An ecofriendly approach. *International journal of nanomedicine*, 5087-5107. https://doi.org/10.2147/IJN.S200254

Amin, M., Shah, H. H., Fareed, A. G., Khan, W. U., Chung, E., Zia, A., ... & Lee, C. 2022. Hydrogen production through renewable and non-renewable energy processes and their impact on climate change. *International journal of hydrogen energy*, 47(77), 33112-33134. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.172

Baydaroglu, F. O., Özdemir, E., & Gürek, A. G. 2022. Polypyrrole supported Co-W-B nanoparticles as an efficient catalyst for improved hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(16), 9643-9652. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.052

Bhandari, R., & Adhikari, N. 2024. A comprehensive review on the role of hydrogen in renewable energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 82, 923-951. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.004

Boynuegri, T. A., Karabulut, A. F., & Guru, M. (2016). Synthesis of borohydride and catalytic dehydrogenation by hydrogel based catalyst. Journal of Electronic Materials, 45(8), 3949-3956. https://doi.org/10.1007/s11664-016-4620-4

Bozkurt, G., Özer, A., & Yurtcan, A. B. 2019. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co3O4. *Energy*, 180, 702-713. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.196

Brack, P., Dann, S. E., & Wijayantha, K. U. 2015 Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH4) solutions. *Energy Science & Engineering*, 3(3), 174-188. https://doi.org/10.1002/ese3.67

Brown, H. C., & Brown, C. A. 1962. New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride. *Journal of the American Chemical Society*, 84(8), 1493-1494. https://doi.org/10.1021/ja00867a034

Deonikar, V. G., Rathod, P. V., Pornea, A. M., Puguan, J. M. C., Park, K., & Kim, H. 2020. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a Cu and Mo promoted Co catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* 86, 167-177. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.024

Durap, F., Zahmakıran, M., & Özkar, S. 2009. Water soluble laurate-stabilized ruthenium (0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: high activity and long lifetime. *international journal of hydrogen energy*, 34(17), 7223-7230. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.074

Ecer, Ü., Zengin, A., & Şahan, T. 2025. Catalytic performance of Pd-doped polymer-nanoparticle hybrid materials for hydrogen generation through NaBH4 hydrolysis. *Materials Science and Engineering*: B, 318, 118320.*Energy,*38(25), 10470-10478. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118320

Ekinci, S., & Onat, E. (2024). Activated carbon assisted cobalt catalyst for hydrogen production: synthesis and characterization. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26(2), 455-471. https://doi.org/10.25092/baunfbed.1297146

Figen, A. K. 2013. Dehydrogenation characteristics of ammonia borane via boron-based catalysts (Co-B, Ni-B, Cu-B) under different hydrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9186-9197. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.081

Filippov, S. P., & Yaroslavtsev, A. B. 2021. Hydrogen energy: Development prospects and materials. *Russian Chemical Reviews*, 90(6), 627. https://doi.org/10.1070/rcr5014

Hassan, Q., Abdulateef, A. M., Hafedh, S. A., Al-samari, A., Abdulateef, J., Sameen, A. Z., ... & Jaszczur, M. 2023. Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(46), 17383-17408. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.175

Iravani, S. 2011. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green chemistry*, 13(10), 2638-2650.

https://doi.org/10.1039/c1gc15386b

Ishaq, H., & Dincer, I. 2021. Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110192. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110192

İzgi, M. S., Şahin, Ö., & Saka, C. (2016). Hydrogen production from $NaBH_4$ using Co–Cu–B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment. International Journal of Hydrogen Energy, 41(3), 1600-1608. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.004

İzgi, M. S., Baytar, O., Şahin, Ö., & Kazıcı, H. Ç. 2020. CeO_2 supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH4. International *Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34857-34866. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.034

İzgi, M. S., Onat, E., Şahin, Ö., & Saka, C. 2024. Green and active hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane by using caffeine carbon quantum dot-supported ruthenium catalyst in methanol solvent by hydrothermal treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 180-192. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.119

Izgi, M. S., Onat, E., Çelik Kazici, H., & Şahin, Ö. 2023. Hydrogen production through the cooperation of a catalyst synthesized in ethanol medium and the effect of the plasma. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 45(3), 8271-8284. https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1677814

Jothibas, M., Paulson, E., Srinivasan, S., & Kumar, B. A. 2022. The impacts of interfacing phytochemicals on the structural, optical and morphology of hematite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, 29, 101734. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101734

Keskin, M. S., AĞIRTAŞ, M. S., BAyTAR, O., İZGI, M. S., Şahin, Ö., & Horoz, S. 2022. High hydrogen production rate from potassium borohydride hydrolysis with an efficient catalyst: CNT@ Ru (0). *Desalination and Water Treatment*, 250, 189-196. https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28166

Keskin, M. S., & Ağırtaş, M. S. 2023. Hydrogen production performance and kinetic behavior from sodium borohydride hydrolysis with TiO2-supported Co-Mo-B catalyst. *Ionics*, 29(9), 3713-3721. https://doi.org/10.1007/s11581-023-05102-y

Keskin, M. S., Horoz, S., Şahin, Ö., & Kutluay, S. 2024. Development of Al2O3-supported nanobimetallic Co-La-B catalyst for boosting hydrogen release via sodium borohydride hydrolysis. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-11. https://doi.org/10.1007/s41779-024-01035-5

Kılınç, D., & Şahin, Ö. 2019. Effective TiO2 supported Cu-Complex catalyst in NaBH4 hydrolysis reaction to hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34), 18858-18865. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.225

Kytsya, A., Berezovets, V., Verbovytskyy, Y., Bazylyak, L., Kordan, V., Zavaliy, I., & Yartys, V. A. 2022. Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH4. *Journal of Alloys and Compounds*, 908, 164484. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484

Li, R., Zhang, F., Zhang, J., & Dong, H. 2022. Catalytic hydrolysis of NaBH4 over titanate nanotube supported Co for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(8), 5260-5268. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.143

Li, X., Raorane, C. J., Xia, C., Wu, Y., Tran, T. K. N., & Khademi, T. 2023. Latest approaches on green hydrogen as a potential source of renewable energy towards sustainable energy: Spotlighting of recent innovations, challenges, and future insights. *Fuel*, 334, 126684. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126684

Liang, Z., Li, Q., Li, F., Zhao, S., & Xia, X. 2017. Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH4 based on high stable NiB/NiFe2O4 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 3971-3980. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.115

Loghmani, M. H., & Shojaei, A. F. 2013. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride by cubic Co-La-Zr-B nano particles as novel catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy,38(25), 10470-10478.* https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.141

Muir, S. S., & Yao, X. 2011. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 5983-5997. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.032

Onat, E., Cevik, S., Şahin, Ö., Horoz, S., & Izgi, M. S. 2021. Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@ MOF. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57, 1389-1395. https://doi.org/10.1007/s41779-021-00643-9

Onat, E. 2024. Synthesis of a cobalt catalyst supported by graphene oxide modified perlite and its application on the hydrolysis of sodium borohydride. Synthetic Metals, 306, 117621. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2024.117621

Onat, E., & Ekinci, S. (2024). Study of the Sodium Borohydride Hydrolysis Reaction's Performance via a Kaolin-Supported Co-Cr Bimetallic Catalyst. Afyon

Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(5), 1061-1070. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1398395

Onat, E., İzgi, M. S., Şahin, Ö., & Saka, C. 2024. Nickel/nickel oxide nanocomposite particles dispersed on carbon quantum dot from caffeine for hydrogen release by sodium borohydride hydrolysis: Performance and mechanism. *Diamond and Related Materials*, 141, 110704. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110704

Onat, E., Alan, Y., Savcı, A., Ekinci, S., & İzgi, M. S. 2026(a). Green-synthesized Co@ VHE nanocatalyst from Verbascum insulare for enhanced hydrogen generation and biological applications. Biomass and Bioenergy, 204, 108435. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.108435

Onat, E., Ekinci, S., Şahin, Ö., Levent, A., & İzgi, M. S. 2026(b). Spent tea leaves to multifunctional environmental materials: Boric-acid-activated carbons for acetamiprid removal and energy storage, and a green Co catalyst for $NaBH_4$ hydrolysis. Chemical Engineering Journal, 536, 176001. https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.176001

Onat, E., Ekinci, S., Izgi, M. S., Erkan, E., Atiç, S., Kocaman, B., & Tümen, V. 2026(c). Sustainable hydrogen production from $NaBH_4$ using Co@ CHE Catalyst: Experimental and MLP-Based modeling for autonomous fuel systems. Fuel, 406, 136999. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136999

Onat, E., Ekinci, S., Şahin, Ö., & İzgi, M. S. (2025). Effective and environmentally friendly Co nanocatalyst on sodium borohydride hydrolysis in different solvents. International Journal of Hydrogen Energy, 142, 864-874. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.073

Ouyang, L., Liu, M., Chen, K., Liu, J., Wang, H., Zhu, M., & Yartys, V. 2022. Recent progress on hydrogen generation from the hydrolysis of light metals and hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 910, 164831. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164831

Patel, N., Fernandes, R., & Miotello, A. 2009. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH4 with efficient Co-P-B catalyst: a kinetic study. *Journal of Power Sources*, 188(2), 411-420. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.121

Rosen, M. A., & Koohi-Fayegh, S. 2016. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment*, 1, 10-29. https://doi.org/10.1007/s40974-016-0005-z

Sharma, A., Soti, A., & Gupta, A. B. 2024. Identifying artifacts in EDS of fouled RO membranes through Raman and ICP-MS analysis. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100295. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100295

Shi, L., Xie, W., Jian, Z., Liao, X., & Wang, Y. 2019. Graphene modified Co-B catalysts for rapid hydrogen production from $NaBH_4$ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 17954-17962. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.104

Soltani, M., & Zabihi, M. (2020). Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. International Journal of Hydrogen Energy, 45(22), 12331-12346. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.203

Song, J., Li, R., & Dong, H. 2023. Controllable hydrogen production from NaBH4 hydrolysis promoted by acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(22), 8093-8100. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.204

Şahin, Ö., İzgi, M. S., Onat, E., & Saka, C. 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO2 catalyst for hydrogen production by NaBH4 hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO2 catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 41(4), 2539-2546. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.094

Şahin, Ö., Karakaş, D. E., Kaya, M., & Saka, C. (2017). The effects of plasma treatment on electrochemical activity of Co–B–P catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH4. Journal of the Energy Institute, 90(3), 466-475. https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.03.003

Tiri, R. N. E., Gulbagca, F., Aygun, A., Cherif, A., & Sen, F. 2022. Biosynthesis of Ag-Pt bimetallic nanoparticles using propolis extract: Antibacterial effects and catalytic activity on NaBH4 hydrolysis. *Environmental Research*, 206, 112622. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112622

Wang, T., Xi, J., Sheng, H., & Zhao, Y. 2024. Mechanism of catalytic performance enhancement for hydrolysis of sodium borohydride by modification of cobalt boride with metals: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 85 ,120-134. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.353

Wang, Y., & Liu, X. 2021. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production using magnetic recyclable CoFe2O4-modified transition-metal nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10), 11312-11320. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03067

Wei, Y., Wang, R., Meng, L., Wang, Y., Li, G., Xin, S., Zhao, X., & Zhang, K. 2017 (a). Hydrogen generation from

alkaline NaBH4 solution using a dandelion-like Co-Mo-B catalyst supported on carbon cloth. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9945-9951. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.130

Wei, Y., Huang, X., Wang, J., Yu, H., Zhao, X., & Cheng, D. 2017 (b). Synthesis of bifunctional non-noble monolithic catalyst Co-WP/carbon cloth for sodium borohydride hydrolysis and reduction of 4- Sharma, A., Soti, A., & Gupta, A. B. 2024. Identifying artifacts in EDS of fouled RO membranes through Raman and ICP-MS analysis. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100295. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.148

Shi, L., Xie, W., Jian, Z., Liao, X., & Wang, Y. 2019. Graphene modified Co-B catalysts for rapid hydrogen production from $NaBH_4$ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 17954-17962. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.104

Soltani, M., & Zabihi, M. (2020). Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. International Journal of Hydrogen Energy, 45(22), 12331-12346. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.203

Song, J., Li, R., & Dong, H. 2023. Controllable hydrogen production from NaBH4 hydrolysis promoted by acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(22), 8093-8100. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.204

Şahin, Ö., İzgi, M. S., Onat, E., & Saka, C. 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO2 catalyst for hydrogen production by NaBH4 hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO2 catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 41(4), 2539-2546. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.094

Şahin, Ö., Karakaş, D. E., Kaya, M., & Saka, C. (2017). The effects of plasma treatment on electrochemical activity of Co–B–P catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH4. Journal of the Energy Institute, 90(3), 466-475. https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.03.003

Tiri, R. N. E., Gulbagca, F., Aygun, A., Cherif, A., & Sen, F. 2022. Biosynthesis of Ag-Pt bimetallic nanoparticles using propolis extract: Antibacterial effects and catalytic activity on NaBH4 hydrolysis. *Environmental Research*, 206, 112622. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112622

Wang, T., Xi, J., Sheng, H., & Zhao, Y. 2024. Mechanism of catalytic performance enhancement for hydrolysis of sodium borohydride by modification of cobalt boride with metals: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 85 ,120-134. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.353

Wang, Y., & Liu, X. 2021. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production using magnetic recyclable CoFe2O4-modified transition-metal nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10), 11312-11320. https://doi.org/0.1021/acsanm.1c03067

Wei, Y., Wang, R., Meng, L., Wang, Y., Li, G., Xin, S., Zhao, X., & Zhang, K. 2017 (a). Hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution using a dandelion-like Co-Mo-B catalyst supported on carbon cloth. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9945-9951. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.130

Wei, Y., Huang, X., Wang, J., Yu, H., Zhao, X., & Cheng, D. 2017 (b). Synthesis of bifunctional non-noble monolithic catalyst Co-WP/carbon cloth for sodium borohydride hydrolysis and reduction of 4-nitrophenol. international journal of hydrogen energy, 42(41), 25860-25868. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.148

Xiang, C., Jiang, D., She, Z., Zou, Y., Chu, H., Qiu, S., ... & Sun, L. 2015. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobalt-zinc-boron/graphene nanocomposite treated with sodium hydroxide. *international journal of hydrogen energy*, 40(11), 4111-4118. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.145

Xu, D., Zhang, Y., & Guo, Q. 2022. Research progress on catalysts for hydrogen generation through sodium borohydride alcoholysis. *International Journal of Hydrogen Energy,* 47(9), 5929-5946. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.232

Xu, J., Du, X., Wei, Q., & Huang, Y. 2020. Efficient Hydrolysis of Sodium Borohydride by Co?B Supported on Nitrogen?doped Carbon. *Chemistry Select*, 5(22), 6683-6690. https://doi.org/10.1002/slct.201904818

Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., & Hissel, D. 2021. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111180. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180

Zhang, X., Zhang, Q., Xu, B., Liu, X., Zhang, K., Fan, G., & Jiang, W. 2020. Efficient hydrogen generation from the NaBH4 hydrolysis by cobalt-based catalysts: positive roles of sulfur-containing salts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(8), 9376-9386. https://doi.org/10.1021/acsami.9b22645

Zou, Y., Yin, Y., Gao, Y., Xiang, C., Chu, H., Qiu, S., ... & Sun, L. (2018). Chitosan-mediated Co–Ce–B nanoparticles for catalyzing the hydrolysis of sodium

borohydride. International Journal of Hydrogen Energy, 43(10), 4912-4921. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.125

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1908252
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 862-870

Optimized Sample Preparation for Reliable SEM and AFM Analysis: A Case-Study of Sol-Gel Synthesized TiO_2 Quantum Dots

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 17.03.2026
Kabul/Accepted: 28.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

SEM ve AFM Analizlerinde Güvenilir Sonuçlar İçin Optimize Edilmiş Numune Hazırlama: Sol-Jel TiO_2 Kuantum Noktaları Örneği

Olcay SEVERGÜN[1,2,*], Murat ÖZEN[2]

[1] *Bursa Technical University, Central Research Laboratory, 16310 Bursa, Türkiye*
[2] *Bursa Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Chemistry, 16310 Bursa, Türkiye*

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

Titanium dioxide quantum dots represent a class of nanomaterials whose functional properties are strongly influenced by particle size and dispersion state. Despite advances in synthesis routes, their microscopic evaluation remains problematic because intense surface-energy-driven agglomeration often obscures primary particle features. In this work, anatase Titanium dioxide quantum dots were produced using a sol-gel reflux condensation approach, and the role of post-synthesis processing on scanning electron and atomic force microscopy image quality was systematically examined. Structural and compositional verification was carried out using X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy, while morphological assessment relied on scanning electron and atomic force microscopy. Diffraction analysis verified the exclusive formation of the anatase phase, whereas compositional measurements demonstrated that thermal treatment at 450 °C is required to eliminate residual organic species and restore stoichiometric Titanium dioxide. To address agglomeration during imaging, multiple sample preparation strategies combining mechanical size reduction and solvent-assisted dispersion were evaluated. Water-based dispersions resulted in pronounced re-aggregation during drying, while nonpolar solvents generated surface artifacts that compromised image interpretation. In contrast, ultrasonic dispersion in ethanol following calcination produced the most uniform particle distribution. This protocol enabled consistent visualization of sub-10 nm crystallites assembled into nanoscale clusters and yielded reliable height measurements by atomic force microscopy. The findings establish a practical preparation strategy for high-resolution microscopic analysis of agglomeration-prone oxide nanomaterials.

Keywords: *AFM; Sample preparation; SEM; Sol-gel synthesis; TiO_2 quantum dots.*

Öz

Titanyum dioksit kuantum noktaları, boyutlarına ve dağılım durumlarına bağlı olarak dikkat çekici optik ve elektronik özellikler sergileyen nanomalzemelerdir. Bununla birlikte, yüksek yüzey enerjilerinden kaynaklanan güçlü aglomerasyon eğilimleri, bu yapıların mikroskobik olarak sağlıklı biçimde incelenmesini zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada, sol-jel refluks kondenzasyon yöntemi kullanılarak anataz fazında Titanyum dioksit kuantum noktaları sentezlenmiş ve taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu görüntüleme kalitesi üzerinde sentez sonrası işlemlerin etkisi ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Yapısal ve bileşimsel incelemeler X-ışını kırınımı ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş, morfolojik özellikler ise taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak değerlendirilmiştir. X-ışını kırınımı sonuçları saf anataz fazının elde edildiğini göstermiş, EDS analizleri ise 450 °C'de uygulanan kalsinasyon işleminin organik kalıntıların giderilmesi ve stokiyometrik Titanyum dioksit yapısının sağlanması açısından gerekli olduğunu ortaya koymuştur. Mikroskobik incelemelerde karşılaşılan aglomerasyon sorunlarını azaltmak amacıyla, mekanik öğütme ve farklı çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen çeşitli numune hazırlama yöntemleri değerlendirilmiştir. Su bazlı dispersiyonların kuruma sırasında yeniden kümelenmeye yol açtığı, apolar çözücülerin ise yüzeyde istenmeyen oluşumlara neden olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık, kalsinasyonu takiben etanol içerisinde ultrasonik dispersiyon uygulanması en etkili yaklaşım olarak öne çıkmıştır. Bu yöntem sayesinde, 25–100 nm boyutlarındaki kümeler içerisinde yer alan 10 nm'nin altındaki bireysel kristalitler net biçimde görüntülenebilmiş ve atomik kuvvet mikroskobu ölçümleriyle tutarlı yükseklik değerleri elde edilmiştir. Bu çalışma, yüksek yüzey enerjisine sahip nanomalzemelerin güvenilir mikroskobik karakterizasyonu için uygulanabilir bir numune hazırlama yaklaşımı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *AFM; Numune hazırlama; SEM; Sol-jel sentezi; TiO_2 kuantum noktaları.*

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO_2) has garnered immense attention in the scientific community as a versatile semiconductor material due to its chemical stability, non-toxicity, and cost-effectiveness (Gnanasekaran et al. 2015). It is extensively used in critical applications ranging from the photocatalytic degradation of organic pollutants and heavy metal reduction to water splitting and dye-

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Olcay SEVERGÜN e-posta/e-mail: olcay.severgun@btu.edu.tr

sensitized solar cells (Ali et al. 2018, Koç et al. 2017, Koç Keşir et al. 2020). The physicochemical properties of TiO_2, particularly its photocatalytic efficiency, are intrinsically linked to its particle size, surface area, and crystalline phase. When the particle size is reduced to the quantum dot (QD) regime (typically below 10 nm), TiO_2 exhibits the quantum confinement effect, which results in a tunable band gap and a drastically increased surface-to-volume ratio (Javed et al. 2019). Despite the rapid advancements in synthesis methodologies, the accurate structural characterization of these nanostructures remains a significant analytical challenge. TiO_2 nanoparticles possess a strong natural tendency to form dense agglomerates and aggregates due to their extremely high surface energy (Pellegrino et al. 2017). When observed under standard microscopy techniques such as scanning electron microscopy (SEM), this agglomeration often obscures the true morphology of individual QD. Consequently, distinguishing between primary particles and secondary agglomerates becomes difficult, potentially leading to erroneous conclusions regarding particle size distribution. The quality of microscopic imaging is heavily dependent on the sample preparation protocol, particularly the choice of dispersion solvent and drying conditions (Wiranwetchayan et al. 2017). Although various synthesis routes, such as hydrothermal (Özen et al. 2012, 2016, 2024) and sol-gel methods (Navas et al. 2021), have been optimized, the standardization of post-synthesis preparation for characterization is less explored.

The rapid development of nanotechnology has positioned TiO_2 as a cornerstone material in various fields, ranging from photocatalytic degradation of pollutants to water splitting and solar cells (Wang et al. 2022). Among its various forms, TiO_2 QDs attract significant attention due to the 'quantum confinement effect,' which allows for the tuning of their optoelectronic properties by controlling their size below the exciton Bohr radius (García de Arquer et al. 2021). However, as particle size decreases, the surface-to-volume ratio increases exponentially, leading to immense surface energy (Murray et al. 2000). This thermodynamic instability results in severe agglomeration, which often masks the true primary particle size during microscopic analysis (Pellegrino et al. 2017).

Recent studies emphasize that the performance of TiO_2-based devices is strictly dependent on the dispersion state of the nanoparticles (Wiranwetchayan et al. 2017). While the literature is abundant with various synthesis protocols, the technical challenges regarding the ex-situ characterization of these materials are frequently overlooked (Navas et al. 2021). Conventional Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) are the primary tools for visualizing nanomorphology; however, improper sample preparation leads to artifacts and 'cluster-like' appearances that prevent the identification of individual QDs (Guzelian et al. 1996, McBride and Rosenthal 2019, Omogo et al. 2013). For instance, although the sol-gel reflux method provides high-purity anatase phases, the residual organic precursors can obscure the surface details unless a precise calcination strategy is implemented (Yang et al. 2023).

In this study, we address this critical gap by systematically optimizing the sample preparation protocols for the reliable SEM and AFM imaging of TiO_2 QDs. Unlike general synthesis papers, this work specifically investigates the synergistic effect of 450 °C calcination (Javed et al. 2019) and solvent-mediated ultrasonic dispersion. By comparing the influence of water, hexane, and ethanol on the final film morphology, we demonstrate a robust roadmap for overcoming agglomeration. Furthermore, the integration of 3D AFM line profile analysis provides a quantitative verification of the QD heights, ranging from 4.2 nm to 7.6 nm, ensuring that the visualized structures are indeed within the quantum confinement regime.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals and reagents used

Titanium tetra-isopropoxide (TTIP, 97%), glacial acetic acid, nitric acid (≥ 65%), ethanol (absolute, > 99.8%), and hexane (≥ 97.0%) were purchased from Sigma-Aldrich. Deionized (DI) water was used as the solvent, and concentrated nitric acid (HNO_3) served as the peptizing agent.

2.2 Synthesis of the TiO_2 QD

The synthesis followed a modified sol-gel reflux condensation method (Gnanasekaran et al. 2015). In brief, 10 mM TTIP was mixed with 10 mM glacial acetic acid and stirred for 15 minutes. Hydrolysis was induced by the addition of 15 mL of DI water. Peptization was achieved by adding 200 µL of concentrated HNO_3 and heating at 80°C for 75 minutes. The solution was then refluxed at 100°C for 24 hours. The final product was dried at 60°C. A portion of the powder was calcined at 450 °C for 1 hour to study the effect of thermal treatment (Javed et al. 2019).

2.3 Sample dispersion and preparation for microscopic analysis

The sample dispersions were prepared by adding a micro-spatulaful (approx. 5 mg) of the ground TiO_2 powder into

50 mL of the respective solvent. The mixture was initially stirred vigorously on a magnetic stirrer for 5 minutes. A few drops of this suspension were then drop-cast onto a freshly cleaved mica substrate to prepare the 'physically mixed' sample. Subsequently, the remaining dispersion was subjected to ultrasonication for 10 minutes using an ultrasonic homogenizer (Bandelin SONOPULS GM 4200, 20 kHz) operating at 20 kHz and 50% power, with a pulsed cycle of 2 seconds on and 2 seconds off. After the ultrasonic treatment, a few drops were collected and drop-cast onto another freshly cleaved mica substrate to yield the 'ultrasonicated' sample.

2.4 Characterization techniques

X-ray diffraction (XRD) diffractograms were collected with a Bruker AXS/Discovery D8 diffractometer using a Cu-Kα radiation (λ=0.15418 nm). The tube voltage and current were set to 40 kV and 40 mA, respectively. The scan step size was 0.02 2θ with 0.05 s per step.

The surface properties and size distribution of the nanoparticles were determined by Field Emission Scanning Electron Microscopy (SEM, FE-SEM) with a Zeiss Gemini 300 operated at an acceleration voltage of 15 keV. The samples were 5 nm Au/Pd coated prior to SEM to increase surface conductivity and improve image quality. The elemental composition was determined via Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS) using a Bruker XFlash 6-100 detector. Topographical analysis was performed using Atomic Force Microscopy (AFM) (Nanosurf FlexAFM).

3. Results and Discussions

3.1. Structural and compositional analysis

The XRD pattern of the synthesized powder (Figure 1) exhibited characteristic diffraction peaks corresponding to the anatase phase of TiO_2, showing a high degree of matching with the database reference pattern (JCPDS card no. 21-1272) (Kabekkodu et al. 2024).

In the XRD pattern, in addition to the characteristic anatase peaks, a broad hump centered around 2θ ≈ 15° and a minor peak near 2θ ≈ 30.8° were also observed. The broad feature at low diffraction angles is strictly attributed to the amorphous scattering from the poly(methyl methacrylate) (PMMA) sample holder used during the measurement. Furthermore, the minor peak corresponds to the (121) plane of the brookite phase. This indicates the presence of trace amounts of brookite, which is a well-known and common co-product formed during the sol-gel crystallization of anatase TiO_2.

Furthermore, the theoretical crystallite size of the synthesized TiO_2 QDs was calculated using the Scherrer equation applied to the most intense primary diffraction peak (101) at 2θ=25.29°. Based on the full width at half maximum (FWHM=1.02°) and standard calculation parameters (K=0.89, λ=1.5406 Å), the average primary crystallite size was determined to be approximately 7.92 nm. This theoretically calculated dimension perfectly corroborates the sub-10 nm particle sizes observed in the high-resolution morphological analyses (SEM and AFM), verifying that the microscopic features correspond to individual primary crystallites within the quantum confinement regime.

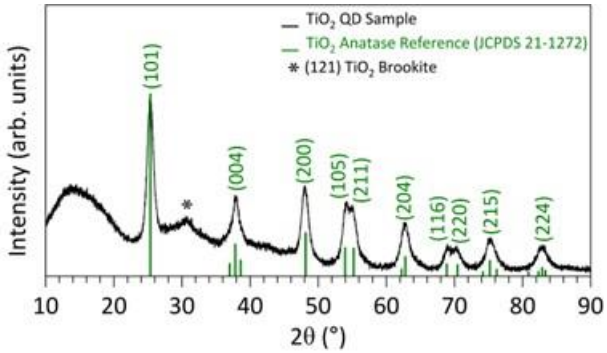


Figure 1. XRD pattern of the synthesized anatase TiO_2 QD compared with the database reference pattern (JCPDS No. 21-1272).

EDS analysis was conducted to evaluate the chemical purity and the effect of calcination. The results (Figure 2) indicate a significant difference in stoichiometry between the non-calcined and calcined samples. The non-calcined powder showed a non-stoichiometric composition with 54.48 at.% for Ti and 45.52 at.% for O, attributed to residual organic ligands from the precursor. In contrast, the calcined sample exhibited a composition of 33.19 at.% and 66.81% for, respectively, Ti and O, corresponding to an oxygen-to-titanium ratio of approximately 2:1. This finding aligns with the recent literature suggesting that calcination above 400°C is critical not only for phase transition but also for the removal of volatile organic impurities, thereby stabilizing the stoichiometric oxide lattice (Yang et al. 2023). It is worth noting that signals from the carbon tape substrate and Au/Pd conductive coating have been excluded from the analysis.

3.2 Effect of grinding and calcination

In what follows, different parameters were tested to determine their effectiveness with regard to SEM sample preparation. The as-synthesized product appeared as macroscopic plates. Mechanical grinding reduced these to micro-agglomerates. Subsequent calcination further aided in densification, slightly reducing the agglomerate size. The calcination temperature of 450 °C was strictly adopted from the established synthesis protocol (Javed et al. 2019), which previously identified this value as the optimal thermal treatment condition.

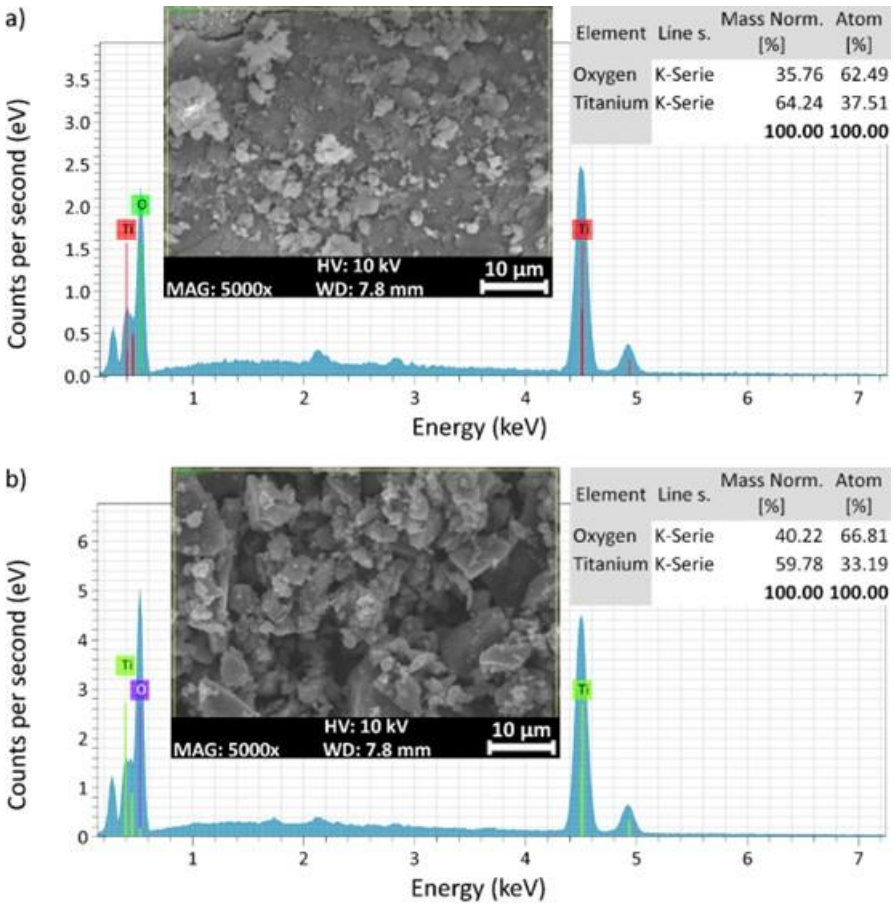


Figure 2. EDS analysis of synthesized TiO_2 QD samples at 5000x magnification (a) before and (b) after calcination.

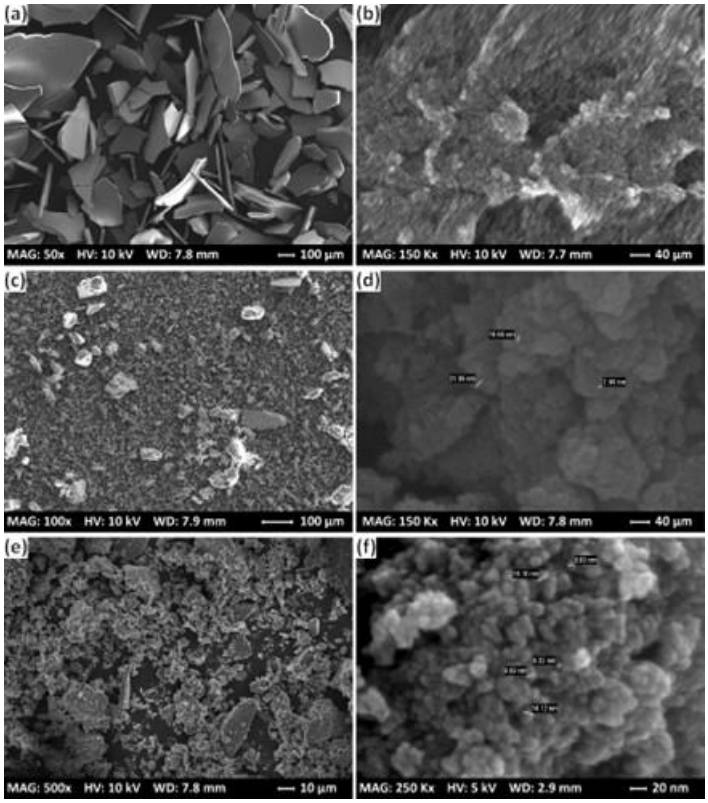


Figure 3. SEM micrographs showing the morphological evolution of TiO_2 QD samples at different processing stages: As-synthesized (unprocessed) product: (a) general view showing macroscopic plate-like structures, and (b) close-up view revealing the granular surface texture; Non-calcined ground powder: (c) general view of micro-agglomerates after mechanical grinding, and (d) close-up view of the particle surface; Calcined ground powder: (e) general view indicating a decrease in agglomerate size, and (f) close-up view of nanoclusters.

As justified in the literature, lower temperatures (< 400 °C) are insufficient for the complete removal of organic residues—a phenomenon perfectly reflected in the non-stoichiometric EDS results of our uncalcined samples. On the other hand, calcination at higher temperatures (> 500 °C) provides excessive thermal energy that promotes severe grain growth, causing the nanocrystals to exceed the quantum confinement regime and transition into bulk-like nanoparticles. By maintaining this literature-optimized temperature, the primary QD size (< 10 nm) remained distinctly visible on the surface, confirming that the thermal treatment at 450 °C successfully removed impurities without inducing excessive grain growth that would compromise the QD effect (Figure 3).

3.3 Solvent dispersion

Dispersion in hexane (Figure 4a-b) resulted in surface artifacts and sticky residues, likely due to the dissolution of the carbon adhesive or interaction with plastic labware (Figure 4c-d).

This finding is consistent with previous reports indicating that non-polar solvents can interfere with polymeric substrates used in microscopy (Drbohlavova et al. 2012). Water caused re-agglomeration during drying due to high surface tension. Ethanol was the most effective solvent. As supported by Wiranwetchayan et al. (2017), alcohols with lower surface tension and moderate evaporation rates facilitate better nanoparticle spreading, minimizing the "coffee-ring" effect and subsequent aggregation during drying.

The superior dispersion and uniform deposition achieved with ethanol can be attributed to the successful suppression of the well-known "coffee-ring" effect. In water-based dispersions, high surface tension and outward capillary flow drive the nanoparticles toward the pinned contact line during evaporation, resulting in dense edge-agglomeration. In contrast, ethanol possesses a significantly lower surface tension and a higher evaporation rate.

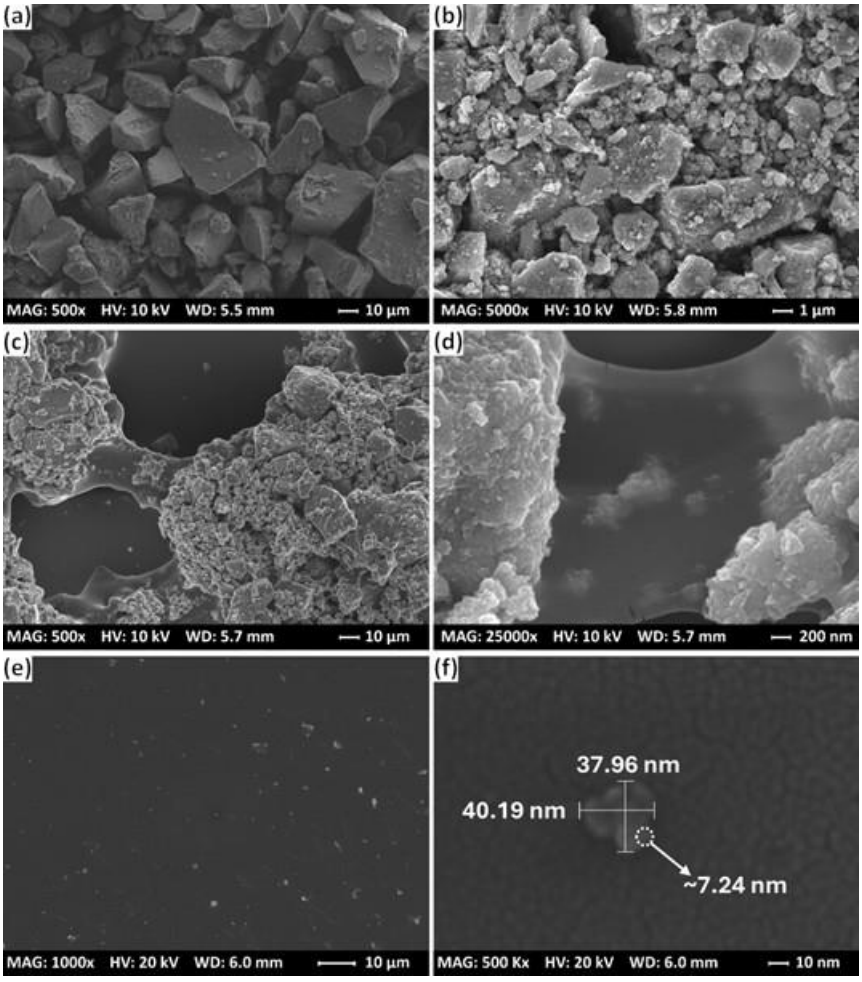


Figure 4. SEM micrographs comparing the effectiveness of different solvents and dispersion techniques on TiO_2 samples: (a) Water dispersion (physical mixing) whereby high surface tension leads to dense re-agglomeration upon drying; (b) Ethanol dispersion (physical mixing) with improved distribution compared to water, but clusters remain large; Hexane dispersion (physical mixing): (c) general view and (d) high-magnification view highlighting the formation of a "sticky" surface artifact and inter-particle bridging due to solvent incompatibility; Optimized Protocol (Ethanol + Ultrasonication): (e) general view showing significant reduction in cluster size, and (f) high-magnification (500,000x) close-up revealing the distinct granular morphology of individual QDs

The rapid evaporation of the alcohol induces local temperature gradients across the drying droplet, which consequently generate surface tension gradients. These gradients drive strong Marangoni convection—recirculating fluid flows within the droplet that actively counteract the outward capillary flow (Mampallil and Eral 2018). This Marangoni-induced mixing effectively redistributes the TiO_2 QDs during the drying phase, preventing their accumulation at the edges and promoting the highly uniform, near-monolayer deposition observed in the morphological analyses.

An important methodological consideration during SEM and AFM sample preparation involves the careful handling of non-polar solvents such as hexane. The 'sticky surface artifacts' and severe inter-particle bridging observed in the hexane trials were attributed to specific solvent-substrate incompatibilities. First, hexane can leach oligomeric residues from standard plastic (e.g., polyethylene) labware during solvent transfer. More importantly, if the hexane dispersion is drop-cast directly onto the double-sided conductive carbon tape commonly used for SEM mounting, the strong non-polar solvent partially dissolves the underlying adhesive matrix. Upon evaporation, these dissolved polymers precipitate back onto the sample surface, effectively masking the individual TiO_2 quantum dots. Therefore, to ensure reproducibility and high-resolution imaging, it is strictly advised to use glass labware for non-polar dispersions and to perform the initial drop-casting onto a chemically inert substrate (e.g., a silicon wafer, glass coverslip, or bare aluminum stub). The sample should only be mounted onto the carbon adhesive tape after complete solvent evaporation.

3.4 Surface Topography and AFM Characterization

The optimized protocol (calcination + ethanol + ultrasonication) yielded the best particle separation. Although the high surface energy of QDs limited complete isolation, SEM images revealed small clusters (25-100 nm) comprising individual grains smaller than 10 nm (Figure 4e-f, 6a).

The morphological findings were further corroborated and quantified using AFM analysis (Figure 5). While SEM provides a lateral perspective, AFM topography offers critical insights into the vertical dimensions and surface roughness of the synthesized QDs. Detailed line profile analysis (Figure 5b) reveals that the vertical heights of the individual crystallites range from 4.2 nm to 7.6 nm. These measurements are highly consistent with the primary grain size observed in SEM, confirming that the nanostructures maintain their quantum-scale dimensions after the 450 °C thermal treatment.

The 3D surface maps of the calcined samples show a distinct granular morphology and indicate that the optimized ethanol-based dispersion protocol yields a more uniform distribution with significantly reduced vertical stacking compared to water-dispersed samples. This suggests that the low surface tension of ethanol not only prevents lateral agglomeration but also facilitates the formation of a near-monolayer distribution of nanoclusters on the substrate. The absence of irregular spikes or blurry regions in the AFM images also confirms the effectiveness of the calcination process in removing organic residues, resulting in a clean and well-defined oxide lattice.

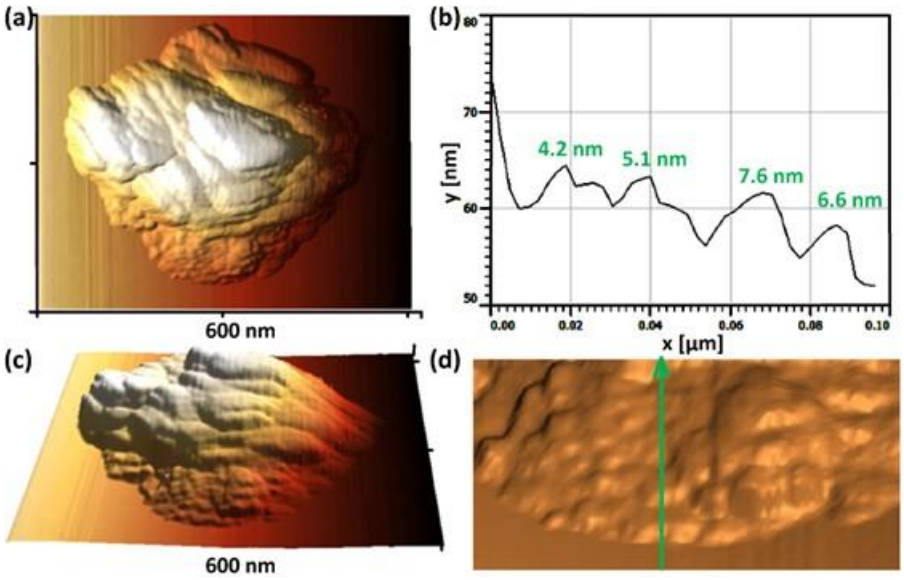


Figure 5. AFM characterization of calcined TiO_2 QDs: (a) 2D topographical view; (b) Height profile analysis showing vertical dimensions of particles; (c) 3D surface reconstruction of the nanoclusters; (d) High-magnification surface detail indicating the cross-section line for height measurement.

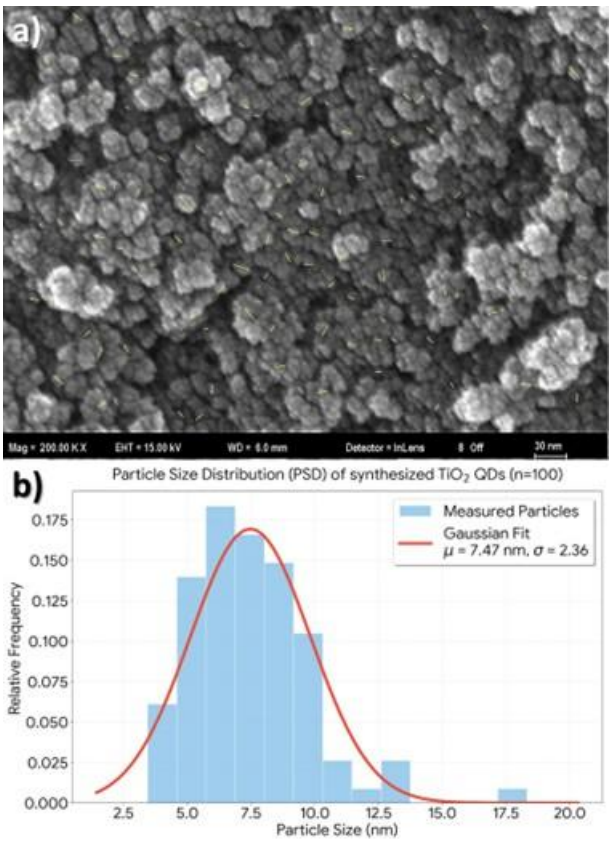


Figure 6. Statistical characterization of the synthesized TiO_2 QDs: (a) SEM image at 200,000x magnification showing the morphology of calcined samples after ultrasonic dispersion in ethanol. Yellow markers indicate the manual measurement sites of 100 individual particles using ImageJ. (b) Particle size distribution histogram derived from SEM data, successfully characterized by a Gaussian fit.

3.5 SEM Morphology and Particle Size Distribution Analysis

High-resolution SEM imaging was employed to examine the lateral morphology and surface arrangement of the TiO_2 QDs. The SEM micrographs (Figure 6a) reveal a dense population of nanostructures covering the substrate. Although the high surface energy of the QDs leads to the formation of some secondary nanoclusters, the primary grains remain clearly discernible, exhibiting a predominantly spherical and uniform morphology with well-defined boundaries. To provide a comprehensive assessment of the dimensions, a rigorous statistical analysis was performed (Figure 6b). Specifically, the quantitative evaluation was conducted using samples that were calcined and subsequently subjected to ultrasonic dispersion within ethanol, as this preparation protocol yielded the most homogeneous particle distribution. Given the inherent challenges posed by residual particle agglomeration, 100 individual particles were manually measured using ImageJ software to ensure high-precision boundary detection. The resulting Particle Size Distribution (PSD) histogram was successfully characterized by a Gaussian fit, revealing a narrow distribution centered at a mean diameter of 7.47 nm with a standard deviation of 2.36 nm. The observed size range 3.45 to 18.33 nm and the predominance of particles below the 10 nm threshold confirm the quantum dot nature of the synthesized product. These findings underscore the effectiveness of the optimized synthesis and post-processing steps in achieving sub 10 nm nanostructures with controlled polydispersity.

4. Conclusions

In this study, anatase TiO_2 QDs were successfully synthesized and characterized. We demonstrated that standard sample preparation methods are insufficient for the microscopic analysis of high-surface-energy nanomaterials. The EDS analysis highlighted the necessity of calcination for achieving stoichiometric purity. Morphological assessment revealed that mechanical grinding alone only reduces macroscopic plates to micro-agglomerates but fails to isolate individual nanostructures. Regarding dispersion media, comparative imaging showed that water promotes dense re-agglomeration upon drying due to its high surface tension. Conversely, nonpolar solvents like hexane were found unsuitable as they introduce sticky surface artifacts and inter-particle bridging. While physical mixing in ethanol offered slight improvement, it was the ultrasonic dispersion of calcined powder in ethanol that was determined to be the optimal preparation method. This protocol allowed for the resolution of individual QDs (< 10 nm) within nanoscale clusters. These findings provide a practical framework for researchers aiming to accurately characterize the morphology of agglomeration-prone nanoparticles.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

This article is an expanded version of the paper entitled "Optimization of Sample Dispersion Protocols for High-Resolution Microscopic Analysis of Sol-Gel Synthesized TiO2 Quantum Dots," which was presented as an oral presentation at the "8th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem)" held in Ankara/Türkiye between 17-19/11/2025, and whose abstract was published in the conference abstract book.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, Data curation, Formal Analysis, Investigation, Methodology, Writing-Original draft preparation, Visualization

Author-2: Conceptualization, Resources, Writing - Review & Editing, Supervision, Visualization.

Declaration of Competing Interest

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

Data Availability Statement

The authors declare that the main data supporting the findings of this work are available within the article.

Acknowledgement

This study was funded by the Scientific Research Projects Fund of Bursa Technical University [Project No: BAP-230D018] and the Scientific and Technological Research Council of Türkiye (TÜBİTAK) [Project No: 224Z014]. The authors would like to thank the Central Research Laboratory (MERLAB) at Bursa Technical University for their technical support. Additionally, the authors acknowledge the financial support provided by the Scientific and Technological Research Council of Türkiye (TÜBİTAK) Directorate of Science Fellowships and Grant Programs (BİDEB) under the 2211-National Graduate Scholarship Program.

5. References

Ali, I., Suhail, M., Alothman, Z.A. and Alwarthan, A., 2018. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO2 nanostructures. *RSC Advances*, 8(53),30125–30147. https://doi.org/10.1039/C8RA06517A

Drbohlavova, J., Machackova, M., Hrdy, R., Salyk, O., Kizek, R. and Hubalek, J., 2012. Self-ordered TiO2 quantum dot array prepared via anodic oxidation. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 1–4. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-123

García de Arquer, F.P., Talapin, D.V., Klimov, V.I., Arakawa, Y., Bayer, M. and Sargent, E.H., 2021. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science*, 373(6555), eaaz8541. https://doi.org/10.1126/science.aaz8541

Gnanasekaran, L., Hemamalini, R. and Ravichandran, K., 2015. Synthesis and characterization of TiO2 quantum dots for photocatalytic application. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 589–594. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.05.002

Guzelian, A.A., Banin, U., Kadavanich, A.V., Peng, X. and Alivisatos, A.P., 1996. Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots. *Applied Physics Letters*, 69(10), 1432–1434. https://doi.org/10.1063/1.117605

Javed, S., Islam, M. and Mujahid, M., 2019. Synthesis and characterization of TiO2 quantum dots by sol gel reflux condensation method. *Ceramics International*, 45(2), 2676–2679. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.163

Kabekkodu, S.N., Dosen, A. and Blanton, T.N., 2024. PDF-5+: a comprehensive Powder Diffraction File™ for materials characterization. *Powder Diffraction*, 39(2), 47–59. https://doi.org/10.1017/S0885715624000150

Koç, M., Albay, C., Altın, İ., Bayrak, R., Gökce, H., Değirmencioğlu, İ. and Sökmen, M., 2017. Use of azomethine-bridged phenolic metallophthalocyanines for sensitization of TiO2. *Desalination and Water Treatment*, 59, 191–201. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0259

Koç Keşir, M., Dilber, G., Sökmen, M. and Durmuş, M., 2020. Assessing photoreductive performance of TiO2 nanocomposites sensitized with zwitterionic and quaternernized Zn-phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*, 1220, 128722. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128722

Mampallil, D. and Eral, H.B., 2018. A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect. *Advances in Colloid and Interface Science*, 252, 38–54. https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.008

McBride, J.R. and Rosenthal, S.J., 2019. Real colloidal quantum dot structures revealed by high resolution analytical electron microscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 151(16), 160903. https://doi.org/10.1063/1.5128366

Murray, C.B., Kagan, C.R. and Bawendi, M.G., 2000. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Research*, 30, 545–610. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545

Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A. and Chavez-Angel, E., 2021. Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. *Gels*, 7(4), 275. https://doi.org/10.3390/gels7040275

Omogo, B., Aldana, J.F. and Heyes, C.D., 2013. Radiative and nonradiative lifetime engineering of quantum dots in multiple solvents by surface atom stoichiometry and ligands. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(5), 2317–2327. https://doi.org/10.1021/jp309368q

Özen, M., Mertens, M., Luyten, J., Snijkers, F., D'Hondt, H. and Cool, P., 2012. Hydrothermal synthesis of carbonate-free submicron-sized barium titanate from an amorphous precursor: Synthesis and characterization. *Ceramics International*, 38(1), 619–625. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.051

Özen, M., Mertens, M., Snijkers, F. and Cool, P., 2016. Hydrothermal synthesis and formation mechanism of tetragonal barium titanate in a highly concentrated alkaline solution. *Ceramics International*, 42(9), 10967–10975. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.234

Özen, M., Mertens, M. and Cool, P., 2024. Exploring Barium-Titanium-Peroxo-Hydroxide as an excellent single-source precursor for crystallographically

diverse barium titanate ceramics – Parametric study. *Ceramics International*, 50(24), 53209–53221. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.171

Pellegrino, F., Pellutiè, L., Sordello, F., Minero, C., Ortel, E., Hodoroaba, V.-D. and Maurino, V., 2017. Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO2 nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 216, 80–87. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.046

Wang, J., Wang, Z., Wang, W., Wang, Y., Hu, X., Liu, J., Gong, X., Miao, W., Ding, L., Li, X. and Tang, J., 2022. Synthesis, modification and application of titanium dioxide nanoparticles: A review. *Nanoscale*, 14(18), 6709–6734. https://doi.org/10.1039/D1NR08349J

Wiranwetchayan, O., Promnopas, S., Thongtem, T., Chaipanich, A. and Thongtem, S., 2017. Effect of alcohol solvents on TiO2 films prepared by sol–gel method. *Surface and Coatings Technology*, 326, 310–315. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.068

Yang, S.S., Ren, B.H., Chen, S.Y., Liu, S.N., Zhang, Y.C. and Sun, Y., 2023. Influence of calcination temperature of TiO2 nanowires via hydrothermal method for photocatalytic degradation. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 18(1), 47–54. https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.181.47

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1895546
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. **26(4)** (2026) 871-877

DNA Binding Mode of Fluorine-Containing Cobalt(II) Phthalocyanine

Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 23.02.2026
Kabul/Accepted: 05.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Flor İçeren Kobalt (II) Ftalosiyaninin DNA Bağlanma Modu

Nazlı FARAJZADEH ÖZTÜRK*

Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar University, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, Ataşehir, Istanbul, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

Recently, phthalocyanines have attracted attention for therapeutic applications due to their notable biological activities, particularly their efficient interactions with DNA. This study presents the synthesis of a novel fluorine-containing phthalonitrile and its cobalt (II) phthalocyanine derivative (**CoPc**). Structural characterization of the newly synthesized compounds was performed using FT-IR, ^{1}H NMR, MALDI-TOF, and UV-vis spectroscopy. The interaction between CoPc and DNA was investigated by UV-vis spectrophotometry at 37°C and 65°C. Increasing DNA concentration decreased absorbance intensity and induced a bathochromic shift, indicating that the phthalocyanine interacted with DNA via non-covalent mechanisms, such as intercalation and electrostatic attraction. The binding mode was further analyzed by determining the thermodynamic parameters ($\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$, and $\Delta G < 0$). The positive values of ΔS and ΔH indicate that the interaction is favorable at higher temperatures. The negative value of ΔG confirms that the DNA-CoPc interaction is spontaneous and thermodynamically favorable. Thus, CoPc is a promising candidate for medical applications.

Keywords: *Phthalocyanine; DNA interaction; Binding mode; Enthalpy; Entropy*

Öz

Son zamanlarda, ftalosiyaninler, kayda değer biyolojik aktiviteleri (özellikle DNA ile etkili etkileşimleri) nedeniyle terapötik uygulamalarda ilgi çekmiştir. Bu çalışma, flor içeren yeni bir ftalonitril ve kobalt (II) ftalosiyanin türevinin (CoPc) sentezini sunmaktadır. Yeni sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, 1H NMR, MALDI-TOF ve UV-vis spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CoPc ve DNA arasındaki etkileşim, 37°C ve 65°C'de UV-vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Artan DNA konsantrasyonu, absorbans yoğunluğunu azaltmış ve batokromik bir kaymaya neden olmuştur; böylece CoPc ftalosiyanininin DNA ile interkalasyon ve elektrostatik çekim gibi kovalent olmayan mekanizmalar yoluyla etkileşime girdiği ispatlanmıştır. Bağlanma modu, termodinamik parametreler ($\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$ ve $\Delta G < 0$) belirlenerek daha ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. ΔS ve ΔH'nün pozitif değerleri, daha yüksek sıcaklıklarda olumlu etkileşimi göstermektedir. Ayrıca, ΔG'nin negatif değeri, DNA-CoPc etkileşiminin kendiliğinden ve termodinamik olarak elverişli olduğunu doğrulamaktadır. Sonuç olarak, CoPc tıbbi uygulamalar için uygun bir aday olarak değerlendirilebilir

Anahtar Kelimeler: *Ftalosiyanin; DNA etkileşimi; Bağlanma modu; Entalpi; Entropi*

1. Introduction

Imine structures, essential components of heterocyclic compounds, are widely used in pharmaceuticals. Among these, phthalocyanines have attracted significant interest in drug technology owing to the unique structural characteristics of their periphery. The phthalocyanine (Pc) ring, with its planar 18π-conjugated system, exhibits remarkable electronic and optical properties (Leznoff and Lever 1989, 1993, 1996). Additionally, this structure serves as a versatile platform for developing materials for advanced technological and scientific applications, as diverse functional groups can be introduced at the ring periphery. Moreover, introducing metal ions into the phthalocyanine ring enhances its catalytic, chemical, and photonic features (Özçeşmeci et al. 2016, Karaoğlu et al. 2021, Albayrak et al. 2023, Öztürk et al. 2015).

Fluorination of organic materials induces significant changes in their chemical, optical, and physical properties, including increased biological inertness, chemical and thermal stability, fluidity, and hydrophobicity (Smart 2001). In addition, fluorine-containing organic compounds exhibit excellent biochemical properties arising from the high polarizability of the C–F bond (Biffinger et al. 2004). The lipophobic and hydrophobic nature of these compounds promotes cellular uptake and membrane permeability, thereby modulating pharmacokinetic properties and enhancing the therapeutic efficacy of fluorinated structures for gene, protein, and siRNA delivery (Welch 1991, Biffinger et al. 2004). Furthermore, introducing fluorine atoms can enhance the biological activity, chemical stability, and solubility of phthalocyanines due to fluorine's high

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nazlı FARAJZADEH ÖZTÜRK e-posta/e-mail: nazli.ozturk@acibadem.edu.tr

electronegativity (Özçeşmeci et al. 2016, Karaoğlu et al. 2021, Albayrak et al. 2023, Öztürk et al. 2015).

Deoxyribonucleic acid (DNA) is a major pharmacological target for many drugs' biochemical activities. Understanding drug-DNA interactions is crucial for the design and discovery of effective drugs (Chaurasia et al. 2019, Irmak-Yazicioglu and Ceylaner 2023, Senturk Kirmizitas et al. 2024). DNA-binding agents are typically grouped into four categories: alkylators, groove binders, intercalators, and DNA-cleavage agents (Li et al. 2005, Li et al. 2007). DNA cleavage typically disrupts covalent sugar-phosphate linkages between nucleotides, thereby breaking the DNA backbone. This process is typically catalyzed by chemical agents, enzymes, or radiation. Inhibition of DNA replication underlies most antimicrobial and anticancer strategies. Interactions between functional molecules and DNA can effectively suppress DNA replication in cancer tissues (Hasanzadeh and Shadjou 2016).

Recently, inorganic complexes have been investigated for medicinal applications to develop effective and selective pharmaceuticals. For instance, cobalt exhibits biologically and chemically relevant properties that can be harnessed to design and synthesize promising therapeutic agents (Heffern et al. 2013). In particular, elucidating their mechanisms can help harness their physicochemical properties for medical development. Although the electrochemical properties of cobalt(II) phthalocyanines have been examined in the literature, only a few studies have reported their biological activities. To partially address this gap, this study presents a new fluorine-containing di-substituted phthalonitrile and its cobalt(II) phthalocyanine derivative. The DNA-binding mode of the newly synthesized cobalt (II) phthalocyanine was examined using ultraviolet-visible spectroscopy. UV-vis spectra of the phthalocyanine derivatives were recorded at varying DNA concentrations. Furthermore, the relevant physicochemical parameters (ΔS, ΔH, and ΔG) were calculated to assess the spontaneity of the interaction.

2. Materials and Methods

2.1 Synthesis and characterization

2.1.1 Synthetic procedure for phthalonitrile derivative (1)

A solution of 4,5-dichlorophthalonitrile (0.500 g, 2.54 mmol) and 3,5-bis(trifluoromethyl)phenol (0.600 g, 2.61 mmol) in dry N, N-dimethylformamide (DMF, 15 mL) was prepared. Potassium carbonate (0.350 g, 2.53 mmol) was added, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 24 hours. The mixture was then treated with an ice/water mixture (50 mL), stirred for 1 hour, and filtered off. The crude product was purified by crystallization from ethanol. Molecular formula: $C_{16}H_5ClF_6N_2O$. Yield: 0.73 g (74%). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d6): δ (ppm) 7.98 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.74 (s, 2H). FT-IR υ (cm^{-1}): 3051 (aromatic C–H), 2240 (nitrile C≡N), 1374 (C–F), 1102 (C–O–C).

2.1.2 Synthetic procedure for macromolecule (CoPc)

The newly synthesized phthalonitrile derivative (0.100 g, 0.256 mmol) and cobalt (II) chloride (0.010 g, 0.077 mmol) were dissolved in DMAE (3 mL). The solution was stirred at reflux for 24 hours under a nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the mixture was treated with ice water for 1 hour. The precipitate was collected by filtration and then dried in an oven. Purification was carried out by column chromatography on silica gel using DCM: THF (5:1) as the eluent. The product was obtained in 0.048 g (46%) yield and exhibited a melting point above 250 °C. FT-IR υ (cm^{-1}): 3039 (aromatic CH), 1363 (C–F), 1097 (C-O-C). UV–vis (DMSO): λ_{max} nm (log ε) 429 (4.53), 683 (5.28). MALDI-TOF MS m/z calcd. 1621.60 $[M]^+$ found 1517.35 $[M - 2CF_3 + 2OH]^+$.

2.2 Biological studies

2.2.1 Binding mode and Thermodynamic feasibility

A Scinco Lab Pro Plus UV/vis spectrophotometer was used to record the UV-vis spectra. The concentration of calf thymus DNA (ct-DNA) was quantified by measuring absorbance at 260 nm (εDNA = 13200 M^{-1} cm^{-1}) (Wolfe et al. 1987). Samples were prepared in phosphate-buffered saline (PBS; pH 7.4) with less than 1% DMSO. Spectroscopic analyses were performed at 37°C (310 K) and 65°C (338 K) to evaluate thermodynamic parameters and determine the spontaneity of the interaction between DNA and CoPc. The binding mode was assessed using Equation (1), and thermodynamic parameters were calculated using Equations (2-4) (Monajjemi et al. 2007, Dezhampanah et al. 2011, Kenney et al. 2016, Afrin et al. 2017).

$$\frac{A_0}{A_0-A} = \frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_{G-H}-\varepsilon_G} + \frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_{G-H}-\varepsilon_G}\frac{1}{K[DNA]} \quad (1)$$

where, A_0 denotes the initial absorbance of CoPc, whereas A represents the absorbance measured in the presence of different DNA concentrations. K is the binding constant for the CoPc-DNA interaction. [DNA] specifies the DNA concentration. ε_G and ε_{H-G} are the absorption coefficients of phthalocyanine and CoPc-DNA, respectively.

$$\Delta G = -RTlnK \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3)$$

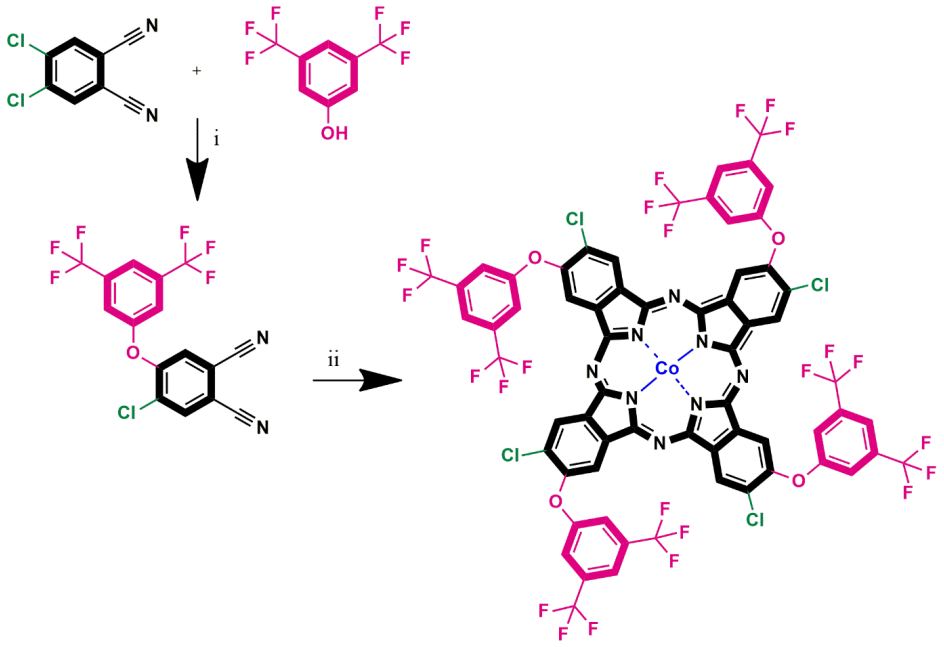
$$\Delta S = -\left(\frac{\Delta G - \Delta H}{T}\right) \quad (4)$$

3. Results and Discussions

3.1 Synthesis and characterization

Scheme 1 outlines the synthetic pathway to 4-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy)-5-chlorophthalonitrile (1) and its cobalt (II) phthalocyanine derivative (CoPc). The phthalonitrile derivative (1) was synthesized via aromatic substitution, replacing the hydroxyl group of 3,5-bis(trifluoromethyl)phenol with a chlorine atom from 4,5-dichlorophthalonitrile. The compound was purified by recrystallization from ethanol, and structurally characterized using ^{1}H NMR and FT-IR spectroscopy. The spectroscopic data were consistent with the predicted structure. In the ^{1}H NMR spectrum, singlets at 7.98 (1H) and 7.87 (1H) were assigned to the phthalonitrile protons, while broad singlets at 7.84 (1H) and 7.74 (2H) corresponded to the 3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy group. The FT-IR spectrum of compound 1 displayed bands at 3051, 2240, 1374, and 1102 cm^{-1}, attributed to C-H (aromatic), C≡N (nitrile), C-F, and C-O-C, respectively (Wolfe et al. 1987, Smart 2001, Chaurasia et al. 2019).

Cyclotetramerization of phthalonitrile **1** in the presence of a metal ion yielded the macromolecule **CoPc**, which was subsequently purified by column chromatography. Characterization was performed using FT-IR, UV-vis, and MALDI-TOF spectroscopy. The data confirmed successful synthesis of the target structure. In the FT-IR spectrum, the absence of the C≡N signal at 2240 cm^{-1} indicated cyclotetramerization of phthalonitrile 1. Additionally, bands at 3039, 1363, and 1097 cm^{-1} were assigned to C-H (aromatic), C-F, and C-O-C, respectively (Wolfe et al. 1987, Smart 2001, Chaurasia et al. 2019). The electronic absorption spectrum of CoPc exhibited two characteristic bands at approximately 429 nm (ultraviolet) and 683 nm (visible) in DMSO. In the MALDI-TOF spectrum of CoPc, the molecular ion peak at 1517.35 m/z was attributed to [M – 2CF$_3$ + 2OH]$^+$. The variation in the molecular ion peak (fragmentation) of the studied compound may stem from the measurement medium, known as matrix effects. Typically, the organic matrix absorbs laser energy, aiding laser desorption/ionization. Once the matrix absorbs energy and undergoes self-ionization, proton transfer or particle fragmentation can occur between the matrix ions and the analyte molecules. Additionally, organic matrices are usually insoluble in water but dissolve in organic solvents such as acetonitrile, ethanol, methanol, acetone, or dimethylsulfoxide. These solvents can form adducts, which decrease ionizability (Fuchs et al. 2008).



Scheme 1. Synthetic route for compounds (**1** and **CoPc**); (i) DMF, potassium carbonate, room temperature, (ii) DMAE, $CoCl_2$, reflux temperature.

3.2 Biological Studies

3.2.1 Spectroscopic analyses

UV–vis spectroscopy is a well-known, cost-effective, and efficient method for examining the interaction modes between DNA molecules and phthalocyanines (Ozluer and Kara 2014). The Pc ring generally displays two prominent π-π* transitions, giving rise to distinct bands in the ultraviolet region (B-band; inner π-orbitals to LUMO) and the visible region (Q-band; HOMO to LUMO) (Leznoff and Lever 1989, 1993, 1996, Bayır 2005). Variables such

as temperature, solvent polarity, and metal ions can affect the electronic absorption spectra of UV–vis-active compounds in the presence of DNA. During DNA-phthalocyanine interactions, π-electrons are frequently delocalized onto the DNA base pairs, resulting in a hypochromic effect that reduces the electronic absorption intensity. Unoccupied π*-orbitals of phthalocyanines may overlap with occupied π-orbitals of DNA bases, narrowing the energy gap and decreasing the π→π* transition energy, which results in a bathochromic shift (Gökce et al. 2016, Moeini Alishah et al. 2018). The UV–vis spectra of CoPc (10 µM) were measured in the presence of different DNA concentrations (5–45 µM) at two temperatures, as illustrated in Figure 1. Increasing DNA concentration reduced Q-band absorbance intensity and induced a progressive bathochromic shift. These spectral changes suggest modifications to the energy levels and electronic distribution of CoPc resulting from the accumulation of π-electrons in the DNA base pairs. Moreover, overlap between the vacant π* orbitals of CoPc and the occupied π orbitals of DNA bases reduced the overall π→π* transition energy, which in turn led to the observed bathochromic shift. The significant shift observed confirms a strong interaction between CoPc and ctDNA, most likely via intercalation (Bağda et al. 2017). The corresponding data are provided in Table 1.

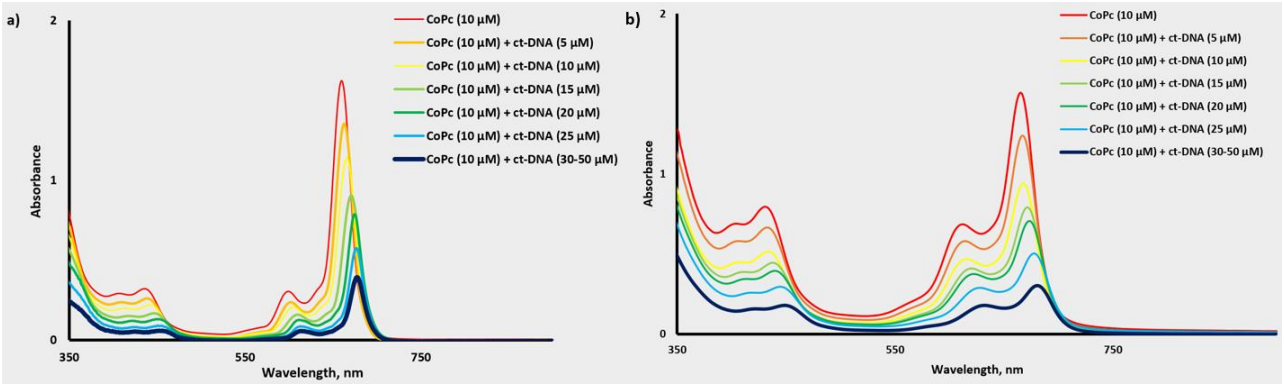


Figure 1. The UV-vis spectra of **CoPc** in the presence of different concentrations of DNA molecule (5-45 µM) at 37°C (a) and 65°C (b).

Table 1. UV-vis data for compound (**CoPc**).

Temperature (K)	Wavelength (nm)	Change in Absorbance (nm)
310	662	15
338	665	16

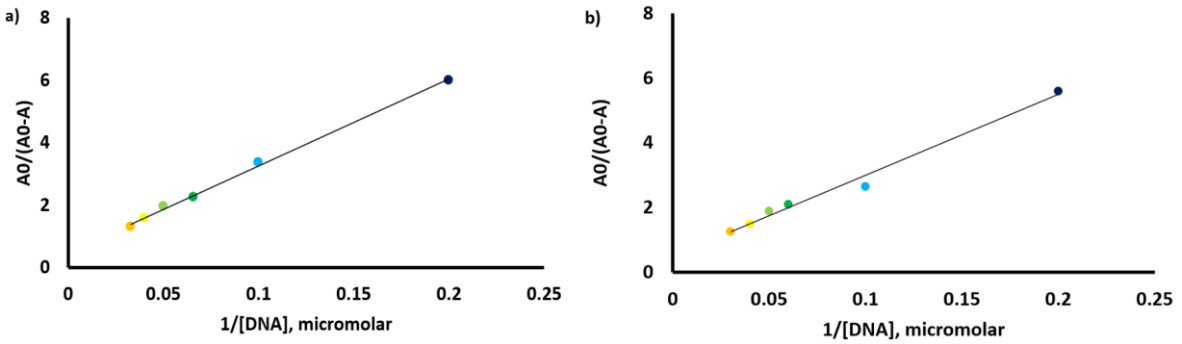


Figure 2. The plots of $A_0/A\text{-}A_0$ versus 1/[DNA] at 37°C (a) and 65°C (b).

Table 2. CT-DNA binding data for compound (**CoPc**).

Temperature (K)	Equation	R^2	K (M^{-1})
310	y = 27.886x + 0.4506	0.9988	16158
338	Y = 24.95x + 0.5006	0.9874	20064

3.2.2 DNA-phthalocyanine binding mode

The intrinsic binding constant (K) is often used as an indicator of the binding mode. K values ranging from 10^3 to 10^6 are characteristic of the intercalation binding mode (Gökce et al. 2016). In this study, the compatibility and interaction mode of CoPc with biological systems were examined using UV-visible spectroscopy. Plots of $A_0/A\text{-}A_0$ versus 1/[DNA] yielded K values of 16158 M^{-1} at 37 °C and 20064 M^{-1} at 65 °C, both within the range indicative of intercalation binding (Figure 2). The results are summarized in Table 2. These findings suggest that CoPc partially intercalates into DNA. Uslan and Sesalan

synthesized three new hexamethyleneimino-ethoxy-substituted metal (Cu, Co, and Zn) phthalocyanines and then prepared their water-soluble derivatives. The quaternary phthalocyanines exhibited acceptable interaction with ct-DNA with binding constant values between 1.08 x 10^5 M^{-1} and 1.2 x 10^5 M^{-1} (Uslan and Sesalan 2012). Bağda et al. synthesized a new sandwich lutetium (III) phthalocyanine bearing 5-(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole groups at peripheral positions and then prepared its water-soluble derivative. The binding constant values for the water-soluble sandwich lutetium(III) phthalocyanine/DNA interaction were calculated to be 6986 M^{-1} at 308.15 K and 37600 M^{-1} at 338.15 K and were assigned to an intercalation mechanism (Bağda et al. 2017).

3.2.3 Thermodynamic parameters

A positive entropy change (ΔS > 0) is typically associated with intercalation binding modes (Kenney et al. 2016). Variations in the number of free water molecules during DNA binding significantly influence overall entropy. Because of their polarity, these molecules may associate with nucleic acids via hydrophobic interactions, thereby inducing conformational changes. Additionally, electrostatic interactions between DNA and water molecules, as well as drug-DNA interactions, can affect nucleic acid stability and yield a net positive enthalpy change (ΔH > 0). A negative Gibbs free energy change (ΔG) indicates the spontaneity of drug-DNA interactions (Chanphai et al. 2020, Alsaif et al. 2020, Gulaboski et al. 2020).

Table 3. Thermodynamic data of DNA-**CoPc** interaction.

T (K)	ΔH, $Jmol^{-1}$	TΔS, $Jmol^{-1}K^{-1}$	ΔG, $Jmol^{-1}$
310	6738	31713	-24975
338		34578	-27840

In this study, thermodynamic parameters were calculated to evaluate the binding mechanism. The results are presented in Table 3. The K value increased at a higher temperature (338 K), which is attributed to an elevated binding rate. An increase in temperature can promote DNA relaxation, thereby facilitating CoPc-DNA interaction and supporting its intercalative binding mode. The negative values of standard Gibbs free energy (ΔG < 0) confirm that the DNA-CoPc interaction is thermodynamically spontaneous. Additionally, the positive values of enthalpy (ΔH > 0) and entropy (ΔS > 0) indicate that the reaction becomes more favorable at higher temperatures. Bağda et al. determined the thermodynamic parameters of a new sandwich lutetium (III) phthalocyanine bearing 5-(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole groups at the peripheral positions. The calculated entropy change was 250 J/mol K, whereas the enthalpy values were determined to be 54359 and 54920 J/mol at 308.15 K (-22679 J/mol) and 338.15 K (-29617 J/mol), respectively, confirming the spontaneity of the lutetium (III) phthalocyanine/DNA interaction (Bağda et al., 2017).

4. Conclusions

A new di-substituted phthalonitrile bearing a chlorine atom and a 3,5-bis(trifluoromethyl)phenoxy group was prepared and used to synthesize octa-substituted cobalt(II) phthalocyanine derivatives. The interaction between cobalt(II) phthalocyanine and DNA was studied using UV-visible spectrophotometry at two temperatures. UV–visible spectra were recorded in the presence of varying concentrations of calf thymus DNA (ct-DNA). Increasing ct-DNA concentration gradually decreased absorbance and induced a bathochromic shift in the electronic absorption band of cobalt(II) phthalocyanine. These findings suggest that cobalt(II) phthalocyanine interacts with DNA via noncovalent mechanisms (specifically intercalation and electrostatic interactions). In addition, thermodynamic analysis supported the stability of the DNA–cobalt(II) phthalocyanine complex, particularly at elevated temperatures.

Declaration of Ethical Standards

The author declares that she complies with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author: Conceptualization, Methodology / Study design, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Writing – original draft, Writing – review and editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition

Declaration of Competing Interest

The author declares that she has no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

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

Data Availability Statement

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

5. References

Afrin, S., Rahman, Y., Sarwar, T., Husain, M.A., Ali, A. and Tabish, M., 2017. Molecular spectroscopic and thermodynamic studies on the interaction of anti-platelet drug ticlopidine with calf thymus DNA. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 186, 66-75. https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.073

Albayrak, S., Farajzadeh, N., Yenilmez, H.Y., Özdemir, S., Gonca, S. and Bayır, Z.A., 2023. Fluorinated Phthalocyanine/Silver Nanoconjugates

forMultifunctional Biological Applications. *Chemistry & Biodiversity*, 20, e202300389. https://doi.org/10.1002/cbdv.202300389

Alsaif, N.A., Al-Mehizia, A.A., Bakheit, A.H., Zargar, S. and Wani, T.A., 2020. A spectroscopic, thermodynamic and molecular docking study of the binding mechanism of dapoxetine with calf thymus DNA. *South African Journal of Chemistry*, 73(1), 44–50. https://doi.org/10.17159/0379-4350/2020/v73a7

Bağda, E., Yabaş, E. and Bağda, E., 2017. Analytical approaches for clarification of DNA-double decker phthalocyanine binding mechanism: As an alternative anticancer chemotherapeutic, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 172, 199–204. https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.01.019

Bayır, Z.A., 2005. Synthesis and characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 65, 235-242. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.08.003

Biffinger, J. C., Kim, H. W. and DiMagno, S. G., 2004. The Polar Hydrophobicity of Fluorinated Compounds. *ChemBioChem*, 5(5), 622−627. https://doi.org/10.1002/cbic.200300910

Chanphai, P., Cloutier, F., Reyes-Moreno, C., Bérubé, G. and Tajmir-Riahi, H.A., 2020. Binding efficacy of aminobenzoic acid derivatives with DNA duplex: drug binding sites and DNA structure and dynamics. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39(6), 2278–2283. https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1740792

Chaurasia, M., Tomar, D. and Chandra, S., 2019. Synthesis, spectral characterization, and DNA binding studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of Schiff base 2-((1H-1,2,4-triazol-3-ylimino)methyl)-5-methoxyphenol. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 431-442. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.027

Dezhampanah, H., Darvishzad, T. and Aghazadeh, M., 2011. Thermodynamic and spectroscopic study on the binding of interaction anionic phthalocyanine with calf thymus DNA. Journal of Spectroscopy, 26, 357–365. https://doi.org/10.3233/SPE-2012-0564

Fuchs, B., Arnold, K., Schiller, J., Fuchs, B., Arnold, K. and Schiller, J., 2008. Mass Spectrometry of Biological Molecules, in: Encycl. Anal. Chem., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.

Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., 1989, 1993, and 1996. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York; NY, USA: VCH, Vol. 1-4.

Gökce, H., Öztürk, N., Ceylan, Ü., Alpaslan, Y.B. and Alpaslan, G., 2016. Thiol–thione tautomeric analysis, spectroscopic (FT-IR, Laser-Raman, NMR and UV–vis) properties and DFT computations of 5-(3-pyridyl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol molecule, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 163, 170–180. https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.03.041

Gulaboski, R., Kokoskarova, P. and Petkovska, S., 2020. Analysis of drug-drug interactions with cyclic voltammetry: an overview of relevant theoretical models and recent experimental achievements. Anal Bioanal Electrochemistry, 12(3), 345–364. https://sid.ir/paper/773398/en

Hasanzadeh, M. and Shadjou, N., 2016. Pharmacogenomic study using bio- and nanobioelectrochemistry: Drug–DNA interaction. *Materials Science and Engineering: C*, 61, 1002-1017. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.020

Heffern, M. C., Yamamoto, N., Holbrook, R.J., Eckermann, A.L. and Meade, T.J., 2013. Cobalt derivatives as promising therapeutic agents. Current Opinion in Chemical Biology, 17(2), 189-196. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2012.11.019

Irmak-Yazicioglu, M.B. and Ceylaner, B., 2023. The Effect of Vincristine on Hypoxic, Apoptotic, and Autophagic Gene Expressions in Gastric Cancer Cells under Hypoxic Conditions. *Middle East Journal of Cancer*, 14(3), 386-398. https://doi.org/10.30476/mejc.2023.94928.1750

Karaoğlu, H.P., Sağlam, Ö., Özdemir, S., Gonca, S. and Koçak, M.B., 2021. Novel symmetrical and unsymmetrical fluorine-containing metallophthalocyanines: synthesis, characterization and investigation of their biological properties. *Dalton Transactions*, 50, 9700-9708. https://doi.org/10.1039/D1DT00991E

Kenney, R.M., Buxton, K.E. and Glazier, S., 2016. Investigating the impacts of DNA binding mode and sequence on thermodynamic quantities and water exchange values for two small molecule drugs. *Biophysical Chemistry*, 216, 9–18. https://doi.org/10.1016/j.bpc.2016.05.002

Li, C., Liu, S.L., Guo, L.H. and Chen, D.P., 2005. A new chemically amplified electrochemical system for DNA detection in solution. *Electrochemistry Communications*, 7, 23–28. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.10.011

Li, H., Mei, W.J., Xu, Z.H., Pang, D.W., Ji, L.N. and Lin, Z.H., 2007. Electrochemistry of a novel monoruthenated porphyrin and its interaction with DNA. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 600, 243–250. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.10.016

Monajjemi, M., Aghaie, H. and Naderi, F., 2007. Thermodynamic study of interaction of TSPP, CoTsPc, and FeTsPc with calf thymus DNA. *Biochemistry Moscow*, 72, 652–657. https://doi.org/10.1134/S0006297907060089

Ozluer, C. and Kara, H.E.S., 2014. In vitro DNA binding studies of anticancer drug idarubicin using spectroscopic techniques. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 138, 36–42. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.05.015

Moeini Alishah, M., Yenilmez, H.Y., Özçeşmeci, İ., Sesalan. B.Ş. and Bayır, Z.A., 2018. Synthesis of quaternized zinc(II) and cobalt(II) phthalocyanines bearing pyridine-2-yl-ethynyl groups and their DNA binding properties. Turk Journal of Chemistry, 42, 572-585. https://doi.org/10.3906/kim-1707-54

Özçeşmeci, İ., Özçeşmeci, M., Gül, A., and Hamuryudan, E., 2016. Synthesis and spectroscopic investigation of boronic esters of metal-free fluorinated and non-fluorinated phthalocyanines. *Synthetic Metals*, 222(Part B),: 344-350. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.11.022

Öztürk, N.F., Özdemir, S., Yalçın, M.S., Bayır, Z.A. and Koçak, M.B., 2025. Biological activities of metallic nanostructures functionalized with hexadeca-substituted copper(II) and cobalt(II) phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 54, 14664-14676. https://doi.org/10.1039/D5DT01232E

Senturk Kirmizitas, T., Tunoğlu, S., Helmijr, J., Topuz, S., Jansen, M. and Gunel, T., 2024. Epigenetic Signatures in Ovarian Cancer to Determine Potential Diagnostic/Prognostic Biomarkers. *Experimed*, 14(3):161-73. https://doi.org/10.26650/experimed.1491074

Smart, B. E., 2001. Fluorine Substituent Effects (on Bioactivity). *Journal of Fluorine Chemistry*, *109*, 3−11. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00375-X

Uslan, C. and Sesalan, B. Ş., 2012. Synthesis of novel DNA-interacting phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 127-135. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.003

Welch, J. T., 1991. Selective Fluorination in Organic and Bioorganic Chemistry, American Chemical Society: Washington, DC.

Wolfe, A., Shimer, G.H. and Meehan, T., 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbons physically intercalate into duplex regions of denatured DNA. *Biochemistry*, 26, 6392–6396. https://doi.org/10.1021/bi00394a013

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1894454
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 878-886

Monte Carlo-based Robustness Study of Quantitative FTIR Metrics for Various Pharmaceutical Active Ingredients

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 21.02.2026
Kabul/Accepted: 04.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Farklı Farmasötik Etken Maddelere Yönelik Kantitatif FTIR Metriklerinin Monte Carlo Tabanlı Sağlamlık Analizi

Zehra ÜSTÜN[1*], Nuray KUTU[2]

[1] *Suleyman Demirel University, Atayalvaç Vocational School of Health Services, Medical Services and Technical Department, Isparta, Turkey*
[2] *Suleyman Demirel University, YETEM Research Center, Isparta, Turkey*

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy is widely used instrumental technique in pharmaceutical analysis. In this study, three pharmaceutical active ingredients representing different clinical and therapeutic classes (diflunisal, diltiazem and hydroxyzine) were investigated using regional spectral descriptors, multivariate analysis and Monte Carlo robustness modeling. Absorbance values of the drugs were calculated over predefined three different spectral regions and descriptors were derived to enhance structural differentiation. Principal Component Analysis (PCA) results showed that the first two components explained more than 92% of the total variance, and that discrimination was particularly observed in the 1210–1220 cm-1 and 1670–1680 cm-1 bands. Monte Carlo simulations were performed using FTIR data as input, and the obtained results revealed that the metrics were highly stable. Coefficient of Variation (CV) values for total AUC remained below 0.03%, centroid variability was below 0.01% and spectral correlation coefficients were found 0.9999. Descriptor components showed variability at analytically acceptable levels (CV < 0.12%). The obtained findings demonstrate that quantitative FTIR band integration combined with simulation-based robustness evaluation provides a rapid and accessible analytical screening approach for pharmaceutical quality assurance. With this method, robustness evaluation of different drugs can be simulated using analytical data, and its applicability to other pharmaceuticals has been demonstrated.

Keywords: *FTIR Spectroscopy; Pharmaceutical active ingredients (APIs); Monte Carlo Robustness Simulation; Quantitative spectral descriptors; Pharmaceutical quality control.*

Öz

Fourier-transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, farmasötik analizlerde yaygın olarak kullanılan bir enstrümantal tekniktir. Bu çalışmada, farklı klinik ve terapötik sınıfları temsil eden üç farmasötik etken madde (diflunisal, diltiazem ve hidroksizin); bölgesel spektral tanımlayıcılar, çok değişkenli analiz ve Monte Carlo sağlamlık modellemesi kullanılarak incelenmiştir. İlaçların absorbans değerleri, önceden tanımlanmış üç farklı spektral bölge üzerinden hesaplanmış ve yapısal ayrımı karakterize etmek amacıyla spektral tanımlayıcılar geliştirilmiştir. Temel Bileşenler Analizi (PCA) sonuçları, ilk iki bileşenin toplam varyansın %92'den fazlasını açıkladığını ve ayrımın özellikle 1210–1220 cm-1 (parmak izi bölgesi) ile 1670–1680 cm-1 (karbonil bölgesi) bantlarında belirginleştiğini göstermiştir. FTIR verileri girdi olarak kullanılarak gerçekleştirilen Monte Carlo simülasyonları (N=1000), elde edilen metriklerin oldukça kararlı olduğunu ortaya koymuştur. Toplam AUC için Varyasyon Katsayısı (CV) değerleri %0,03'ün altında kalmış, merkez (centroid) değişkenliği %0,01'den düşük bulunmuş ve spektral korelasyon katsayıları 0,9999 seviyesinde saptanmıştır. Tanımlayıcı bileşenleri, analitik olarak kabul edilebilir düzeylerde (CV < 0,12%) değişkenlik sergilemiştir. Elde edilen bulgular, simülasyon tabanlı sağlamlık değerlendirmesi ile birleştirilmiş kantitatif FTIR bant entegrasyonunun, farmasötik kalite güvencesi için hızlı ve erişilebilir bir analitik tarama yaklaşımı sunduğunu kanıtlamaktadır. Bu yöntemle, analitik veriler aracılığıyla farklı ilaçların sağlamlık değerlendirmesi simüle edilebilmekte ve yöntemin diğer farmasötiklere uygulanabilirliği gösterilmektedir.

Anahtar Kelimeler: *FTIR Spektroskopisi; Farmasötik Etken Maddeler (API'ler), Monte Carlo Sağlamlık Simülasyonu; Kantitatif Spektral Tanımlayıcılar; Farmasötik Kalite Kontrol.*

1. Introduction

Quality control of pharmaceutical substances requires continuous monitoring. It is a fundamental determinant of patient safety and therapeutic efficacy. Correct identification of the Active Pharmaceutical Ingredient (API) is vital (Popoola et al., 2022). Verifying the purity profile and precise quantification in the formulation are also key. These are Critical Quality Attributes (CQA) that directly impact clinical performance (Maguire & Peng, 2015). There is a growing need for fast, reliable, and low-cost analytical methods. These are necessary during production, distribution, and inspection. Modern pharmaceutical quality control must establish a holistic assurance system. This system integrate analytical

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Zehra ÜSTÜN e-posta/e-mail: zehraustun@sdu.edu.tr

accuracy and supply chain integration (Zou et al., 2018; Ogbuagu et al., 2023; Ermer & Ploss, 2005).

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) is very important analysis technique in pharmaceutical analysis. It is also fast and requires minimal sample preparation (Custers et al., 2015). This technique using with ATR (Attenuated Total Reflectance) allows direct analysis of solid dosage forms. This makes the method practical and accessible for quality control labs (Rohman, 2012). These applications include API identification and raw material control and also used to detect counterfeit products (Iqtadar et al., 2025). However, its role in quantitative quality control is not yet fully established. There is a need for methodological developments in this area.

Spectral band intensities in FTIR based quantitative analysis exhibit variability. This variation depends on variables like sample surface properties and device conditions (Westad, 2021). Environmental factors also play a critical role and also measurement noise and personal errors affect signal and various stability. These factors add both random and systematic errors to the spectral data (Faber & Rajkó, 2007). Small fluctuations in spectral data can cause significant changes in the model output. Therefore, the method must be evaluated for accuracy, precision, and robustness (Herrador & González, 2004). The Monte Carlo approach is useful here. It models error scenarios like measurement noise and baseline variation. It uses repeated simulations. This allows for a statistical evaluation of the method's behavior under different conditions (Zeaiter et al., 2004).

Monte Carlo simulation is a widely adopted mathematical method based on random sampling in multidisciplinary area. It evaluates uncertainty and error propagation in complex systems. Potential error sources in the measurement process are defined by specific probability distributions. These distributions are simulated hundreds or thousands of times. Monte Carlo simulation is widely used in finance, engineering, physics, and health sciences. It serves as a strong alternative to classical analytical error calculations (BIPM/JCGM 101, 2008; Rasul et al., 2017). This is especially true for complex and non-linear systems. In analytical chemistry, this approach enables the determination of measurement uncertainty. It also allows for modeling errors through simulation. Variations like device conditions and environmental changes are inevitable in real experiments (Chen et al., 2018). Matrix effects are also a common factor. Therefore, method robustness must be evaluated under different scenarios. Simulation-based robustness tests examine the effect of these variations on the output. This approach strengthens analytical reliability but it is highly effective and its used area is still limited.

Analyzing drugs from different therapeutic classes and chemical structures provides diversity for methodological robustness in spectral studies. Molecules from non-steroidal anti-inflammatory, cardiovascular, and antihistamine groups contain various functional groups. These include aromatic rings, carboxylic acids, esters, ether bonds, and tertiary amines. These groups produce characteristic and distinct band patterns in the infrared region (Wahbi et al., 2009; Chatpalliwar et al., 2012; Beltagi et al., 2008). This structural diversity leads to differences in both therapeutic effects and spectral behaviors. Therefore, evaluating these diverse molecules together is a strong approach to test method selectivity and specificity. In spectroscopic techniques identifying functional group-based bands is critical measurements. Applying the spectral fingerprint approach systematically is also essential. This ensures reliable results for qualitative identification and situational analysis, such as degradation, impurities or formulation effects (Custers et al., 2015; Anderton, 2003).

The present study focuses on three clinically established active pharmaceutical ingredients representing distinct therapeutic classes. These are a a non-steroid antiinflamatuar (diflunisal), a cardiovascular agent (diltiazem), and an antihistaminic compound (hydroxyzine). All three agents are widely prescribed and may be used in dose-sensitive clinical settings. Under such conditions, accurate identity verification and content reliability are directly linked to patient safety and therapeutic consistency. The present study aims to develop regional spectral descriptors. Molecular separation was tested using Principal Component Analysis (PCA). PCA is a statistical method that simplifies complex datasets by reducing their dimensions. The robustness of the analytical method was simulated through Monte Carlo simulations. A hierarchy of global and ratio metrics was established based on these results. Finally, FTIR was positioned as a quantitative quality control tool supported by simulation.

This study proposes a quantitative FTIR descriptor framework supported by Monte Carlo robustness modeling as a rapid and simulation-validated approach for pharmaceutical quality screening.

2. Materials and Methods

2.1 Materials and FTIR Acquisition

Diflunisal, diltiazem hydrochloride and hydroxyzine dihydrochloride were obtained as pharmaceutical grade reference standards from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO,

USA). All compounds were used as received without further purification. Spectral measurements were performed directly on the solid active pharmaceutical ingredients.

FTIR spectra were recorded using a JASCO FT/IR-4700 Type A spectrometer (JASCO Inc., Japan) equipped with an ATR PRO ONE single-reflection accessory. A monolithic diamond crystal was employed as the ATR element. The instrument was fitted with a TGS (triglycine sulfate) detector operating at ambient temperature. The interferometer configuration was a 45° allowing automatic alignment and stable energy throughput. A constant and uniform contact pressure was maintained during all ATR measurements to ensure reproducible spectral intensities.

Samples were placed directly onto the ATR and analyzed in solid phase without additional preparation. Spectra were collected over the 399–4000 cm-1 range at a resolution of 4 cm-1 with 32 accumulated scans to ensure adequate signal to noise performance. The data interval was 0.964 cm-1.

2.2 Spectral Data Processing and Quantitative Descriptor Extraction

Raw FTIR spectra data were exported in XY format and processed without smoothing. Baseline correction was performed using a linear baseline adjustment across the full spectral range. No artificial peak enhancement or derivative transformation was applied.

All spectral processing and numerical analyses were performed in MATLAB R2025b (MathWorks, Natick, MA, USA). Quantitative descriptors were extracted from predefined spectral domains: 1800–1500 cm-1, 1500–1200 cm-1 and 1200–900 cm-1. Integrated absorbance values (AUC) were calculated using numerical trapezoidal integration according to Equation (1):

$$AUC=\int A(\nu)d\nu \quad (1)$$

where A(ν) represents absorbance at wavenumber ν.

The spectral centroid for each compound was calculated as the weighted mean wavenumber to Equation (2):

$$\nu centroid=\Sigma[\nu_i \cdot A(\nu_i)]/\Sigma[A(\nu_i)] \quad (2)$$

Ratio-based descriptors were defined to capture relative regional contributions in Equation 3 and 4:

$$Ratio1=AUC(1800–1500)/AUC(1500–1200) \quad (3)$$

$$Ratio2=AUC(1500–1200)/AUC(1200–900) \quad (4)$$

These parameters were used for comparative and robustness analyses.

2.3 Multivariate Analysis (PCA)

PCA analysis were applied to evaluate multivariate spectral discrimination among the studied active ingredients. The analysis was performed using the extracted quantitative spectral descriptors as input variables. No additional transformation was applied. Principal components were computed using eigenvalue decomposition of the covariance matrix.

The percentage of variance explained by each principal component was recorded. Loading profiles were examined to identify wavenumber regions contributing to compound discrimination. PCA computations were performed using statistical functions in MATLAB software.

2.4 Monte Carlo Robustness Modeling

Monte Carlo simulation was used to test stability of the the quantitative FTIR descriptors remain under realistic measurement variability. Starting from the original spectrum of each compound, random multiplicative noise was applied to the absorbance values to simulate routine instrumental fluctuations. Two noise levels (σ) were evaluated 0.5% and 1%. Monte Carlo simulations were performed in MATLAB programme.

For each compound and each σ level, 1000 simulated spectra were generated. After perturbation, the same descriptor extraction workflow was repeated for every simulated spectrum. Total integrated absorbance (AUCtotal) was calculated for each iteration and the distribution of values was summarized as mean ± SD. Robustness parameter was expressed as the coefficient of variation in Equation (5):

$$CV(\%)=(SD/Mean)\times 100 \quad (5)$$

A 95% confidence interval was obtained from the empirical distribution using the 2.5th and 97.5th percentiles. In addition to AUC total, descriptor sensitivity was evaluated by comparing CV values across all computed metrics under σ = 1%, allowing identification of the most noise-amplifying parameters.

3. Results and Discussions

3.1. FTIR Spectral Identity and Structural Confirmation of Studied Compounds

The FTIR spectra of diflunisal, diltiazem and hydroxyzine demonstrated clear structural integrity and high analytical signal quality. Maximum absorbance values remained within the optimal linear analytical range (0.1–1.0), indicating precise detector response and suitability for quantitative spectral evaluation. Baseline absorbance

values recorded approx. 4000 cm-1 were low, confirming minimal instrumental noise and high signal to noise performance of the JASCO FT/IR-4700 system.

Characteristic functional group vibrations were observed at the expected wavenumbers for each compound. Diflunisal exhibited diagnostic carboxylic acid and phenolic bands, including the carbonyl shift to 1674 cm-1 attributable to intramolecular hydrogen bonding. Diltiazem displayed well-separated ester and lactam carbonyl absorptions along with characteristic salt related N–H bands in the 2400–2700 cm-1 region, because of its hydrochloride form. Hydroxyzine showed a broad O–H stretching band (3377 cm-1) and protonated amine features, consistent with its dihydrochloride salt form.

The overlay FTIR spectra of all compounds are presented in Figure 1. Each compound exhibits a distinct spectral fingerprint across the 4000–400 cm-1 region. No unexpected bands or structural distortions were observed. The spectral patterns confirm identity specificity at the molecular level.

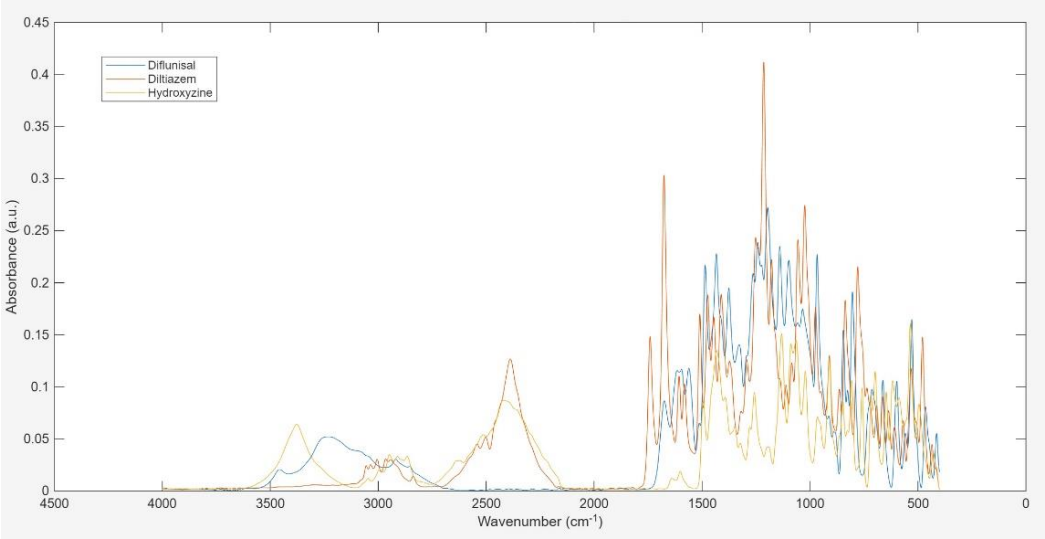


Figure 1. Overlay FTIR spectra of studied pharmaceuticals

The characteristic absorption bands and corresponding functional group assignments are summarized in Table 1. Diagnostic peaks were selected based on structural relevance rather than spectral data. The carbonyl shifts in diflunisal, the dual carbonyl system of diltiazem and the protonated amine bands in hydroxyzine serve as definitive structural markers. The reported band positions align with expected vibrational frequencies for each functional group. These assignments verify molecular and pharmaceutical identity.

As shown in Table 1, diflunisal displayed characteristic hydrogen-bonded O–H stretching and a downshifted carbonyl band around 1674 cm-1, consistent with intramolecular hydrogen bonding within the salicylic acid. Diltiazem exhibited well resolved ester and lactam carbonyl absorptions at approximately 1740 and 1675 cm-1. Also, hydroxyzine presented a broad O–H stretching band near 3377 cm-1 and multiple protonated amine absorptions within the 2400–2700 cm-1 region, because of its dihydrochloride bonding. These chemically interpretable features support structural integrity and pharmaceutical grade identity while establishing the spectral basis for subsequent quantitative descriptor extraction.

Spectral determination remains a fundamental requirement in pharmaceutical analysis, as accurate identification directly supports product authenticity and patient safety. The distinct FTIR data observed for each API demonstrate that vibrational profiling can serve as a rapid and structurally sensitive tool for pharmaceutical quality verification.

3.2. Quantitative Regional Descriptor Analysis

Regional integration of predefined spectral domains revealed clear intensity distribution differences among the investigated compounds (Table 2). Diltiazem exhibited the highest contribution in the 1800–1500 cm-1 region, consistent with its dual carbonyl system, whereas hydroxyzine showed minimal absorbance in this interval. Diflunisal and diltiazem presented comparable contributions in 1500–1200-1 and 1200–900 cm-1 domains, while hydroxyzine demonstrated a relative shift toward the lower wavenumber region.

Ratio based descriptors provided additional structural discrimination. Ratio 1 values were highest for diltiazem and lowest for hydroxyzine, reflecting relative dominance of carbonyl-associated absorbance. In contrast, Ratio 2 stronger contribution in diflunisal and diltiazem compared to hydroxyzine.

Table 1. Characteristic absorption bands, functional group assignments, and corresponding spectral parameters of the compounds

Compound	Wavenumber (cm^{-1})	Tentative Assignment	Structural Interpretation
Diflunisal	3456.78	Phenolic O–H stretching	Free phenolic hydroxyl
	3227.29	Carboxylic acid O–H stretching	Intramolecular H-bonding
	1674.87	C=O stretching (carboxylic acid)	Conjugated carbonyl
	1512.88	Aromatic C=C stretching	Biphenyl skeletal mode
	1485.88	Aromatic C=C stretching	Ring vibration
	1267.77	Aromatic C–F stretching	Fluorinated substituent
	712.57	Aromatic C–H out-of-plane bending	Substituted benzene ring
	528.40	Ring deformation vibration	Difluorophenyl skeleton
Diltiazem	3055.99	Aromatic C–H stretching	Aromatic ring
	2965.02	Asymmetric C–H stretching	Aliphatic chains
	2836.77	Symmetric C–H stretching	Methyl/methylene groups
	2580.21	N^+–H stretching (salt form)	Protonated amine
	2388.41	N^+–H stretching	Hydrochloride salt
	1740.44	Ester C=O stretching	Ester functionality
	1675.84	Lactam (amide) C=O stretching	Benzothiazepine ring
	1509.99	Aromatic C=C stretching	Para-substituted ring
	1214.93	Ester C–O stretching	Ester linkage
	1055.82	C–N stretching	Tertiary amine
	779.10	Aromatic C–H out-of-plane bending	Substituted aromatic
Hydroxyzine	3377.71	O–H stretching	Terminal alcohol
	2993.94	Asymmetric C–H stretching	Piperazine/alkyl chain
	2865.70	Symmetric C–H stretching	Aliphatic groups
	2621.75	N^+–H stretching	Protonated piperazine
	2512.79	N^+–H stretching	Salt form confirmation
	2417.33	N^+–H stretching	Ionic interaction
	1607.59	Aromatic C=C stretching	Benzene ring
	1494.56	CH_2 bending / aromatic skeletal	Piperazine/aromatic overlap
	1432.85	CH_2 bending	Ring deformation
	1088.05	C–O–C stretching	Ether linkage
	1021.12	C–O stretching	Alcohol functionality
	827.31	Aromatic C–H out-of-plane bending	Para-substituted ring

Table 2. Regional integrated absorbance values and derived spectral descriptor ratios for the studied compounds

Compound	AUC total	AUC 1800–1500	AUC 1500–1200	AUC 1200–900	Ratio1 (1800–1500 / 1500–1200)	Ratio2 (1500–1200 / 1200–900)
Diflunisal	170.58	17.30	50.57	47.63	0.3421	1.0615
Diltiazem	184.31	24.74	44.85	42.33	0.5516	1.0595
Hydroxyzine	122.11	2.00	20.40	24.12	0.0981	0.8458

Integrated absorbance values were calculated over predefined spectral regions (1800–1500, 1500–1200, and 1200–900 cm^{-1}). Ratio1 and Ratio2 were computed to capture relative contributions of carbonyl/aromatic versus fingerprint domains.

These quantitative values transform spectral profiles into reproducible analytical parameters suitable for comparative and robustness evaluation.

3.3. Multivariate Spectral Discrimination

Principal Component Analysis (PCA) was applied to evaluate multivariate discrimination among the investigated APIs. The PCA score plot as shown in Figure 2 demonstrates clear separation of diflunisal, diltiazem and hydroxyzine in the PC1–PC2 space. All compounds cluster in distinct regions without overlap, indicating that the selected spectral descriptors capture meaningful structural differences.

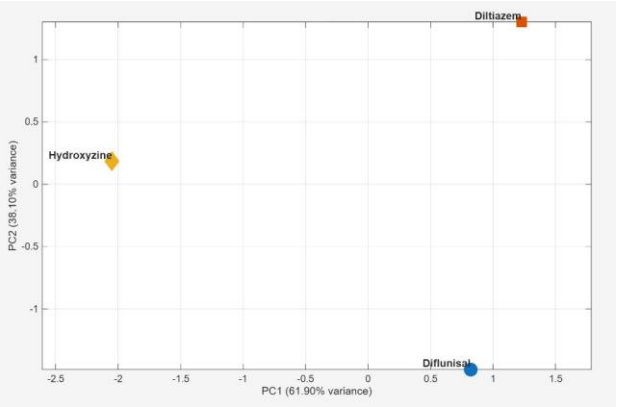


Figure 2. PCA score plot illustrating spectral discrimination of diflunisal, diltiazem and hydroxyzine based on quantitative FTIR descriptors

The first principal component (PC1) accounted for the majority of spectral variance, while the second principal component (PC2) contributed additional discriminatory information, as summarized in Table 3.

Table 3. Percentage of variance explained by principal components

Principal Component	Variance Explained (%)	Cumulative Variance (%)
PC1	80.68	80.68
PC2	11.37	92.05
PC3	7.95	100.00

The PC1 loading profile (Figure 3) highlights dominant contributions in the 1210–1220 cm-1 region, corresponding to fingerprint-associated vibrational modes. This region significantly influences separation along the PC1 axis. The PC2 loading profile (Figure 4) indicates secondary contributions centered around 1670–1680 cm-1, associated with carbonyl and aromatic stretching vibrations.

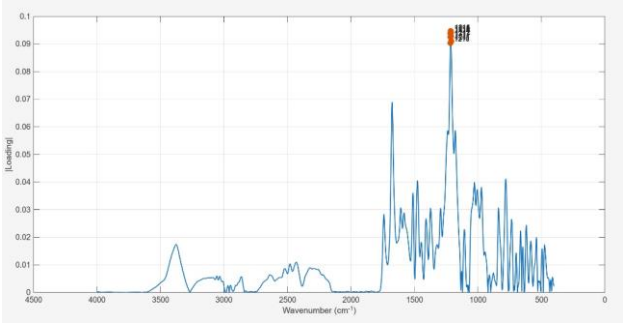


Figure 3. PC1 loading profile highlighting major discriminatory wavenumbers

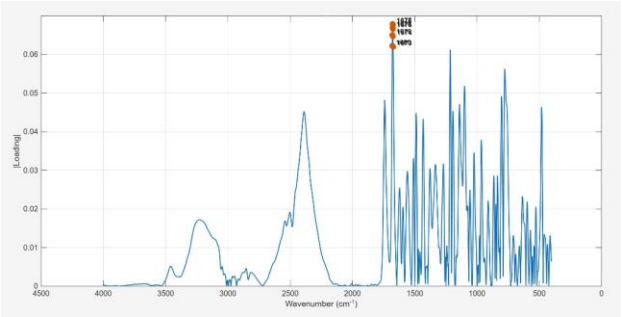


Figure 4. PC2 loading profile indicating contribution of carbonyl/aromatic region

These findings confirm that spectral discrimination is driven by chemically interpretable vibrational domains rather than random variance. The PCA results support the validity of the regional descriptor approach for distinguishing structurally distinct pharmaceutical active ingredients.

3.4. Monte Carlo Robustness of Quantitative FTIR Metrics

Monte Carlo simulations were performed to evaluate the robustness of quantitative FTIR descriptors under simulated measurement uncertainty. The robustness statistics for total integrated absorbance are summarized in Table 4. Under 0.5% and 1% multiplicative noise conditions, the AUC total values remained highly stable, with CV values obtained below 0.03%. The observed increase in variability at 1% noise was proportional and predictable, indicating controlled error propagation rather than structural instability.

Table 4. Monte Carlo robustness statistics

Compound	σ	AUC total (Mean ± SD)	CV (%)	95% CI
Diflunisal	0.5%	170.58 ± 0.0236	0.0138	170.54 – 170.63
Diltiazem	0.5%	184.31 ± 0.0244	0.0132	184.26 – 184.36
Hydroxyzine	0.5%	122.11 ± 0.0146	0.0120	122.08 – 122.14
Diflunisal	1%	170.58 ± 0.0463	0.0271	170.50 – 170.67
Diltiazem	1%	184.31 ± 0.0470	0.0255	184.22 – 184.40
Hydroxyzine	1%	122.11 ± 0.0289	0.0236	122.05 – 122.17

Data represent mean ± standard deviation from 1000 Monte Carlo iterations. CV denotes coefficient of variation. σ indicates multiplicative noise level applied to spectral intensities. CI represents the 95% confidence interval. (N=1000; σ = 0.5% and 1%) Data are presented as mean ± SD; CV% denotes coefficient of variation. σ represents multiplicative noise level applied during simulation.

Table 5. Sensitivity ranking of spectral descriptors based on coefficient of variation under simulated noise

Rank	Descriptor	Mean CV (%)	Relative Stability
1	Ratio1 (1800–1500 / 1500–1200)	0.0995	Most sensitive
2	Ratio2 (1500–1200 / 1200–900)	0.0878	Highly sensitive
3	AUC 1800–1500	0.0779	Moderate sensitivity
4	AUC 1200–900	0.0621	Moderate sensitivity
5	AUC 1500–1200	0.0618	Moderate sensitivity
6	AUC total	0.0254	Highly robust
7	Centroid	0.0097	Very robust
8	Correlation to original spectrum	0.00045	Extremely robust

Sensitivity ranking was based on coefficient of variation (CV%) calculated under σ = 1% multiplicative noise. The elevated CV values observed for ratio-based descriptors are consistent with standard error propagation theory: since each ratio combines two independently noisy regional integrals, their relative uncertainties add in quadrature, resulting in inherently higher variability compared to global metrics such as total AUC or centroid, which integrate across broader spectral domains and therefore benefit from partial noise cancellation.

The narrow confidence intervals further confirm the stability of global spectral integrals across 1000 iterations. No systematic drift or nonlinear amplification was observed in any compound. These findings demonstrate that integrated absorbance metrics maintain high analytical reliability under simulated perturbation.

A broader sensitivity comparison of all evaluated descriptors is presented in Table 5. Ratio-based metrics exhibited the highest relative variability, whereas global descriptors such as total AUC and centroid showed substantially lower CV values. Spectral correlation coefficients were minimally affected by noise, indicating preservation of overall fingerprint structure.

The Monte Carlo simulations revealed a highly controlled error propagation behavior. When the applied multiplicative noise was doubled from 0.5% to 1%, the coefficient of variation values increased proportionally without nonlinear amplification. Global descriptors such as AUC total consistently remained below 0.03% CV, while centroid variability remained below 0.01%. Spectral correlation coefficients were virtually unaffected ($r \approx 0.9999$), confirming preservation of overall fingerprint integrity under simulated perturbation.

Importantly, the sensitivity hierarchy was chemically interpretable. Ratio-based descriptors exhibited the highest relative variability (CV ≈ 0.09–0.10%), whereas global intensity metrics showed superior stability. This predictable robustness pattern demonstrates that the proposed quantitative FTIR framework maintains structural discrimination capability even under realistic analytical noise conditions.

3.5. Pharmaceutical Relevance of Descriptor-Based Robustness

The investigated compounds represent therapeutically important agents from distinct clinical classes, including an NSAID, a cardiovascular drug, and an antihistaminic. All three are widely used in routine practice and may require dose precision under chronic administration conditions. In such settings, reliable identity confirmation and analytical consistency are essential components of pharmaceutical quality assurance.

The selection of three structurally and therapeutically distinct APIs was deliberate rather than arbitrary. Diflunisal presents a conjugated carboxylic acid and phenolic hydroxyl system; diltiazem presents a benzothiazepinone scaffold bearing both ester and lactam carbonyls alongside a protonated tertiary amine; hydroxyzine contains a piperazine ring with terminal ether and alcohol functionalities. This structural diversity was intentionally selected to challenge the discriminatory capacity of the descriptor framework across chemically heterogeneous compounds. The demonstrated separation under PCA and the consistent robustness across all three compounds collectively support the methodological generalizability of the proposed approach without requiring an exhaustive compound library at this proof-of-concept stage.

The proposed framework enables rapid analytical verification supported by quantitative spectral metrics rather than purely visual fingerprint comparison. Regional band integration and ratio-based descriptors provide structured parameters for differentiating chemically distinct active ingredients. When coupled with Monte Carlo robustness assessment, the approach offers insight into the tolerance of these descriptors under simulated analytical variability.

Monte Carlo simulations have been used in recent years in pharmaceutical analysis particularly for the quantitative evaluation of measurement uncertainty and for increasing the reliability of analytical methods. This approach simulates all sources of variation in the analytical process through probabilistic distributions. In analytical design and Quality Control regulations, Monte Carlo simulations provide significant advantages in terms of method validation, evaluation of the effects of critical parameters, and testing the robustness of the method. (Martins & Lourenço, 2024). In light of the increasing global prevalence of falsified and substandard medicines, the proposed work combining regional FTIR descriptors with Monte Carlo-based robustness provides a screening tool for rapid counterfeit detection. This methodology enables the immediate verification of APIs integrity and the identification of illicit formulations, significantly enhancing analytical security and patient safety throughout the pharmaceutical supply chain (Kotadiya, 2025). The use of Monte Carlo simulation in analytical method development processes for pharmaceuticals is quite limited in the literature. For instance, Panda et al. (2020) used this technique solely to demonstrate the statistical impact of variables and did not focus on the safe operating range under uncertainty. Robustness-based Monte Carlo studies, on the other hand, have generally concentrated on different disciplines. Xie and Schenkendorf (2019) applied robust design to manufacturing processes, while Dao et al. (2020) examined the performance stability of materials. These approaches have not been linked to the quality lifecycle of pharmaceutical analytical methods. The originality of the present study lies in its direct application of Monte Carlo simulation to pharmaceutical analysis methods and its conceptualization of robustness as design safety.

Although the present work does not constitute a conventional stability study, the descriptor-based band indexing model may serve as a computational pre-screening tool in early-phase evaluations. Variations in region-specific absorbance could indicate structural perturbations before extensive degradation becomes evident. In this context, the method supports pharmaceutical quality monitoring by combining chemical interpretability with analytical reliability.

Taken together, the results position the FTIR descriptor framework as a practical and accessible screening strategy for pharmaceutical quality verification, particularly in settings where rapid, non-destructive analysis is required. Although the present study employed multiplicative noise as the primary perturbation model, this choice was deliberate. Multiplicative noise represents the dominant source of proportional signal variability in ATR-FTIR measurements, arising from detector response fluctuations and sample to crystal contact inconsistencies. Other potential error sources, such as baseline drift, sample thickness variation, and temperature dependent variables, were acknowledged as relevant but were considered beyond the defined scope of this proof-of-concept framework. Their systematic modeling is proposed as a direction for future investigation.

4. Conclusions

This study presents an original analytical framework combining regional spectral descriptors and Monte Carlo simulations for the verification of pharmaceutical active ingredients. The results obtained from molecules belonging to different therapeutic classes investigated within the scope of the research, such as diflunisal, diltiazem, and hydroxyzine, have proven that the proposed method is not limited to these compounds and can be successfully adapted to other pharmaceutical formulations with a wide chemical diversity.

The original aspect of the study is the use of the Monte Carlo approach, which has quite limited use in the analytical method development processes of pharmaceuticals in the literature, as a robustness parameter. Proposed method, the effect of analytical errors on spectral outputs was pre-simulated, and the operational limits of the method were determined with mathematical precision. This situation provides a strong mechanism for monitoring quality controls in pharmaceutical manufacturing processes by enabling the integration of the method into "Design of Experiments" (DoE) processes.

Consequently, this study, which fills this methodological gap in the literature thanks to the developed method, has the potential to lead the development of "computational pre-screening" models for future researchs.

Declaration of Ethical Standards
The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement
Author 1: Conceptualization, investigation, methodology and software, visualization and writing – original draft.
Author 2: Methodology and software. Data Curation.

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

Data Availability Statement
All data generated or analyzed during this study are included in this published article. Datasets are available on request. The raw data supporting the conclusions of this article will be made available by the authors, without undue reservation.

Acknowledgement
The authors would like to thank the Research and Application Center (YETEM) of Süleyman Demirel University for providing instrumental infrastructure and technical support during the experimental phase of this study. The authors express their sincere appreciation to Prof. Dr. Ebru Çubuk Demiralay and Prof. Dr. Ümit Kara for providing the materials and for their valuable support throughout the course of this work.

5. References

Anderton, C.L., 2003. Vibrational spectroscopy in pharmaceutical analysis. *Pharmaceutical Analysis*, Blackwell Publishing Oxfordshire, 203-239. https://doi.org/10.1002/9780470988510.ch8

Beltagi, A.M., Abdallah, O. and Ghoneim, M.M., 2008. Development of a voltammetric procedure for assay of the antihistamine drug hydroxyzine at a glassy carbon electrode: Quantification and pharmacokinetic studies. *Talanta*, 74, 4, 851-859. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.022

BIPM/JCGM 101, 2008. Evaluation of Measurement Data– Supplement 1 to the Guide to the expression of uncertainty of measurement-Propagation of distributions using a Monte Carlo method. *Joint Committee for Guides in Metrology*, BIPM. https://doi.org/10.59161/JCGM101-2008

Chatpalliwar, V.A., Porwal, P.K. and Upmanyu, N., 2012. Validated gradient stability indicating HPLC method for determining Diltiazem Hydrochloride and related substances in bulk drug and novel tablet formulation. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2, 3, 226-237. https://doi.org/10.1016/j.jpha.2012.01.004

Chen, W., Du, Y., Zhang, F., Zhang, R., Ding, B., Chen, Z. and Xiong, Q., 2018. Sampling error profile analysis (SEPA) for model optimization and model evaluation

in multivariate calibration. *Journal of Chemometrics*, 32, 11, e2933. https://doi.org/10.1002/cem.2933

Custers, D., Cauwenbergh, T., Bothy, J.L., Courselle, P., De Beer, J.O., Apers, S. and Deconinck, E., 2015. ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics: an interesting tool to discriminate and characterize counterfeit medicines. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 112, 181-189. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2015.04.030

Dao, D.V., Adeli, H., Ly, H.-B., Le, L.M., Le, V.M., Le, T.-T. and Pham, B.T., 2020. A sensitivity and robustness analysis of GPR and ANN for high-performance concrete compressive strength prediction using a Monte Carlo simulation. *Sustainability*, 12, 3, 830. https://doi.org/10.3390/su12030830

Ermer, J. and Ploss, H.J., 2005. Validation in pharmaceutical analysis: Part II: central importance of precision to establish acceptance criteria and for verifying and improving the quality of analytical data. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37, 5, 859-870. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2004.09.043

Faber, N.M. and Rajkó, R., 2007. How to avoid over-fitting in multivariate calibration—The conventional validation approach and an alternative. *Analytica Chimica Acta*, 595, 1-2, 98-106. https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.05.030

Herrador, M.Á. and González, A.G., 2004. Evaluation of measurement uncertainty in analytical assays by means of Monte-Carlo simulation. *Talanta*, 64, 2, 415-422. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.011

Iqtadar, R., Ahmed, N., Asghar, S. and Azam, M., 2025. Advances and Applications of FTIR Spectroscopy: Precision, Accuracy, and Validation Challenges. *Journal of Pharma and Biomedics*, 3, 1, 91-103. https://doi.org/10.59762/jpbs374271843120250625

Kotadiya, R., 2025. Enhancing pharmaceutical analysis with analytical quality by design in UHPLC: a review of methodological innovations (2014–2025). *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-21. https://doi.org/10.1080/10408347.2025.2516607

Maguire, J. and Peng, D., 2015. How to identify critical quality attributes and critical process parameters. *FDA/PQRI 2nd Conference*, North Bethesda, MD.

Martins, M.T. and Lourenço, F.R., 2024. Measurement uncertainty for <711> Dissolution tests using Monte Carlo methods–Uncertainties arising from sampling and analytical steps. *Analytica Chimica Acta*, 1330, 343285. https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343285

Ogbuagu, O.O., Mbata, A.O., Balogun, O.D., Oladapo, O., Ojo, O.O. and Muonde, M., 2023. Quality assurance in pharmaceutical manufacturing: bridging the gap between regulations, supply chain, and innovations. *International Journal of Multidisciplinary Research and Growth Evaluation*, 4, 1, 823-831. https://doi.org/10.54660/.2023.4.1.823

Panda, S.S., Bera, V.V.R.K. and Viriyala, R.K., 2020. Application of analytical lifecycle management and Monte-Carlo simulation approach for development of a liquid chromatography method for estimation of nitazoxanide. *Analytical Chemistry Letters*, 9, 6, 789-805. https://doi.org/10.1080/22297928.2019.1706692

Popoola, O.O., Madhur, G., Mehrim, M.M., Omondi, M.O., Owusu-Mensah, P., Mamtani, S.A. and Etukakpan, A.U., 2022. A literature review on the global burden and impact of substandard and falsified medicine. *Annals of Public Health Issues*, 2, 1, 16-31.

Rasul, S.B., Kajal, A.M. and Khan, A.H., 2017. Quantifying uncertainty in analytical measurements. *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, 41, 2, 145-163. https://doi.org/10.3329/jbas.v41i2.35492

Rohman, A., 2012. Application of fourier transform infrared spectroscopy for quality control of pharmaceutical products: A review. *Indonesian Journal of Pharmacy*, 23, 1. https://doi.org/10.14499/indojpharm0v23i1.621

Wahbi, A.A.M., Mabrouk, M.M., Moneeb, M.S. and Kamal, A.H., 2009. Simultaneous determination of the two non-steroidal anti-inflammatory drugs; diflunisal and naproxen in their tablets by chemometric spectrophotometry and HPLC. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 22, 1.

Westad, F., 2021. A retrospective look at cross model validation and its applicability in vibrational spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 255, 119676. https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119676

Xie, X. and Schenkendorf, R., 2019. Robust process design in pharmaceutical manufacturing under batch-to-batch variation. *Processes*, 7, 8, 509. https://doi.org/10.3390/pr7080509

Zeaiter, M., Roger, J.M., Bellon-Maurel, V. and Rutledge, D.N., 2004. Robustness of models developed by multivariate calibration. Part I: The assessment of robustness. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23, 2, 157-170. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00311-6

Zou, W.B., Yin, L.H. and Jin, S.H., 2018. Advances in rapid drug detection technology. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 147, 81-88. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.07.037

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1844616
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 887-896

Green Synthesis of Ag Nanoparticles in *Thymus* Extract and Use in Reduction of Organic Dyes

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 24.12.2025
Kabul/Accepted: 07.05.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Thymus Özütünde Ag Nanoparçacıkların Yeşil Sentezi ve Organik Boyaların İndirgenmesinde Kullanımı

Aylin ÖZ, Melek TERCAN YAVAŞOĞLU*

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

Catalysis is the most effective method for removing pollution in water resources caused by chemically stable aromatic organic dyes widely used in industrial processes. The use of catalysts that can be prepared by low-costing and simple methods using recyclable natural materials or wastes is important for sustainability. In the presented study, *Thymus* (thyme) plant aqueous extract was used directly for the stabilization of Ag^+ ions without the need for adsorption on any inorganic support material, and then Ag^0 nanoparticles were obtained by bioreduction with the natural components contained in the plant extract. The use of *Thymus* extract stabilized Ag^0 nanoparticles, prepared economically and practically by the green method, as catalysts in the reduction of 4-NP dye substrate was investigated. It was observed that the Thymus extract stabilized Ag^0 nanoparticle catalyst, which is a particularly ecologically friendly substitute due to its low metal content, catalyzed the reduction reaction of 4-NP substrate with 98% conversion in 5 minutes. The catalytic efficiency of Thymus extract stabilized Ag^0 nanoparticles on 4-NP, RhB and MB multi-dye mixture was also investigated and it was observed that they successfully catalyzed without any competition/selectivity.

Keywords: *Thymus plant; Green synthesis; Ag nanoparticles; Catalysis;4-Nitrophenol.*

Öz

Endüstriyel proseslerde yaygın kullanılan kimyasal kararlı aromatik organik boyaların su kaynaklarında yarattığı kirliliğin giderilmesinde kataliz en etkili yöntemdir. Geri dönüştürülebilir doğal materyaller ya da atıklar kullanılarak düşük maliyetli ve basit yöntemlerle hazırlanabilen katalizörlerin kullanımı sürdürülebilirlik açısından önem arz etmektedir. Sunulan çalışmada; anorganik bir destek malzemesine adsorpsiyona ihtiyaç duyulmaksızın *Thymus* (kekik) bitkisi sulu özütü doğrudan Ag^+ iyonlarının stabilizasyonunda kullanılmış, ardından yine bitki özütünde bulunan doğal bileşenler sayesinde biyoindirgeme ile Ag^0 nanoparçacıkları elde edilmiştir. Yeşil yöntemle ucuz ve pratik şekilde hazırlanan *Thymus* özütü stabilize Ag^0 nanoparçacıkların 4-NP boya substratının indirgenmesinde katalizör olarak kullanımı incelenmiştir. Düşük metal içeriği ile de oldukça çevreci bir alternatif olan *Thymus* özütü stabilize Ag^0 nanoparçacık katalizörünün 4-NP substratı indirgenme reaksiyonunu 5 dakikada 98% dönüşümle katalizlediği gözlenmiştir. *Thymus* özütü stabilize Ag^0 nanoparçacıkların 4-NP, RhB ve MB çoklu boya karışımındaki katalitik etkinliği de incelenmiş ve yarışma/seçicilik olmaksızın başarılı şekilde katalizlediği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Thymus bitkisi; Yeşil sentez; Ag nanoparçacık; Kataliz; 4-Nitrofenol.*

1. Introduction

Even low concentrations of aromatic dyes, which are extensively used in industries such as textiles, leather, paper, plastics, pharmaceuticals, and packaging, pose a serious threat to aquatic environments by significantly deteriorating water quality (Alouani et al. 2018, Rafatullah et al. 2010, Mokhtar 2017, Singh et al. 2019). These dyes typically consist of complex aromatic structures containing functional groups responsible for coloration (chromophore) and auxochrome groups that enhance water solubility (Chacko and Kalidass 2011, Pan et al. 2017, Salleh et al. 2011). Their complex structure and high chemical stability make the degradation process difficult by simple methods. Various physicochemical and biological techniques, including membrane filtration, ion exchange, ultrafiltration, electrochemical treatment, and photocatalytic degradation, have been widely applied for dye removal. However, these methods often suffer from limitations such as high operational cost, low efficiency, and the generation of secondary pollutants [Alouani et al. 2018, Mokhtar 2017, Belarbi and Hadjel 2015, Veerakumar etal. 2018, Robinson et al. 2001). Adsorption-based approaches using materials such as nanoclays (Mokhtar 2017), alumina nanoparticles (Thabet and Ismaiel 2016), zeolites (Belarbi and Hadjel 2015), and graphene-based composites (Oppong et al. 2018, Bomila et al. 2018) have also been extensively investigated due to their simplicity. Nevertheless, adsorption processes are generally limited by low selectivity and the need for regeneration of the adsorbent. To overcome these limitations, catalytic systems based on metal nanoparticles (NPs) have attracted considerable attention

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Melek TERCAN YAVAŞOĞLU e-posta/e-mail: melektercan@comu.edu.tr

due to their high surface area and excellent catalytic activity. According to this approach, attaching metal NPs to a support material such as metal oxides (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2), carbon-based porous materials (C-nanotube, graphene, C-black), or to a synthetic/natural polymeric support is a general practice (Thabet and Ismaiel 2016, Oppong et al. 2018, Sahiner et al. 2015, Hussain et al. 2023, Arif 2023, Ali et al. 2023). Thus, the difficulties in separating, purifying and recycling the metal catalyst from the reaction media are exceeded and their separation by simple methods such as filtration and extraction becomes possible (Ayala et al. 2004).

In particular, the catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NP) reduction has been widely employed as a model reaction to evaluate catalytic performance. In most reported systems, however, the reduction process requires the presence of strong chemical reducing agents such as $NaBH_4$, while metal NPs act primarily as electron transfer mediators. This approach reduces the sustainability of the process and limits its applicability within the framework of green chemistry although it is effective. The general method for preparing metal NPs is to stabilizing metal ions using support material (oxide, porous carbon material, synthetic and natural polymers) and then reducing the metal ions using a metal hydride such as $NaBH_4$. As an alternative to this method, which requires a variety of support materials, numerous chemical reactions and additional purification processes, it was aimed to use *Thymus* plant aqueous extract in the preparation of Ag NPs by green synthesis method. In recent years, plant-mediated green synthesis of metal NPs has emerged as an environmentally friendly alternative to conventional chemical methods. Plant extracts contain various bioactive compounds such as phenolics, flavonoids, and terpenoids, which can act as both reducing and stabilizing agents during NPs synthesis. However, in most studies, the role of plant extracts is limited to NP preparation, and the catalytic reactions still rely on external reducing agents. Therefore, the development of a fully integrated system in which plant extracts actively participate not only in NP synthesis but also in the catalytic reduction process remains insufficiently explored.

The *Thymus* plant, a member of the *Lamiaceae* family, is rich in bioactive compounds such as thymol, carvacrol, flavonoids, and phenolic acids, which exhibit strong antioxidant and redox properties (Figure 1). Depending on the type of *thyme*, linalool and *p*-cymene terpenes, flavonoids such as caffeic acid, rosmaric acid, hispidulin, apigenin and phenolic acids are antioxidants found in abundance in the thyme plant (Okut 2018, Nikolic et al. 2014, D'Antuono et al. 2000, Azizi et al. 2009, Azizi et al. 2009, Zheng and Wang 2001, Basyigit et al. 2017). These phytochemicals can interact with metal ions through functional groups and create a non-dense network-like structure by forming intermolecular H-bonds in the aqueous media, thereby enabling the formation and stabilization of metal nanoparticles without the need for additional support materials.

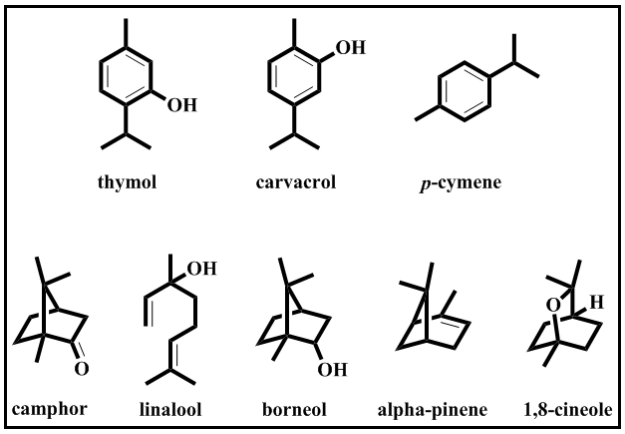


Figure 1. Major monoterpene derivatives and monoterpene phenols in *Thymus* plant.

In this study, Ag^0 NPs were synthesized using aqueous *Thymus* extract via a green approach, without employing any external reducing agent such as $NaBH_4$. The catalytic efficeincy of *Thymus* extract–stabilized Ag^0 NPs in organic dye reduction was studied. Unlike conventional heterogeneous catalytic systems, reduced Ag^0 NPs were added to the reaction medium as a suspension in *Thymus* extract, thus aiming to benefit from the synergistic activity of the extract and NPs together. This approach allows the simultaneous contribution of both Ag^0 NPs and plant-derived biomolecules to the reduction process, thereby exploiting their synergistic effects. The catalytic performance of the biosynthesized Ag^0 NPs system was investigated for the reduction of 4-nitrophenol, demonstrating a simplified, sustainable, and integrated strategy for pollutant removal. In the studies conducted on concerning the preparation of Ag^0 NPs in *Thymus* extract, the parameters affecting NP formation (such as extract concentration, Ag^+ ion source concentration, and temperature) and bioactivity studies were reported. (Alamdari et al. 2025 and Alkherreaz et al. 2026). Also the recent studies on the catalytic reduction of organic dyes using green synthesized Ag NPs obtained from various plant extracts reported in the literature rely on the use of $NaBH_4$ reducing metal hydride to achieve catalytic performance (Raj et al. 2020, Riaz et al. 2020, Selveraj et al. 2025, Sudhokar et al. 2025). So the catalytic process is based on the premise that the metal hydride acts as an electron donor, while the NPs enable the electron

transfer. In the presented study, Ag NPs suspended in *Thymus* extract were used directly in the reaction medium without the need for any reducing agent. Thus, it demonstrates a fundamentally different catalytic pathway in which the phytochemical components of *Thymus* extract contribute to the electron transfer process and catalytic stabilization. Consequently, a practical and sustainable catalyst system has been obtained that eliminates dependence on chemical reducers, is directly applicable, and simplifies the overall catalytic process.

2. Materials and Methods

The *Thymus* leaves were obtained from a herbalist. Then repeatedly cleaned with water to get rid of the dust and contaminants, dried at room temperature and used in extract preparation after grounded. Silver nitrate ($AgNO_3$, 99%, Merck) used as Ag metal source for Ag^0 NPs synthesis. 4-Nitrophenol (4-NP, 99%), rhodamine B (RhB, 99%) and methylene blue (MB, 98%) as aromatic dye sources for catalytic studies were purchased from Sigma Aldrich. Deionized water was used for all experimental solutions and the analytical-grade chemicals were employed without any purification.

FT-IR / ATR spectrometer (Perkin Elmer Spectrum One) and X-Ray diffractometer (PANalytical Empyrean) were used in the characterization of *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs catalyst. JEOL JEM-1400 PLUS transmission electron microscope was used for the morphological characterization of Ag^0 NPs. Catalytic reduction reaction for 4-NP, RhB and MB dye substrates were monitored by UV-Vis spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35).

2.1 Preparation of Thymus aqueous extract

Thymus aqueous extract was prepared by boiling dried plant material (10 g) in distilled water (500 mL) in a conical flask at 70-80 °C and 1000 rpm stirring speed for 1 hour. This was intended to allow the active metabolites in *Thymus* plant to pass into the aqueous solution. The resulting aqueous extract was cooled to room temerature and filtered out and kept in a refrigerator at +4 °C for freshly use in Ag nanoparticles manifacturing (Masooleh et al. 2019, Rolim et al. 2019, Gottimukkala)

2.2 Green synthesis of Ag^0 NPs in Thymus aqueous extract

Ag^0 NPs were synthesized via green and environmentally method using aqueous extract of *Thymus* as both reducing and stabilizing agent. $AgNO_3$ was used as the Ag metal precursor. For NP synthesis, a rection mixture containing 70% (v/v) $AgNO_3$ solution (0.1 M) and 30% (v/v) *Thymus* extract was prepared. The mixture was stirred continuously at 1000 rpm and maintained at 70°C. During the Ag^0 NPs preparation process, a significant part of the Ag^+ ions are oxidized to form Ag_2O, thus reducing the NP yield. To prevent this, the reduction process was carried out in a dark environment.

The progress of the reaction was monitored visually thyough the color change from yellow-orange to dark Brown, indicating the formation of Ag^0 NPs due to the bioreduction of Ag^+ ions. To ensure complete reduction, the reaction was continued for an additional 30-60 minutes after the initial color change. The resulting colloidal solution was then cooled to room temperature. Then filtered off, wash with water several times, centrifugated, dried and kept for characterization studies. Thus the stability of the NPs was attributed to the capping effect of phytochemicals present in the *Thymus* extract (Figure 2). Finally, the NP suspension was stored at +4 °C for further catalytic applications (Masooleh et al. 2019).

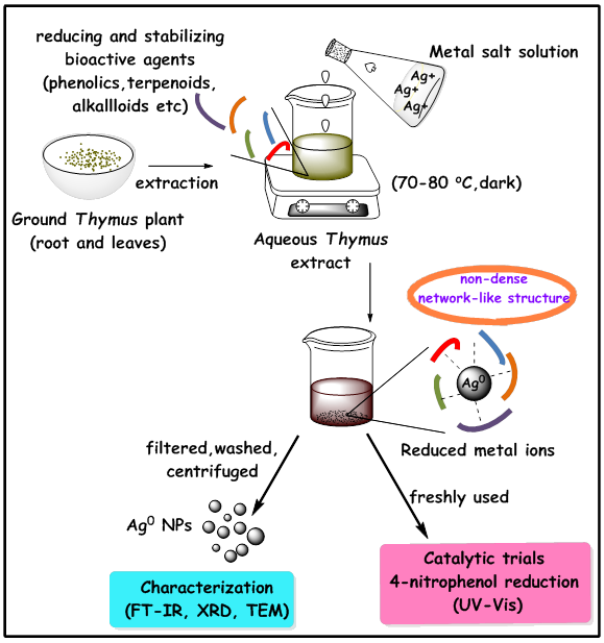


Figure 2. Schematic representation for the *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs preparation.

2.3 Catalytic studies

The catalyst prepared in situ by stabilizing Ag^0 NPs in *Thymus* aqueous extract using green synthesis method, was employed as a catalyst to directly reduce the 4-NP dye substrate without any separation or purification process. For the catalytic reaction, the Ag NP suspension obtained directly from the *Thymus* extract was used without any further purification. A defined volume of the nanoparticle –containing extract was added directly into the UV-Vis cuvette containing the 4-NP solution. In the catalytic experiments carried out for this purpose, 4-NP dye solution ($5x10^{-4}$ M, 3.0 mL) was transferred into the UV cuvette. Following the additon of the varying volumes of catalyst solution, the reaction progress was monitored

by recording the UV-Vis spectra at regular time intervals. The characteristic absorption peak of 4-NP (around 400 nm in alkaline conditions) was observed to decrase over time, indicating its reduction to 4 aminophenol (4-AP). 20 µL of *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs catalyst solution was determined as the optimum catalyst amount for the 4-NP reduction reaction, all experiments were carried out at room temperature, and the measurements were repeated to ensure reproducibility. Then, the performance of *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs catalyst for the reduction of ternary dye mixture containing 4-NP, RhB and MB under the determined optimum reaction conditions was investigated.

3. Results and Discussions

3.1 *Characterization of Thymus extract stabilized Ag^0 NPs catalyst:*

Ag^0 NPs, prepared by stabilizing and then reducing Ag^+ ions in *Thymus* aqueous extract using the green synthesis method, were separated from the plant extract medium by filtration, washed with water, and used in characterization studies after drying in an oven. The structural, morphological, and chemical properties of the synthesized Ag^0 NPs were comprehensively characterized using FT-IR, XRD and TEM analyses.

FT-IR analysis was performed to identify the functional groups present in the *Thymus* extract and to investigate their role in the reduction and stabilization of Ag^0 NPs. Figure 3(a) shows the FT-IR spectra of *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs recorded in the range of 4000-400 cm^{-1}. Characteristic peaks corresponding to hydroxyl (-OH), carbonyl (C=O), and other phytochemical functional groups confirmed the involvement of plant metabolites in the bioreduction and capping processes. When the spectrum is examined, it is thought that the peak at 3241 cm^{-1} belongs to the O-H stretching of the hydroxy groups of thymol and carvacrol phenolics, which are the major components in the *Thymus* extract. Since *Thymus* aqueous extract contains phenolic compounds as major components, a broad O-H stretching peak was observed due to intermolecular H-bonds. The peaks at 2917 cm^{-1} and 2853 cm^{-1} indicate aliphatic C-H stretchings in the structure of the bioactive components. The bands seen between 1900 and 2100 cm^{-1} indicate the C=C conjugation presence. The signal at 1688 cm^{-1} designates to the C=O stretching of the acid carbonyl group present in phenolic acid structures such as caffeic acid and rosmarinic acid found in *Thymus* extract. C=C stretching peaks for the aromatic structures of bioactive compounds were observed at 1591, 1508, 1459 and 1432 cm^{-1}. The peaks at 1166 and 1015 cm^{-1} are belong to C-O single bond stretchings.

XRD analysis was carried out to determine the crystalline structure and phase purity of the synthesized Ag^0 NPs. The four diffraction peaks observed at the angles of 28.26°, 44.46°, 64.53° and 77.45°Θ indicate the (111), (200), (220) and (331) cubic crystal structure (fcc) of Ag^0 (Figure 3(b)). The diffraction pattern exhibited distinct peaks corresponding to the face-centered cubic (fcc) structure of metallic silver, confirming the successful formation of crytalline Ag^0 NPs.

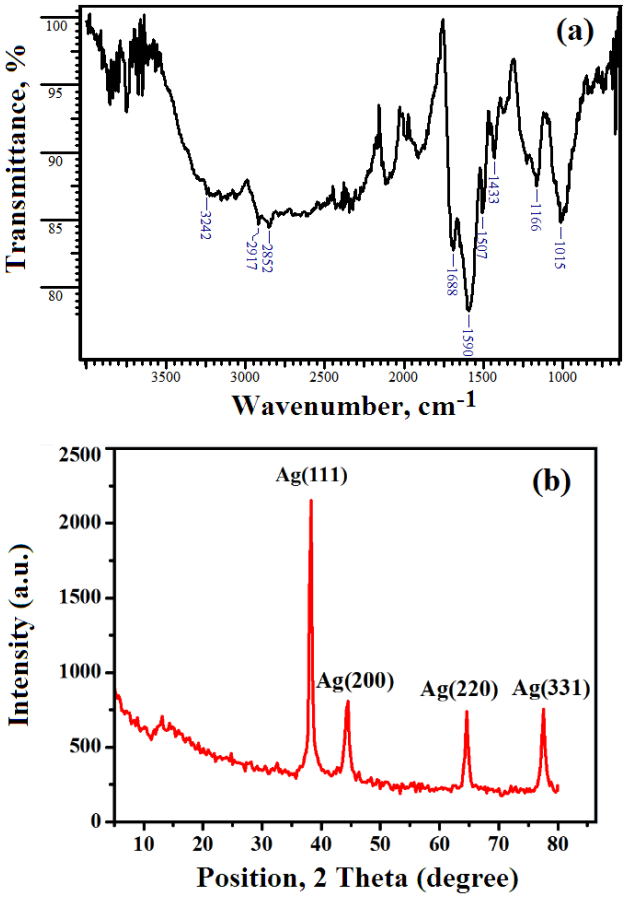


Figure 3. FT-IR spectrum (a) and XRD spectrum (b) of *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs.

TEM analysis was used to examine the morphology, size, and dispersion of the Ag^0 NPs stabilized in *Thymus* aqueous extract. After separated by filtration from the *Thymus* aqueous extract, washed and dried Ag^0 NPs were suspended in ethanol and dropped onto copper grid, and TEM images were recorded. The TEM image shown in Figure 4(a) revealed that the Ag^0 NPs obtained as a result of the green reduction of Ag^+ ions stabilized in the naturally formed network structure cavities by the intermolecular interactions with the metabolites found in the *Thymus* aqueous extract were prevented from aggregating and clumping. In addition, particle size distribution was analyzed by measuring the apprximate diameters of NPs from TEM image using ImageJ program. The obtained data were used to construct a particle size distribition histogram, which indicated a relativity narrow

size distribution and confirmed the size range of the synthesized NPs. According to the histogram given in Figure 4(b), it was observed that the majority of Ag^0 NPs were around 100 nm in size.

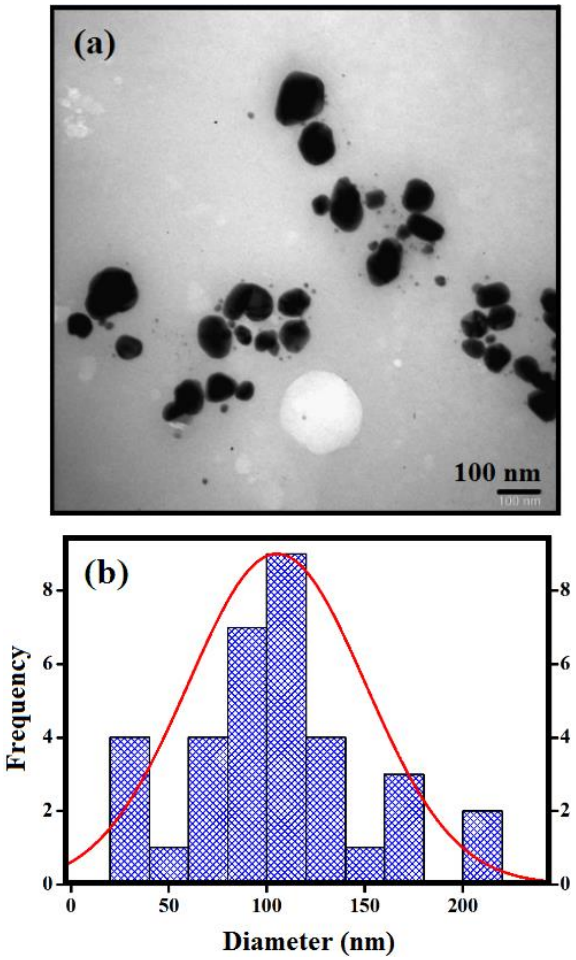


Figure 4. TEM images (a) and particle size distribution histogram (b) for *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs.

3.2 *Catalytic performance of Thymus extract stabilized Ag^0 NPs catalyst*

To examine the catalytic activity of Ag0 NPs catalyst made in situ using the green reduction technique in Thymus aqueous extract in the reduction and degradation of environmentally hazardous aromatic dyes, reaction conditions were optimized using 4-NP dye substrate, a commonly utilized model compound for catalytic research. The reaction was monitored by UV-Vis by tracking the decrease in absorbance at 400nm. To optimize the reaction conditions, the effect of substrate concentration was first examined. UV–Vis measurements were conducted at 4-NP concentrations of 0.125, 0.250, 0.500, and 1.000 mM. Among these, 0.500 mM (5×10^{-4} M) was selected as the optimum concentration, as lower and higher concentrations resulted in conversion values that were not suitable for reliable comparison. Subsequently, the effect of catalyst amount on the reduction reaction was evaluated by adding 10, 15, 20, 25, and 30 µL of the Ag^o NPs catalyst solution into the 4-NP solution. The results indicated that increasing the catalyst volume did not lead to a significant improvement in conversion efficiency. Therefore, 20 µL was selected as the optimum catalyst amount, as it enabled completion of the reaction within a reasonable and monitorable time frame.

Under the optimized conditions (3.0 mL of 5×10^{-4} M 4-NP and 20 µL catalyst), the reduction reaction reached 98% conversion within 5 minutes (Figure 5(a)). The kinetic profile, expressed as $\ln(C/C_0)$ versus time, exhibited a rapid decrease within the first 5 minutes, after which no significant change in concentration was observed, indicating completion of the reaction. ln(C/C0) curve for Thymus extract stabilized Ag0 NPs catalyzed 4-NP substrate reduction reaction is given in Figure 5(b).

Based on the synthesis composition (70% (v/v) 0.1 M $AgNO_3$ and 30% (v/v) Thymus extract), it was calculated that 20 µL of catalyst solution corresponds to approximately 0.15 mg of Ag^o NPs. This result demonstrates that a very low amount of catalyst is sufficient to achieve high catalytic efficiency.

To further evaluate the catalytic performance in more complex systems, reduction experiments were conducted using a ternary dye mixture consisting of 4-NP, RhB, and MB. For each experiment, 1 mL of 5×10^{-4} M dye solution (1.5 µmol total dye) was used, and the reactions were monitored at 400 nm (4-NP), 530 nm (RhB), and 665 nm (MB) (Figure 6(a)). After 10 minutes, conversion values of 98%, 43%, and 81% were obtained for 4-NP, RhB, and MB, respectively. Notably, the high conversion efficiency of 4-NP was preserved even in the presence of other dye molecules, indicating that the catalyst maintains its activity without significant competitive inhibition. The $\ln(C/C_0)$ curve indicating dye concentrations over time, shows that the reduction for the 4-NP dye was almost complete after 5 minutes, with no change in concentration values (Figure 6(b)). While RhB and MB exhibited relatively lower conversion efficiencies, both dyes showed rapid initial reduction within the first 2 minutes, followed by a gradual decrease in concentration over time. These findings demonstrate that *Thymus* extract stabilized Ag^o NPs exhibit high catalytic activity, even at low catalyst loading (0.15 mg), and maintain their performance in multi-component systems, highlighting their potential applicability in the treatment of complex wastewater streams. The enhanced catalytic reduction of organic dyes in the presence of biosynthesized Ag^0 NPs can be attributed to their role as an efficient electron transfer mediator.

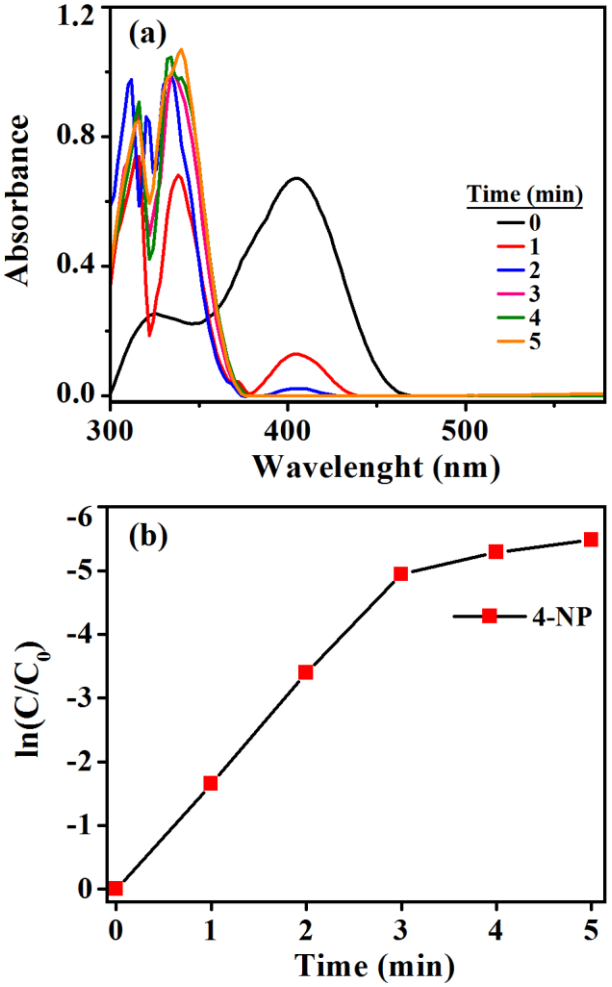


Figure 5. UV-Vis absorption spectra (a) and the ln(C/C$_0$) curve (b) for *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs catalyzed 4-NP substrate reduction reaction.

Phenolic components such as thymol, carvacrol, flavonoids, and phenolic acids, which are present as secondary metabolites in the aqueous extract of *Thymus*, possess electron-donating hydroxyl (–OH) groups. In aqueous reaction media, these functional groups can be oxidized to their corresponding quinone or carbonyl structures, simultaneously reducing Ag^+ ions to metallic Ag^o NPs. Initially, Ag^+ ions are stabilized by electrostatic interactions and weak chelation with oxygen-containing functional groups (–OH, –COOH) of phytochemicals. Then, a redox reaction occurs with the oxidation of phenolic groups and the transfer of electrons by Ag^+ ions, forming clusters of Ag^0 NPs. Furthermore, the phytochemical components of the *Thymus* extract play a crucial role not only in the green synthesis of Ag^0 NPs but also in their stabilization. These biomolecules form a capping layer that prevents aggregation, enhances dispersion, and may facilitate the adsorption of reactant species through surface functional groups. This synergistic effect contributes to the enhanced catalytic performance observed in this study. Thus, *Thymus* extract functions as both a reducing and stabilizing agent, enabling clean Ag^0 NPs synthesis via green method without the need for any metal hydrides.

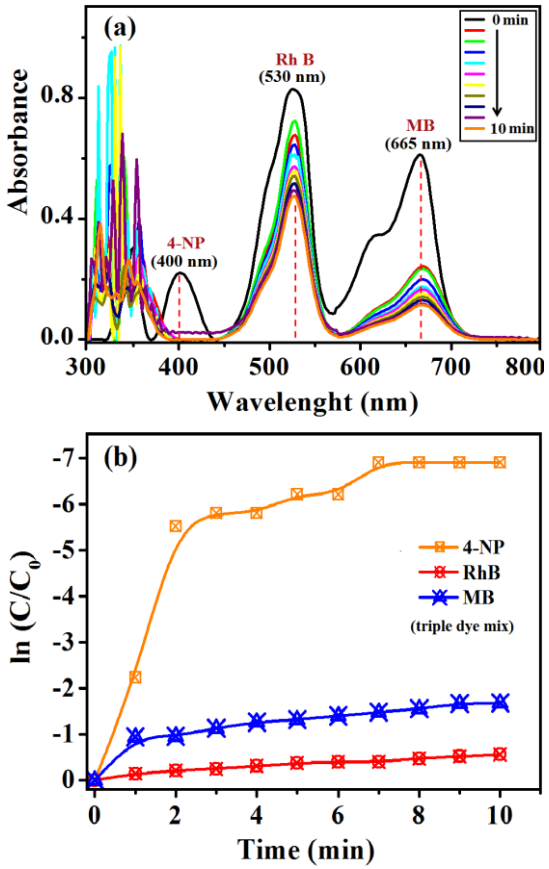


Figure 6. UV-Vis absorption spectra (a) and the ln(C/C$_0$) curves (b) for *Thymus* extract stabilized Ag^0 NPs catalyzed reduction of 4-NP, RhB and MB triple dye substrate mix.

Table 1. Comparison of the recent literature reports for 4-NP reduction catalyzed by Ag NPs obtained by green synthesis

Plant	Dye	Reference
Thymus	MB	Alamdari et al. 2025
Cynometra ramiflora	MO	Selveraj et al. 2025
Boerhaavia diffusa	MO	Sudhakar et al. 2025
Vigna unguiculata L. walp	4-NP	Mulu et al. 2024
Saussurea obvallata	4-NP	Sagar et al. 2024
Alchemilla vulgaris and Helichrysum arenarium	MB and 4-NP	Kahraman 2024
Mentha spicata	4-NP	Juarez et al. 2023
Fucus gardeneri	4-NP	Pricy and Gopinath 2021
Dodonaea viscosa	4-NP	Shah et al. 2021
Terminalia arjuna	MO, MB, 4-NP, CR	Raj et al. 2020
Ginger rhizome	MO	Riaz et al. 2020
Bistorta amplexicaule	4-NP	Shah et al. 2020
Tyhmus	4-NP and 4-NP,RhB,MB triple dye mix	This work

A comparative analysis of the recently synthesized Ag NPs-based catalysts via green methods using various plant extracts and their use in dye substrate reduction is summarized in Table 1. Unlike the majority of reported studies on the dye reduction, where an external reducing agent such as $NaBH_4$ is required, the present study demonstrates that the aqueous *Thymus* extract containing biosynthesized Ag^0 NPs can directly induce the reduction process without the addition of any external chemical reductant. In conventional systems, $NaBH_4$ acts as a strong electron donor, while metal NPs serve as electron relay centers. However, in this work, the reduction process is achieved through a synergistic interaction between the Ag^0 NPs and the phytochemical constituents of the *Thymus* extract. The biomolecules present in the extract, such as phenolic compounds and flavonoids, are known to possess intrinsic redox activity and can act as mild electron donors. It is therefore proposed that these phytochemicals donate electrons either directly to the dye molecules or indirectly via the Ag^0 NPs surface, which facilitates electron transfer and enhances the catalytic performance. However, due to the use of the Ag^0 NPs-containing extract in suspension form, catalyst reusability could not be evaluated in the present system, which may be considered a limitation compared to heterogeneous catalytic systems reported in the literature. Nevertheless, the proposed system offers a simplified and green methodology, highlighting the dual functionality of plant extracts as both reducing and stabilizing agents, while simultaneously enabling catalytic activity in a single-step process.

4. Conclusions

In this study, Ag^o NPs were successfully synthesized in situ via a green and sustainable approach using *Thymus* aqueous extract, which served both as a reducing and stabilizing agent by capping the Ag^+ ions in the H-bond network spaces through its rich phenolic content. The proposed method offers a simple, cost-effective, and environmentally benign alternative to conventional chemical synthesis routes.

The catalytic performance of the synthesized Ag^o NPs was systematically evaluated using the reduction of 4-nitrophenol (4-NP) as a model reaction. Under optimized conditions, a high conversion efficiency of 98% was achieved within 5 minutes using only 0.15 mg of catalyst, demonstrating the remarkable catalytic activity of the material even at low metal loading. Furthermore, the catalyst exhibited effective performance in more complex systems, as confirmed by the reduction of a ternary dye mixture containing 4-NP, RhB, and MB, with conversion values of 98%, 43%, and 81%, respectively. The preservation of high 4-NP conversion in the presence of other dyes indicates that the catalyst maintains its activity without significant competitive inhibition, highlighting its potential selectivity and robustness. Comprehensive characterization analyses confirmed that the synthesized Ag^o NPs possess a crystalline structure, and homogeneous morphology, all of which contribute to their enhanced catalytic performance.

Overall, the findings of this study demonstrate that *Thymus* extract-stabilized Ag^o NPs are extremely effective, inexpensive, and environmentally friendly catalysts with promising potential for use in environmental remediation and wastewater treatment. Metal NPs synthesized using other plant extracts are typically employed in conjunction with reducing agents to enhance reaction rates. However, in this study, the Ag NPs were synthesized directly within the *Thymus* extract and added to the reaction media without the need of $NaBH_4$. This approach eliminates the necessity for additional reducing agents, offering a more eco-friendly alternative, and allowing the reaction to proceed in a more natural manner. Future studies may focus on long-term stability, and extension to other environmentally relevant catalytic systems to further explore their practical applicability.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author 1: Investigation, methodology.

Author 2: Conceptualization, investigation, methodology, supervision and writing-review and editing.

Declaration of Competing Interest

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

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article. Datasets are available on request.

Acknowledgement

This research was supported by the TÜBİTAK 2209-A University Student Research Projects Support Program. (Project Number: 1919B012334826)

5. References

Alamdari S., Khayyat M.A., Tafreshi M.J., Menendez J.L., Ehsani M.H., 2025. Harnessing nature: Green synthesis of silver nanoparticles using *Thymus* extract and their antibacterial efficacy and photocatalytic application. *Surfaces and Interfaces*, 78, 108086-108098. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.108086

Ali F., Ameen M., Younas U., Pervaiz M., Saeed Z., Ashraf A., Hassan F., Manzoor Q., Iqbal S., Iqbal M., 2023. Synthesis, characterization and kinetics of polymeric stabilized nanoparticles for Eosin Y degradation: a review. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 237:4, 365-393. https://doi.org/10.1515/zpch-2022-0159

Alkherraz A., Elsherif K.M., Elbgermi M., Ameesh M., 2026. Eco-friendly synthesis of silver nanoparticles via *Thymus vulgaris*: A study of reaction parameters and biological activity. Jo*urnal of Medicinal and Nanomaterials Chemistry*, 8, 95-107. https://doi.org/10.48309/jmnc.2026.547633.1124

Alouani M. El, Alehyen S., Achouri M. El, Taibi M., 2018. Removal of Cationic Dye – Methylene Blue- from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash-based Geopolymer. *Journal of Materials and Environmental Science*, 9, 32-46. https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.5

Arif M., 2023. Catalytic degradation of azo dyes by bimetallic nanoparticles loaded in smart polymer microgels. *RSC Advances*, 13, 3008-3019. https://doi.org/10.1039/D2RA07932A

Ayala V., Corma A., Iglesias M., Rincon J.A., Sanchez F., 2004. Hybrid Organic-Inorganic Catalysts: A Cooperative Effect Between Support, and Palladium and Nickel Salen Complexes on Catalytic Hydrogenation of Imines. *Journal of Catalysis*, 224, 170–177. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.017

Azizi A., Wagner C., Honermeier B., Friedt W., 2009. Intraspecific Diversity And Relationship Between Subspecies Of Origanum Vulgare Revealed By Comparative AFLP And SAMPL Marker Analysis. *Plant Systematics And Evolution*, 281, 151-160. https://doi.org/10.1007/s00606-009-0197-1

Azizi A., Yan F., Honermeier B., 2009. Herbage Yield, Essential Oil Content And Composition Of Three Oregano (*Origanum vulgare L.*) Populations As Affected By Soil Moisture Regimes And Nitrogen Supply. *Industrial Crops And Products*, 29 :2, 554-561. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.11.001

Başyiğit B., Hayoğlu İ., Atasoy F., 2017. Kekik Esansiyel Yağı Ve Mikroenkapsülasyon Uygulamaları. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 7, 63-70.

Belarbi L.K. and Hadjel M., 2015. Treatment of Dye Textile by the Moleculars Sieves in The Gas Industry. *Oriental Journal of Chemsitry*, 31:3, 1365-1381. http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310314

Bomila R., Venkatesan A., Srinivasan S., 2018. Structural, Luminescence and Photocatalytic Properties of Pure and Octylamine Capped ZnO Nanoparticles. *Optik*, 158, 565–573. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.141

Chacko J.T., Kalidass S., 2011. Enzymatic Degradation Of Azo Dyes-A Review. *International Joumal Of Environmental Sciences*, 1:6, 1250-1260. https://www.researchgate.net/publication/228826736

D'Antuono L.F., Galletti G.C., Bocchini P. 2000. Variability Of Essential Oil Content And Composition Of *Origanum Vulgare L*. Populations From a North Mediterranean Area (Liguria Region, Northern Italy). *Annals Of Botany*, 86 :3, 471-478. https://doi.org/10.1006/anbo.2000.1205

Gottimukkala K.S.V., 2017. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Green Tea Leaves Extract. *Journal of Nanomedicine Biotherapeutic Discovery*, 7:1, 1000151-1000155. https://doi.org/10.4172/2155-983X.1000151

Hussain I., Shahid M., Ali F., Irfan A., Begum R., Farooqi Z.H., 2023. Polymer hydrogels for stabilization of inorganic nanoparticles and their application in catalysis for degradation of toxic chemicals. *Environmental Technology*, 44:11, 1679-1689. https://doi.org/10.1080/09593330.2021.2011429

Juarez O.M., Ordonez C.V., Mendoza C.G., Tapia V.M.R., Martinez M.L.O., 2023. Prolonged colloidal stability of silver nanoparticles through *Mentha spicata* leaf extract as reducing agent, and their catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Chemical Papers,*77, 3821-3833. https://doi.org/10.1007/s11696-023-02744-0

Kahraman H.V., 2024. Synthesis of silver nanoparticles using *Alchemilla vulgaris* and *Helichrysum arenarium* for methylene blue and 4-nitrophenol degradation and antibacterial applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 13479-13490. https://doi.org/10.1007/s13399-024-05314-w

Masooleh A.K., Ahmadikhah A., Saidi A., 2019. Green synthesis of stable silver nanoparticles by the main reduction component of green tea (*Camellia sinensis L.*). *IET Nanobiotechnolog,*13:2, 183-188. https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2018.5141

Mokhtar M., 2017. Application of Synthetic Layered Sodium Silicate Magadiite Nanosheets for Environmental Remediation of Methylene Blue Dye in Water. *Materials,*10:7, 760-773. https://doi.org/10.3390/ma10070760

Mulu M., Terefa M., Guadie A., Basavaiah K., 2024. Biosynthesis, characterization and study of the application of silver nanoparticle for 4-nitrophenol reduction, and antimicrobial activities. *Biotechnology Reports*, 42, 00838. https://doi.org/10.1016/j.btre.2024.e00838

Nikolić M., Glamočlija J., Ferreira I.C.F.R., Calhelha R.C., Fernandes A., Marković T., Marković D., Giweli A., Soković M., 2014. Chemical Composition, Antimicrobial, Antioxidant And Antitumor Activity Of

Thymus serpyllum L., *Thymus Algeriensis* Boiss. And Reut And *Thymus Vulgaris L*. Essential Oils. *Industrial Crops And Producst*, 52, 183-190. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.006

Okut N., 2018. *Thymus Fedtschenkoi* (Ronniger) Uçucu Yağdaki Kimyasal Varyasyon. *YuzuncuYıl University Journal of Agricultural Science*, 28:3, 325-330. https://doi.org/10.29133/yyutbd.458247

Oppong S.O.B., Anku W.W., Opoku F., Shukla S.K., Govender P.P., 2018. Photodegradation of Eosin Yellow Dye in Water under Simulated Solar Light Irradiation Using La–Doped ZnO Nanostructure Decorated on Graphene Oxide as an Advanced Photocatalyst. *ChemistrySelect*, 3:4, 1180-1188. https://doi.org/10.1002/slct.201702470

Pan Y., Wang Y., Zhou A., Wang A., Wu Z., Lv L., Li X., Zhang K., Zhu T., 2017. Removal Of Azo Dye İn An Up-Flow Membrane- Less Bioelectrochemical System İntegrated With Bio-Contact Oxidation Reacter. *Chemical Engineering Journal*, 326, 454-461. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.146

Princy K.F. and Gopinath A., 2021. Green synthesis of silver nanoparticles using polar seaweed *Fucus gardeneri* and its catalytic efficacy in the reduction of nitrophenol. *Polar Science,*30, 100692. https://doi.org/10.1016/j.polar.2021.100692

Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., 2010. Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70–80. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047

Raj S., Singh H., Trivedi R., Soni V., 2020. Biogenic synthesis of Ag NPs employing *Terminalia arjuna* leaf extract and its efficacy towards catalytic degradation of organic dyes. *Scientific Reports*, 10:9616. https://doi.org/10.1038/s41598-020-66851-8

Riaz M., Ismail M., Ahmad B., Zahid N., Jabbour G., Khan M.S., Mutreja V., Sareen S., Rafiq A., Faheem M., Shah M.M., Khan M.I., Bukhari S.A.I., Park J., 2020. Characterizations and analysis of the antioxidant, antimicrobial, and dye reduction ability of green synthesized silver nanoparticles. *Green Processing and Synthesis*, 9, 693-705. https://doi.org/10.1515/gps-2020-0064

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8

Rolim W.R., Pelegrino M.T., Lima B.A., Ferraz L.S., Costa F.N., Bernardes J.S., Rodigues T., Brocchi M., Seabra A.B., 2019. Green tea extract mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles: Characterization, cytotoxicity evaluation and antibacterial activity. *Applied Surface Science*, 463, 66–74. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.203

Sagar V., Ramadevi D., Basavaiah K., Botsa S.M, 2024. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous leaf extract of *Saussurea obvallata* for efficient catalytic reduction of nitrophenol, antioxidant, and antibacterial activity. *Water Science and Engineerin*g, 17:3,274-282. https://doi.org/10.1016/j.wse.2023.09.004

Sahiner N., Sagbas S., Aktas N., 2015. Very Fast Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, Methylene Blue and Eosin Y. in Natural Waters Using Green Chemistry: p(Tannic acid)–Cu Ionic Liquid Composites. *RSC Advances*, 5, 18183–18195. https://doi.org/10.1039/C5RA00126A

Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A.W.A., Idris A., 2011. Cationic And Anionic Dye Adsorption By Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review. *Desalination*, 280, 1-13. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019

Selveraj R., Shetty S.A:, Murugesan G., Varadavenkatesan T., Vinayagam R., 2025. Sustainable synthesis of silver nanoparticles using *Cynometra ramiflora* leaf extract for methyl orange degradation. *Discover Applied Sciences*, 7:658. https://doi.org/10.1007/s42452-025-07276-8

Shah L., Ali H.S.H.M., Bello B.A., Khan S.A., Anwar Y., Khan M.S.J., Alghamdi K., Khan S.B.,2020. Catalytic performance of the biosynthesized Ag Nps from *Bistorta amplexicaule*: antifungal, bactericidal, and reduction of carcinogenic 4-nitrophenol. *Green Processing and Synthesis,*9, 259-267. (4) https://doi.org/10.1515/gps-2020-0027

Shah Z., Gul T., Khan S.A., Shaheen K., Anwar Y., Suo H., Ismail M., Alghamdi K.M., Salman S.M., 2021. Synthesis of high surface area Ag NPs from *Dodonaea viscosa* plant for theremoval of pathogenic microbes and persistent organic pollutants. *Materials Science and Enineering,*263, 114770. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114770

Singh J., Kumari P., Basu S., 2019. Degradation of Toxic Industrial Dyes Using SnO_2/g-C_3N_4 Nanocomposites: Role of Mass Ratio on Photocatalytic Activity. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry,*371, 136–143. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.014

Sudhakar C., Selvam K., Selvankumar T., Algethai J.S., Albakri G.S., Yadav K.K., 2025. Catalytic degradation of methyl orange and biomedical efficacy of sustainable silver nanoparticles from *Boerhaavia diffusa* leaf extract. *Journal of Molecular Structure*, 1344, 142973-142983. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142973

Thabet M.S. and Ismaiel A.M., 2016. Sol-Gel γ-Al_2O_3 Nanoparticles Assessment of the Removal of Eosin Yellow Using: Adsorption, Kinetic and Thermodynamic Parameters. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 6, 70-90. http://dx.doi.org/10.4236/jeas.2016.63007

Veerakumar P., Muthuselvam I.P., Thanasekaran P., Lin K.C., 2018. Low-Cost Palladium Decorated on m-aminophenol-formaldehyde-Derived Porous Carbon Spheres for the Enhanced Catalytic Reduction of Organic Dyes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5, 354–363. https://doi.org/10.1039/C7QI00553A

Yilmaz E., Tut Y., Turkoglu O., Soylak M., 2018. Synthesis and Characterization of Pd Nanoparticle Modified Magnetic Sm_2O_3–ZrO_2 as Effective Multifunctional Catalyst for Reduction of 2-Nitrophenol and Degradation of Organic Dyes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15, 1721–1731. https://doi.org/10.1007/s13738-018-1369-0

Zheng W., Wang S.Y., 2001. Antioxidant Activity And Phenolic Compounds In Selected Herbs. *Agricultural And Food Chemistry*, 49:11, 5165-5170. https://doi.org/10.1021/jf010697n

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1964187
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 897-907

Standing Waves of the NLS Equation on Locally Finite Weighted Graphs: A Linking Geometry Approach

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 04.06.2026
Kabul/Accepted: 16.07.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Lokal Sonlu Ağırlıklı Graflar Üzerinde Doğrusal Olmayan Schrödinger Denkleminin Durağan Dalga Çözümleri: Linking Geometrisi Yaklaşımı

Setenay AKDUMAN*

İzmir Democracy University, Department of Mathematics, İzmir, Turkey

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

We investigate wave solutions of the nonlinear Schrödinger equation $(H-\lambda)u = f(x,u)$ on a locally finite weighted graph, where H is the associated Schrödinger operator. The central hypothesis is a tail summability condition $1/V \in \ell^1_m(\mathcal{V})$ on the effective potential V, which, together with canonical compactifiability of the graph, yields a compact Sobolev-type embedding $E \hookrightarrow \ell^p{}_m(\mathcal{V})$ for the full range $1 \le p < \infty$ and forces the spectrum of H to be purely discrete. This framework does not require the global lower bound $\inf_{x\in\mathcal{V}} m(x) > 0$ and is strictly incomparable with the measure-theoretic potential conditions in the existing literature, thereby covering a genuinely broader class of weighted graphs. Under the Ambrosetti–Rabinowitz super linearity condition on f, we establish the Palais–Smale condition for the associated energy functional for every $\lambda \in \mathbb{R}$ and verify the linking geometry through a spectral decomposition of the energy space. An application of the Linking theorem then yields at least one nontrivial solution for every value of the spectral parameter. When the nonlinearity is additionally odd, the Symmetric Mountain Pass Theorem produces infinitely many pairs of solutions.

Keywords: Nonlinear Schrödinger equation; Locally finite weighted graphs; Standing waves; Linking theorem; Palais-Smale condition; Variational methods.
AMS Subject Classifications (2020): 35Q55, 35A15, 47J30, 39A12, 39A70, 58E05, 78A40

Öz

Bu çalışmada, lokal sonlu ağırlıklı bir graf üzerinde tanımlanan doğrusal olmayan Schrödinger denkleminin $(H-\lambda)u = f(x,u)$ durağan dalga çözümlerini inceliyoruz. Burada H ilgili Schrödinger operatörünü göstermektedir. Çalışmanın temel varsayımı, etkin potansiyel V için $1/V \in \ell^1_m(\mathcal{V})$ biçimindeki kuyruk toplanabilirlik koşuludur. Bu koşul, grafın kanonik kompaktlanabilirliği ile birlikte, $1 \le p < \infty$ aralığındaki tüm p değerleri için $E \hookrightarrow \ell^p{}_m(\mathcal{V})$ şeklinde kompakt bir Sobolev tipi gömülme sağlamakta ve H operatörünün spektrumunun tamamen diskrit olmasına yol açmaktadır. Bu çerçeve, $\inf_{x\in\mathcal{V}} m(x) > 0$ biçimindeki global bir alt sınır koşulunu gerektirmemekte olup, mevcut literatürde kullanılan ölçü-teorik potansiyel koşullarıyla kesin olarak karşılaştırılamaz niteliktedir. Bu sayede gerçekten daha geniş bir ağırlıklı graf sınıfını kapsamaktadır. Doğrusal olmayan f fonksiyonu için Ambrosetti–Rabinowitz süper lineerlik koşulu altında, ilişkili enerji fonksiyonelinin her $\lambda \in \mathbb{R}$ değeri için Palais–Smale koşulunu sağladığını gösteriyor ve enerji uzayının spektral ayrışımı aracılığıyla Linking geometrisini doğruluyoruz. Daha sonra Linking teoremi uygulanarak, spektral parametrenin her değeri için en az bir adet aşikar olmayan çözümün varlığı elde edilmektedir. Doğrusal olmayan f fonksiyonu tek fonksiyon olduğunda ise Simetrik Mountain Pass teoremi sonsuz sayıda çözüm çifti üretmektedir.

Anahtar Kelimeler: Doğrusal olmayan Schrödinger denklemi; Lokal sonlu ağırlıklı graflar; Durağan dalgalar; Linking teoremi; Palais-Smale koşulu; Varyasyonel yöntemler.
AMS Konu Sınıflandırması (2020): 35Q55, 35A15, 47J30, 39A12, 39A70, 58E05, 78A40

1. Introduction

The nonlinear Schrödinger (NLS) equation on weighted graphs models wave propagation in a variety of physical systems, including nonlinear optical waveguide arrays, Bose–Einstein condensates in optical lattices, and energy localisation in biomolecular chains; see, for example, (Ablowitz et al., 2003; Lederer et al., 2008; Pelinovsky et al., 2005) and the references therein. In its standing wave reduction, the equation takes the form

$$(H-\lambda)u(x) = \kappa\, f\big(x,u(x)\big), \qquad x \in \mathcal{V}. \tag{1}$$

Here $\kappa = \pm 1$ and $\mathcal{V}$ is the vertex set of a locally finite weighted graph, $H = L + I$ is the associated Schrödinger operator, $\lambda \in R$ is a spectral parameter, and f is a

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Setenay AKDUMAN e-posta/e-mail: setenay.akduman@idu.edu.tr

nonlinearity. The natural variational framework for equation (1) leads to the energy functional

$$J_\lambda(u) = \frac{1}{2}Q(u) - \frac{\lambda}{2} \| u \|^2_{\ell^2_m} - \kappa \sum_{x\in\mathcal{V}} m(x) F(x, u(x)),$$

whose critical points are precisely the solutions of (1). The central analytic difficulty is to establish sufficient compactness properties of the energy space E to carry out the minimax arguments of critical point theory. This is a non-trivial task on a general weighted graph, where neither a Poincaré inequality nor a coercive potential growth condition is assumed a priori.

Background and motivation

Variational methods for NLS-type equations on discrete structures have been developed since the foundational work of Rabinowitz on minimax methods in critical point theory (Rabinowitz, 1986), which provides the abstract framework underlying both the Mountain Pass Theorem and the Linking Theorem. The application of these tools to NLS equations requires compact Sobolev-type embeddings of the energy space into weighted sequence spaces, and the precise mechanism by which compactness is achieved depends sensitively on the growth behaviour of the potential and the geometric properties of the underlying graph.

On the one-dimensional lattice $\mathcal{V} = \mathbb{Z}$, Zhang and Pankov (Zhang and Pankov, 2010) proved the existence of standing wave solutions for every $\lambda \in \mathbb{R}$ via the Linking Theorem, under a coercive potential condition ($V(n) \to +\infty$ as $|n| \to \infty$) combined with the boundedness of the graph Laplacian on $\ell^2(\mathbb{Z})$. The coercive growth of the potential provides the compact embedding of the energy space into $\ell^2(\mathbb{Z})$ directly, and is the key analytic ingredient in their Palais–Smale argument.

On locally finite graphs, Grigor'yan, Lin, and Yang (Grigor'yan et al., 2017) established the existence of positive solutions via the Mountain Pass Theorem under the global lower bound $\inf_{x\in\mathcal{V}} m(x) > 0$ and a summability condition on the inverse potential. The lower bound implies that every subset of finite m-measure is finite, which in turn gives a continuous embedding $\ell^1_m(\mathcal{V}) \hookrightarrow \ell^\infty(\mathcal{V})$; together with a compact embedding of the energy space into $\ell^1_m(\mathcal{V})$, this yields compact embeddings $E \hookrightarrow \ell^q(\mathcal{V})$ for all $1 \le q \le \infty$.

More recently, Akduman, Hofmann, and Karakılıç (Akduman et al., 2025) extended the variational theory to locally finite graphs by replacing the coercive condition with the measure-theoretic potential condition

$$\sup_{\substack{\mathcal{K}\Subset\mathcal{V} \\ m(\mathcal{K})<\infty}} \inf_{x\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} V(x) = +\infty, \tag{2}$$

and used the generalised Nehari manifold approach (Szulkin and Weth, 2010) to produce ground state solutions. Condition (2) requires the potential to grow to infinity outside every canonically compactifiable subset of finite m-measure; it is strictly weaker than pointwise coercivity, and it yields compact embeddings $E \hookrightarrow \ell^p_m(\mathcal{V})$ for $p \ge 2$.

Present contributions

The present paper works under a genuinely different set of hypotheses, which we now describe. We consider a locally finite weighted graph $\Gamma = (\mathcal{V}, b, c)$ subject to two structural conditions:

(A1) *Canonical compactifiability: This provides* the required continuous embedding $E \hookrightarrow \ell^\infty(\mathcal{V})$.

(A2) *Tail summability:* $1/V \in \ell^1_m(\mathcal{V})$, equivalently, $\inf_{\substack{\mathcal{K}\subset\mathcal{V} \\ m(\mathcal{K})<\infty}} \sum_{x\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} \frac{m(x)^2}{m(x)+c(x)} < \infty.$

Crucially, we do *not* require $\inf_{x\in\mathcal{V}} m(x) > 0$. As a consequence, infinite subsets of $\mathcal{V}$ with finite m-measure are permitted, which accommodates vertices with infinitesimally small weights and a substantially broader class of weighted graphs than those covered by (Grigor'yan et al., 2017).

The condition (A2) is strictly incomparable with condition (2) of (Akduman et al., 2025): there exist weighted graphs satisfying (A2) for which (2) fails, and conversely (see Examples 10–11 in Section 3). The compactness mechanism developed here is therefore genuinely different from those of both (Zhang and Pankov, 2010) and (Akduman et al., 2025).

A key advantage of the tail summability condition (A2) is that it is particularly well suited to variational methods based on Palais–Smale compactness and linking or mountain-pass geometry, where compact embeddings into finite-exponent spaces suffice. Indeed, condition (A2) yields compact embeddings $E \hookrightarrow \ell^p_m(\mathcal{V})$ for the *full* range $1 \le p < \infty$, including the low-exponent regime $1 \le p < 2$ that is not covered by (2) in (Akduman et al., 2025). This stronger family of embeddings provides additional flexibility in the linking geometry and is also expected to be useful in the study of multiplicity results and bifurcation phenomena on weighted graphs.

Our main results are as follows.

i. *Strict incomparability* (Section 3). The tail summability condition (A2) and the measure-theoretic potential condition (2) of (Akduman et al., 2025) are strictly

incomparable: neither implies the other in general (Examples 10–11).

ii. *Compact Sobolev embedding and discrete spectrum* (Sections 3–4). Under (A1) and (A2), the embedding $E \hookrightarrow \ell^p_m(\mathcal{V})$ is compact for every $1 \le p < \infty$ (Lemma 12), and the Schrödinger operator H has compact resolvent and purely discrete spectrum (Proposition 16).

iii. *Palais–Smale condition* (Section 6). The energy functional J_λ satisfies the Palais–Smale condition for every $\lambda \in \mathbb{R}$ (Theorem 18). The proof adapts the Ambrosetti–Rabinowitz condition to replace the coercive splitting argument of (Zhang and Pankov, 2010), which is unavailable in our setting.

iv. *Existence and multiplicity for $\kappa = 1$* (Section 8). For every $\lambda \in \mathbb{R}$, equation (1) has at least one nontrivial solution $u \in E$. When $f(x,\cdot)$ is additionally odd, the equation has infinitely many pairs of nontrivial solutions $\pm u_m \in E$ (Theorem 27).

Organisation of the paper

Section 2 introduces the functional framework, the weighted graph Laplacian, the quadratic form and energy space, and the assumptions on the nonlinearity and the graph. Section 3 establishes the compact Sobolev embedding and compares our framework with those of (Grigor'yan et al., 2017) and (Akduman et al., 2025). Section 4 proves that H has purely discrete spectrum. Section 5 establishes the C^1-regularity of the energy functional. Section 6 proves the Palais–Smale condition. Section 7 develops the spectral decomposition and linking geometry. Section 8 contains the main existence and multiplicity theorem for the self-focusing case $\kappa = 1$. Section 9 collects remarks on related open problems.

2. Functional Setting and Assumptions

2.1 Weighted graphs

Let $\mathcal{V}$ be an infinite countable set and $m: \mathcal{V} \to (0,\infty)$ a measure with full support. A *weighted graph* $\Gamma = (\mathcal{V}, b, c)$ over $(\mathcal{V}, m)$ consists of a killing weight $c: \mathcal{V} \to [0,\infty)$ and an edge weight $b: \mathcal{V} \times \mathcal{V} \to [0,\infty)$ satisfying

$$b(x,x) = 0, \qquad b(x,y) = b(y,x) \qquad \text{for all } x, y \in \mathcal{V},$$

and the local finiteness condition

$$\sum_{y \sim x} b(x,y) < \infty \qquad \text{for all } x \in \mathcal{V},$$

where we write $y \sim x$ to indicate that x and y are adjacent, i.e., $b(x,y) > 0$. This framework is standard; we refer the reader to (Keller et al., 2021), (Georgakopoulos et al., 2015) and (Akduman et al., 2025) for a systematic treatment.

2.2 Function spaces

For $1 \le p < \infty$, the weighted Lebesgue space $\ell^p_m(\mathcal{V})$ is defined by

$$\ell^p_m(\mathcal{V}) := \left\{ u: \mathcal{V} \to \mathbb{R} \;\middle|\; \| u \|^p_{\ell^p_m} := \sum_{x \in \mathcal{V}} m(x) |u(x)|^p < \infty \right\},$$

and $\ell^\infty(\mathcal{V})$ comprises all bounded functions on $\mathcal{V}$, normed by $\| u \|_\infty := \sup_{x \in \mathcal{V}} |u(x)|$. The space $\ell^2_m(\mathcal{V})$ is a Hilbert space with

$$(u,v)_{\ell^2_m} := \sum_{x \in \mathcal{V}} m(x)\, u(x)\, v(x).$$

The weighted graph Laplacian takes the form

$$\Delta u(x) := \frac{1}{m(x)} \sum_{y \sim x} b(x,y)(u(y) - u(x)), \quad x \in \mathcal{V},$$

where $u: \mathcal{V} \to \mathbb{R}$. Let $C_c(\mathcal{V})$ denotes the set of functions whose support is finite on $\mathcal{V}$.

2.3 Quadratic forms and the Schrödinger operator

Following the Dirichlet form approach of (Keller et al., 2021), we define q_0 on $C_c(\mathcal{V})$ by

$$q_0(u) := \frac{1}{2} \sum_{\substack{x,y \in \mathcal{V} \\ y \sim x}} b(x,y)(u(x) - u(y))^2 + \sum_{x \in \mathcal{V}} c(x)\, u(x)^2.$$

The form q_0 is closable on $\ell^2_m(\mathcal{V})$; we denote its closure by q, which is the Dirichlet form with the form domain $D(q)$. The Neumann form $\tilde{q}$ is the maximal closed extension of q_0, given on

$$D(\tilde{q}) := \{ u \in \ell^2_m(\mathcal{V}) : \tilde{q}(u) < \infty \}.$$

where $\tilde{q}(u)$ denotes the same expression as q_0 but evaluated on all $u \in \ell^2_m(\mathcal{V})$ for which it is finite; see (Akduman et al. 2025). By construction, $D(q) \subset D(\tilde{q})$ and $\tilde{q} = q$ on $D(q)$.

Since q is closed and non-negative, there exists a unique non-negative self-adjoint operator L on $\ell^2_m(\mathcal{V})$ satisfying

$$q(u,v) = (u, Lv)_{\ell^2_m} \qquad \text{for all } u \in D(q),\ v \in D(L),$$

with $D(q) = D(L^{1/2})$ and $q(u,u) = \| L^{1/2} u \|^2_{\ell^2_m}$; see (Keller et al., 2021, Appendix B).

We define the *Schrödinger operator* $H := L + I$. A direct computation shows that

$$Hu(x) = -\Delta u(x) + V(x)\,u(x),$$

$$V(x) := \frac{c(x)+m(x)}{m(x)} \geq 1.$$

The quadratic form corresponding to the operator H is $Q(u) := q(u) + \| u \|^2_{\ell^2_m}$, which may be written explicitly as

$$Q(u) = \frac{1}{2}\sum_{\substack{x,y\in\mathcal{V}\\ y\sim x}} b\,(x,y)(u(x)-u(y))^2 + \sum_{x\in\mathcal{V}} m\,(x)\,V(x)\,u(x)^2.$$

In particular, $D(Q) = D(q)$ by definition. We refer to the Hilbert space

$$E := D(Q) = D(H^{1/2})$$

as the *energy space*, endowed with

$$(u,v)_E := \frac{1}{2}\sum_{x,y\in\mathcal{V}} b\,(x,y)(u(x)-u(y))(v(x)-v(y)) + \sum_{x\in\mathcal{V}} m\,(x)\,V(x)\,u(x)\,v(x)$$

and corresponding norm $\| u \|^2_E := Q(u) = \| H^{1/2}u \|^2_{\ell^2_m}$. We note that the identity $Q(u) = (Hu,u)_{\ell^2_m}$ holds for $u \in D(H)$; for general $u \in E = D(H^{1/2})$, the correct statement is $Q(u) = \| H^{1/2}u \|^2_{\ell^2_m}$.

2.4 Assumptions on the nonlinearity

Assumption 1 (Nonlinearity). *The function $f: \mathcal{V}\times\mathbb{R}\to\mathbb{R}$ satisfies the following conditions.*

(f1) *The nonlinearity $f(x,u)$ is measurable in x and continuous in u, with $f(x,0) = 0, \forall x \in \mathcal{V}$.*

(f2) $|f(x,u)| \leq \mu(R)|u|$, $\forall x \in \mathcal{V}$ *and* $|u| \leq R$, *with $\mu(R)$ non-decreasing, $\mu(R) > 0$ for $R > 0$, $\mu(R) \to 0$ as $R \to 0$.*

(f3) *There exist constants $C > 0$ and $2 < p < \infty$ such that $|f(x,u)| \leq C(1+|u|^{p-1})$ for all $x \in \mathcal{V}$ and $u \in \mathbb{R}$.*

(f4) *(Ambrosetti–Rabinowitz condition.) There exists $2 < \theta < \infty$ such that*

$$0 < \theta\,F(x,u) \leq u\,f(x,u) \text{ for all } x \in \mathcal{V}, u \neq 0,$$

where $F(x,u) := \int_0^u f\,(x,s)\,ds$.

Remark 2. *Condition (f4) has several useful consequences. Integrating the differential inequality $(\ln F(x,\cdot))' \geq \theta/u$ for $u > 0$ yields the lower bound*

$$F(x,u) \geq F(x,u_0)\left(\frac{u}{u_0}\right)^{\theta} \quad \text{for } u \geq u_0 > 0, \tag{3}$$

so that $F(x,u) \geq C_\theta |u|^\theta$ for large $|u|$, uniformly in x, and in particular $F(x,u) > 0$ for all $u \neq 0$. Conditions (f2) and (f3) together imply that for every $\varepsilon > 0$ there exists a constant $A(\varepsilon) > 0$, independent of x, such that

$$0 \leq F(x,u) \leq \frac{\varepsilon}{2}|u|^2 + A(\varepsilon)|u|^p. \tag{4}$$

Finally, combining (f3) and (f4) gives the exponent constraint $2 < \theta \leq p$.

Definition 3. (Akduman et al. (2025)) *Any given subset $\mathcal{K}$ in $\mathcal{V}$ is said to be canonically compactifiable if the map $r_{\mathcal{K}}: D(\tilde{q}) \to \ell^\infty(\mathcal{V})$ defined by $r_{\mathcal{K}}(u) = \chi_{\mathcal{K}}u$ is continuous. In this case we write $\mathcal{K} \Subset \mathcal{V}$.*

Assumption 4 (Canonical compactifiability). *The weighted graph Γ is canonically compactifiable, that is, the embedding $D(\tilde{q}) \hookrightarrow \ell^\infty(\mathcal{V})$ is continuous.*

Remark 5. Our assumption Assumption 4 implies a continuous embedding $E = D(Q) \hookrightarrow \ell^\infty(\mathcal{V})$, which is sufficient for controlling the nonlinear term and for the variational arguments below.

Assumption 6 (Potential condition).

$$\inf_{\substack{\mathcal{K}\subset\mathcal{V}\\ m(\mathcal{K})<\infty}} \sum_{x\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} \frac{m(x)^2}{m(x)+c(x)} < \infty.$$

2.5 Formulation of the problem

We consider the NLS equation (1), which may be written equivalently as

$$-\Delta u(x) + V(x)\,u(x) - \lambda\,u(x) = \kappa\,f(x,u(x)), \quad x \in \mathcal{V},$$

where $u: \mathcal{V}\to\mathbb{R}$, the self-focusing case for $\kappa = 1$ and the defocusing case for $\kappa = -1$, and λ is a real spectral parameter. We aim to establish the existence of solutions by variational methods under the assumptions introduced above.

2.6 The energy functional

The energy functional associated with equation (1) is

$$J_\lambda(u) := \frac{1}{2}\,Q(u) - \frac{\lambda}{2}\,\| u \|^2_{\ell^2_m} - \kappa\,\sum_{x\in\mathcal{V}} m\,(x)\,F(x,u(x)). \tag{5}$$

As we shall verify in Section 5, J_λ is of class C^1 on E, and its critical points are precisely the solutions of (1), in both the weak and the pointwise sense.

3. Compact Sobolev Embedding

3.1 Equivalence with the summability condition

Lemma 7. *Assumption 6 is equivalent to the summability condition $1/V \in \ell^1_m(\mathcal{V})$, i.e., $\sum_{x\in\mathcal{V}} m\,(x)/V(x) < \infty$.*

Proof. Since $m(x)/V(x) = m(x)^2/(m(x)+c(x))$ and $V(x) \geq 1$, for any finite-measure subset $\mathcal{K} \subset \mathcal{V}$ we have

$$\sum_{x\in\mathcal{K}} \frac{m(x)^2}{m(x)+c(x)} \le m(\mathcal{K}) < \infty.$$

Therefore Assumption 6 holds if and only if the full sum $\sum_{x\in\mathcal{V}} m(x)/V(x)$ is finite. □

Remark 8. *Compared with the framework of (Grigor'yan et al., 2017), the principal relaxation in the present work does not stem from the weighted summability condition $1/V \in \ell^1_m(\mathcal{V})$ itself, but from dropping the global lower bound $\inf_{x\in\mathcal{V}} m(x) > 0$, which is a rather restrictive geometric assumption on the weighted graph. Indeed, under this lower bound every subset of finite measure is necessarily finite. Once the assumption is removed, infinite subsets of finite measure become possible, allowing vertices with infinitesimally small weights and accommodating a substantially broader class of weighted graphs.*

The following example illustrates that the present framework applies to weighted graphs for which the global lower bound on the measure fails, thereby highlighting the restrictive nature of the condition $\inf_{x\in\mathcal{V}} m(x) > 0$.

Example 9. *Let $\mathcal{V} = \mathbb{N}$, $m(n) = 2^{-n}$, and $c(n) = 2^{-2n}$. Then $\inf_{n\in\mathbb{N}} m(n) = 0$, so the global lower bound condition of (Grigor'yan et al., 2017) fails. Nevertheless,*

$$V(n) = \frac{m(n)+c(n)}{m(n)} = 1 + 2^{-n},$$

and therefore

$$\sum_{n\in\mathbb{N}} \frac{m(n)}{V(n)} = \sum_{n\in\mathbb{N}} \frac{2^{-n}}{1+2^{-n}} < \infty, \text{ so } 1/V \in \ell^1_m(\mathcal{V})$$

and Assumption 6 holds. To see this directly, take $\mathcal{K} = \emptyset$, for which $m(\mathcal{K}) = 0 < \infty$ and

$$\sum_{n\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} \frac{m(n)^2}{m(n)+c(n)} = \sum_{n\in\mathbb{N}} \frac{2^{-2n}}{2^{-n}+2^{-2n}} = \sum_{n\in\mathbb{N}} \frac{2^{-n}}{1+2^{-n}} < \infty,$$

so the infimum in Assumption 6 is finite.

3.2 Comparison with existing frameworks

Example 10 (Assumption 6 does not imply the potential condition of (Akduman et al., 2025)). *Let $\mathcal{V} = \mathbb{N}$, $m(n) = 2^{-n}$, and $c(n) = 2^{-2n}$. Then $V(n) = 1 + 2^{-n} \le 2$ for all n. For any canonically compactifiable subset $\mathcal{K} \Subset \mathcal{V}$ with non-empty complement, one has $\inf_{n\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} V(n) \le 2$, and consequently*

$$\sup_{\substack{\mathcal{K}\Subset\mathcal{V} \\ m(\mathcal{K})<\infty}} \inf_{n\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} V(n) < \infty,$$

so condition (2) of (Akduman et al., 2025) fails. On the other hand, $\sum_{n=1}^{\infty} m(n)/V(n) = \sum_{n=1}^{\infty} 2^{-n}/(1+2^{-n}) < \infty$, so $1/V \in \ell^1_m(\mathcal{V})$ and Assumption 6 holds.

Example 11 (The potential condition (2) of (Akduman et al., 2025) does not imply Assumption 6). *Let $\mathcal{V} = \mathbb{Z}$, $m \equiv 1$, and $c(n) = |n|$. Then $V(n) = 1 + |n|$. Since $m \equiv 1$ $m(\mathcal{K}) < \infty$ if and only if $\mathcal{K} \subset \mathcal{V}$ is finite. Taking $\mathcal{K}_N = \{-N, \dots, N\}$, we have $m(\mathcal{K}_N) < \infty$ and $\mathcal{K}_N \Subset \mathcal{V}$. Moreover, $\inf_{n\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}_N} V(n) = N + 2 \to +\infty$, so condition (2) is satisfied. On the other hand, for any finite subset $\mathcal{K} \subset \mathcal{V}$, the complement $\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}$ contains all integers of sufficiently large absolute value, and thus $\sum_{n\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} \frac{m(n)^2}{m(n)+c(n)} = \sum_{n\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} \frac{1}{1+|n|} = \infty$,*

so Assumption 6 fails.

The two conditions are therefore strictly incomparable. The summability condition $1/V \in \ell^1_m(\mathcal{V})$ controls the total m-weighted mass of $1/V$, while condition (2) of (Akduman et al., 2025) requires V to be large outside canonically compactifiable subsets of finite m-measure. The compactness mechanism developed in this paper is consequently distinct from those of both (Zhang and Pankov, 2010) and (Akduman et al., 2025).

3.3 The compact embedding theorem

Lemma 12 (Compact Sobolev embedding). *Under Assumptions 4 and 6, the embedding $E \hookrightarrow \ell^p_m(\mathcal{V})$ is compact for every $1 \le p < \infty$.*

Proof. Let (u_n) be a bounded sequence in E. Since E is a Hilbert space, we may pass to a subsequence and assume $u_n \rightharpoonup u$ weakly in E. By Assumption 4, the sequence is uniformly bounded in $\ell^\infty(\mathcal{V})$:

$\| u_n \|_\infty \le C_\infty \sup_n \| u_n \|_E \le C_\infty M$ for some constant $M > 0$.

Step 1: Strong convergence in $\ell^1_m(\mathcal{V})$. Let $\varepsilon > 0$. By Lemma 7, choose $\mathcal{K} \subset \mathcal{V}$ with a finite measure and

$$\sum_{x\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} \frac{m(x)}{V(x)} < \frac{\varepsilon^2}{4M^2}.$$

For any $w \in E$ with $\| w \|_E \le 2M$, the Cauchy–Schwarz inequality and the identity $m(x)/V(x) = m(x)^2/(m(x)+c(x))$ give

$$\begin{aligned}\sum_{x\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} m(x)|w(x)| &\le \Big(\sum_{x\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} \frac{m(x)^2}{m(x)+c(x)}\Big)^{1/2} \\ &\quad \Big(\sum_{x\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} m(x)V(x)|w(x)|^2\Big)^{1/2} \\ &\le \Big(\sum_{x\in\mathcal{V}\setminus\mathcal{K}} \frac{m(x)^2}{m(x)+c(x)}\Big)^{1/2} \| w \|_E \\ &< \frac{\varepsilon}{2M} \cdot 2M = \varepsilon.\end{aligned}$$

Applying this to $w = u_n - u$, which is bounded in E by $2M$, shows that the tail contribution is uniformly smaller than ε.

For the finite part, on $\mathcal{K}$, note that for each $x \in \mathcal{V}$, the

evaluation functional $\delta_x: E \to \mathbb{R}$, $\delta_x(u) = u(x)$, is bounded and linear by Assumption 4. Hence weak convergence $u_n \rightharpoonup u$ in E implies $u_n(x) \to u(x)$ for every $x \in \mathcal{V}$. Since $m(\mathcal{K}) < \infty$ and $|u_n(x) - u(x)| \le 2C_\infty M$ uniformly, the discrete dominated convergence theorem yields $\| \chi_{\mathcal{K}}(u_n - u) \|_{\ell^1_m} \to 0$.

Combining the two estimates, we conclude that $u_n \to u$ strongly in $\ell^1_m(\mathcal{V})$.

Step 2: Strong convergence in $\ell^p_m(\mathcal{V})$ for $p \in (1, \infty)$. Since $|u_n(x) - u(x)|^p \le \| u_n - u \|_\infty^{p-1} |u_n(x) - u(x)|$ and $(u_n - u)$ is uniformly bounded in $\ell^\infty(\mathcal{V})$, we obtain

$$\|u_n - u\|^p_{\ell^p_m} \le (2C_\infty M)^{p-1} \|u_n - u\|_{\ell^1_m} \to 0$$

□

Remark 13. *The convergence on $\mathcal{K}$ established in Step 1 can alternatively be derived from the local compactness result of (Akduman et al., 2025, Lemma 3.9), which provides a stronger form of compactness on canonically compactifiable subsets. Specifically, since $m(\mathcal{K}) < \infty$, the restriction operator $r_{\mathcal{K}}: \ell^\infty(\mathcal{V}) \to \ell^1_m(\mathcal{K})$ is compact by that lemma, and hence, after passing to a subsequence, $\chi_{\mathcal{K}} u_n \to \chi_{\mathcal{K}} u$ strongly in $\ell^1_m(\mathcal{K})$. The argument given above relies only on the weaker consequence that weak convergence in E, combined with canonical compactifiability, implies pointwise convergence and hence strong convergence in $\ell^1_m(\mathcal{K})$ by dominated convergence.*

Remark 14. *Assumption 6 yields compact embeddings for the full range $1 \le p < \infty$, including the low-exponent regime $1 \le p < 2$. In contrast, condition (2) of (Akduman et al., 2025) yields compact embeddings only for $p \ge 2$.*

Remark 15. *In (Grigor'yan et al., 2017), the assumption $\inf_{x \in \mathcal{V}} m(x) > 0$ implies that every set of finite measure is finite, and one obtains the continuous embedding $\ell^1_m(\mathcal{V}) \hookrightarrow \ell^\infty(\mathcal{V})$. Combined with the compact embedding into $\ell^1_m(\mathcal{V})$, this yields compact embeddings $E \hookrightarrow \ell^q(\mathcal{V})$ for the full range $1 \le q \le \infty$.*

As noted above, the condition $\inf_{x \in \mathcal{V}} m(x) > 0$ is quite restrictive and excludes many natural weighted graphs. In the present work, we replace it by canonical compactifiability (Assumption 4), and under this weaker hypothesis we still obtain compact embeddings

$$E \hookrightarrow \ell^q_m(\mathcal{V}), 1 \le q < \infty.$$

Although compactness of the embedding $E \hookrightarrow \ell^\infty(\mathcal{V})$ is no longer available in general, this causes no difficulty for our variational analysis. The existence results in this paper require only the continuous embedding $E \hookrightarrow \ell^\infty(\mathcal{V})$, which follows directly from Assumption 4 and is sufficient to control the nonlinear term and to carry out the Palais–Smale and linking arguments in the sections that follow.

4. Discreteness of the Spectrum

Proposition 16. *Under Assumptions 4 and 6, the Schrödinger operator H has compact resolvent. In particular, the spectrum of H is purely discrete: $\sigma(H) = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots\}$ with $1 \le \lambda_1 \le \lambda_2 \le \cdots \to +\infty$, where each eigenvalue is repeated according to its multiplicity, and $\ell^2_m(\mathcal{V})$ admits an orthonormal basis $\{\phi_i\}_{i=1}^\infty$ of eigenfunctions of H.*

Proof. By Lemma 12 applied with $p = 2$, the embedding $\iota: E \hookrightarrow \ell^2_m(\mathcal{V})$ is compact. We claim that $H^{-1}: \ell^2_m(\mathcal{V}) \to E$ is bounded. Indeed, for $f \in \ell^2_m(\mathcal{V})$, let $u = H^{-1} f \in D(H) \subset E$. Using $Q(v) = (Hv, v)_{\ell^2_m}$ for $v \in D(H)$ and $H \ge \lambda_1 I$:

$$\| H^{-1} f \|_E^2 = Q(u) = (f, H^{-1} f)_{\ell^2_m} \le \| f \|_{\ell^2_m} \| H^{-1} f \|_{\ell^2_m} \le \lambda_1^{-1} \| f \|^2_{\ell^2_m},$$

so $H^{-1}: \ell^2_m(\mathcal{V}) \to E$ is bounded with norm at most $\lambda_1^{-1/2}$. The composition $\iota \circ H^{-1}: \ell^2_m(\mathcal{V}) \to \ell^2_m(\mathcal{V})$ is then compact, being the composition of a bounded operator with the compact embedding ι. The standard spectral theorem for compact self-adjoint operators (see, e.g., (Birman and Solomjak, 1987; Reed and Simon, 1975)) then gives the stated conclusion: the spectrum is purely discrete, consisting of eigenvalues of finite multiplicity accumulating only at $+\infty$. □

Since $H \ge I$, we have $\lambda_1 \ge 1$. We write $H\phi_1 = \lambda_1 \phi_1$ with $\phi_1 \in E$ normalised, and refer to λ_1 as the *first eigenvalue* of H throughout.

5. C^1-Regularity of the Energy Functional

Proposition 17. *Under Assumptions 1, 4, and 6, the functional $J_\lambda: E \to \mathbb{R}$ is of class C^1. For every $u \in E$, the derivative $J'_\lambda(u) \in E^*$ acts on $v \in E$ by*

$$\langle J'_\lambda(u), v \rangle = Q(u, v) - \lambda (u, v)_{\ell^2_m} - \kappa \sum_{x \in \mathcal{V}} m(x) f\big(x, u(x)\big) v(x),$$

where $\langle ., . \rangle$ denotes the duality pairing between E^* and E.

Proof. By Assumption 4, every $u \in E$ satisfies $\| u \|_\infty \le C_\infty \| u \|_E < \infty$. Using the estimate (4), the Nemytskii functional $\Psi(u) := \sum_{x \in \mathcal{V}} m(x) F(x, u(x))$ satisfies

$$|\Psi(u)| \le \left(\frac{\mu(\| u \|_\infty)}{2} + A(\varepsilon) \| u \|_\infty^{p-2} \right) \| u \|^2_{\ell^2_m} < \infty,$$

so Ψ is well defined on E. By Lemma 12 with $p = 1$, the embedding $E \hookrightarrow \ell^1_m(\mathcal{V})$ is continuous (compactness is not needed at this stage), and for each fixed $u \in E$ the linear

map $v \mapsto \sum_x m(x) f(x,u(x)) v(x)$ defines a bounded functional on E. The C^1-regularity of Ψ and the derivative formula then follow by the standard Nemytskii operator argument, using the uniform bound $\| u \|_\infty \leq C_\infty \| u \|_E$; see (Akduman et al., 2025, Proposition 2.8) and (Drábek and Milota, 2013) for the details. □

6. Palais–Smale Condition

Definition. *A sequence $(u_n) \subset E$ is called a Palais–Smale sequence for J_λ at level $c \in \mathbb{R}$ if $J_\lambda(u_n) \to c$ and $J'_\lambda(u_n) \to 0$ in E^*. We say that J_λ satisfies the Palais–Smale condition (PS condition) if every such sequence possesses a convergent subsequence in E.*

Theorem 18 (Palais–Smale condition). *Under Assumptions 1, 4, and 6, the functional J_λ satisfies the PS condition for every $\kappa \in \{1, -1\}$ and every $\lambda \in \mathbb{R}$.*

Proof. Let $(u_n) \subset E$ satisfy $|J_\lambda(u_n)| \leq C$ and $J'_\lambda(u_n) \to 0$ in E^*.

Step 1: Boundedness. Suppose for contradiction that $\| u_n \|_E \to \infty$. Set $\tilde{u}_n := u_n / \| u_n \|_E$, so $\| \tilde{u}_n \|_E = 1$. By Lemma 12 with $p = 2$, after passing to a subsequence we have $\tilde{u}_n \to \tilde{u}$ strongly in $\ell^2_m(\mathcal{V})$, and consequently $\tilde{u}_n(x) \to \tilde{u}(x)$ for every $x \in \mathcal{V}$

(since $m(x)|\tilde{u}_n(x) - \tilde{u}(x)|^2 \leq \| \tilde{u}_n - \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m} \to 0$ and $m(x) > 0$).

Dividing the relation $J_\lambda(u_n) \to c$ by $\| u_n \|^2_E$ and using $\| u_n \|_E \to \infty$, we obtain

$$\frac{\sum_x m(x) F(x,u_n)}{\|u_n\|^2_E} \to \begin{cases} \alpha := 1/2 \left(1 - \lambda \| \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m}\right) & \text{if } \kappa = 1, \\ \beta := 1/2 \left(\lambda \| \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m} - 1\right) & \text{if } \kappa = -1. \end{cases} \quad (6)$$

Since $F \geq 0$ by (f4), both $\alpha \geq 0$ and $\beta \geq 0$.

Dividing $\langle J'_\lambda(u_n), u_n \rangle$ by $\| u_n \|^2_E$ and passing to the limit yields

$$\frac{\sum_x m(x) f(x,u_n) u_n}{\|u_n\|^2_E} \to 1 - \lambda \| \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m}. \quad (7)$$

By (f4), $f(x,u)u \geq \theta F(x,u) \geq 0$ for $\theta > 2$.

Case $\kappa = 1$. From (6)–(7), we get $2\alpha = 1 - \lambda \| \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m} \geq \theta\alpha$, so $(2 - \theta)\alpha \geq 0$. Since $\theta > 2$, this forces $\alpha = 0$.

Case $\kappa = -1$. Similarly, $(\theta - 2)\beta \leq 0$, and since $\theta > 2$, we conclude $\beta = 0$.

In both cases, $\lambda \| \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m} = 1$.

For $\lambda \leq 0$ this is impossible, since $\alpha \geq 0$ implies $\lambda \| \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m} \leq 1$, which together with $\lambda \leq 0$ contradicts $\lambda \| \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m} = 1 > 0$. For $\lambda > 0$: the identity $\lambda \| \tilde{u} \|^2_{\ell^2_m} = 1$ forces $\tilde{u} \neq 0$, so there exists $x_0 \in \mathcal{V}$ with $\tilde{u}(x_0) \neq 0$. Then $|u_n(x_0)| = \| u_n \|_E |\tilde{u}_n(x_0)| \to +\infty$. By (3), $f(x_0,u)u \geq C_{x_0}|u|^\theta$ for large $|u|$, giving

$$\frac{m(x_0) f(x_0, u_n(x_0)) u_n(x_0)}{\| u_n \|^2_E} \geq C_{x_0} m(x_0) \| u_n \|^{\theta-2}_E |\tilde{u}_n(x_0)|^\theta \to +\infty,$$

which contradicts (7). Hence (u_n) is bounded in E.

Step 2: Strong convergence. Since (u_n) is bounded in E, we may extract a subsequence with $u_n \rightharpoonup u$ weakly in E. By Lemma 12, $u_n \to u$ strongly in $\ell^p_m(\mathcal{V})$ for all $p < \infty$, and in particular in $\ell^2_m(\mathcal{V})$ and $\ell^1_m(\mathcal{V})$. Assumption 4 gives $\| u_n \|_\infty \leq M$ uniformly.

Expanding $\langle J'_\lambda(u_n) - J'_\lambda(u),\, u_n - u \rangle$:

$$\| u_n - u \|^2_E = \langle J'_\lambda(u_n) - J'_\lambda(u), u_n - u \rangle + \lambda \| u_n - u \|^2_{\ell^2_m} + \kappa \sum_{x \in \mathcal{V}} m(x)(f(x,u_n) - f(x,u))(u_n - u). \quad (8)$$

Each term on the right-hand side tends to zero:

i. $\langle J'_\lambda(u_n), u_n - u \rangle \to 0$: since $\| J'_\lambda(u_n) \|_{E^*} \to 0$ and $(u_n - u)$ is bounded in E.

ii. $\langle J'_\lambda(u), u_n - u \rangle \to 0$: since $u_n \rightharpoonup u$ weakly and $J'_\lambda(u) \in E^*$ is a fixed element.

iii. $\lambda \| u_n - u \|^2_{\ell^2_m} \to 0$: by strong convergence in $\ell^2_m(\mathcal{V})$.

iv. The nonlinear term: by (f3) and the uniform bound $|u_n|, |u| \leq M$, we have $|f(x,u_n) - f(x,u)| \leq C_M$ uniformly, so $|\sum_x m(x)(f(x,u_n) - f(x,u))(u_n - u)| \leq C_M \| u_n - u \|_{\ell^1_m} \to 0$.

Therefore $\| u_n - u \|^2_E \to 0$, i.e., $u_n \to u$ strongly in E. □

Remark 19. *The main departure from Pankov–Zhang (Zhang and Pankov, 2010) occurs in Step 1. Their proof exploits the coercivity of the potential on $\mathbb{Z}$ (meaning $V(n) \to +\infty$) to decompose $\| u \|^2_{\ell^2(\mathbb{Z})}$ into a controlled finite-set contribution and a small tail; this splitting is unavailable under our assumptions. We replace it with three ingredients: (i) the compact embedding $E \hookrightarrow \ell^2_m(\mathcal{V})$ to extract a pointwise-convergent subsequence; (ii) the Ambrosetti–Rabinowitz condition (f4) to derive $\alpha = 0$ (or $\beta = 0$); (iii) the polynomial lower bound (3) to produce the final contradiction. In particular, the strengthened assumption $F(x,u)/|u|^2 \to \infty$ used in (Zhang and Pankov, 2010) is not required.*

7. Linking Geometry

Throughout this section we take $\kappa = 1$.

7.1 Spectral decomposition and abstract critical point theorems

Fix $\lambda \in \mathbb{R}$. If $\lambda \geq \lambda_1$, let $k \geq 1$ be the unique integer satisfying $\lambda_k \leq \lambda < \lambda_{k+1}$; if $\lambda < \lambda_1$, set $k = 0$. Define

$$Y := \overline{\operatorname{span}\{\phi_1, \dots, \phi_k\}}^{E},$$

$$Z := Y^{\perp} = \overline{\operatorname{span}\{\phi_{k+1}, \phi_{k+2}, \dots\}}^{E}, \qquad (9)$$

so that $E = Y \oplus Z$ orthogonally in both E and $\ell^2_m(\mathcal{V})$ (with $Y = \{0\}$ when $k = 0$). Set

$$\lambda_+ := \max(\lambda, 0), \qquad \delta_Z := \frac{\lambda_{k+1} - \lambda_+}{\lambda_{k+1}} \in (0,1]. \quad (10)$$

Fix $z_0 \in Z$ with $\| z_0 \|_E = 1$. For $0 < r < \rho$, define

$$N := \{u \in Z : \| u \|_E = r\},$$
$$M := \{u = y + sz_0 : y \in Y,\ s \geq 0,\ \| u \|_E \leq \rho\},$$
$$\partial M := \{u = y + sz_0 : y \in Y,\ s \geq 0,\ \| u \|_E = \rho\} \cup \{y \in Y : \| y \|_E \leq \rho\}.$$

We shall use the following two abstract results.

Theorem 20 (Linking Theorem (Rabinowitz, 1986, Theorem 5.3)). *Let $J \in C^1(E, \mathbb{R})$ satisfy the PS condition and $\inf_{u \in N} J(u) > \sup_{u \in \partial M} J(u)$.*

Setting $\Gamma := \{\gamma \in C(M, E) : \gamma|_{\partial M} = \mathrm{id}\}$, the value

$$c := \inf_{\gamma \in \Gamma} \sup_{u \in M} J(\gamma(u))$$

is a critical value of J with $c \geq \inf_{u \in N} J(u)$.

For $r > 0$ let $B_r(0) := \{u \in E : \| u \|_E < r\}$.

Theorem 21 (Symmetric Mountain Pass Theorem (Rabinowitz, 1986, Theorem 9.12)). *Let $J \in C^1(E, \mathbb{R})$ be even with $J(0) = 0$, satisfying the PS condition and $E = Y \oplus Z$ with $\dim Y < \infty$. Suppose:*

(B1) *there exist $r, \alpha > 0$ such that $J|_{\partial B_r \cap Z} \geq \alpha$;*

(B2) *for a nested dense sequence $E_1 \subset E_2 \subset \cdots$ of finite-dimensional subspaces, there exist radii $\rho_m > 0$ such that $J \leq 0$ on $E_m \backslash B_{\rho_m}(0)$ for each $m \geq 1$.*

Then J has an unbounded sequence of critical values $c_1 \leq c_2 \leq \cdots \to +\infty$.

7.2 Spectral bounds

Lemma 22 (Spectral bounds). *For the decomposition (9) with $\lambda_k \leq \lambda < \lambda_{k+1}$:*
$((H - \lambda)y, y)_{\ell^2_m} \leq 0$ for all $y \in Y$,
$((H - \lambda)z, z)_{\ell^2_m} \geq \delta_Z \| z \|^2_E$ for all $z \in Z$.

Proof. Upper bound on Y. Expanding in the eigenbasis: $((H - \lambda)y, y)_{\ell^2_m} = \sum_{i \leq k} (\lambda_i - \lambda)|y_i|^2 \leq 0$, since $\lambda_i \leq \lambda_k \leq \lambda$ for all $i \leq k$.

Lower bound on Z. $((H - \lambda)z, z)_{\ell^2_m} = \sum_{i \geq k+1} (1 - \lambda/\lambda_i)\lambda_i |z_i|^2$. For $\lambda \geq 0$, the factor $1 - \lambda/\lambda_i$ is increasing in λ_i, so $\inf_{i \geq k+1}(1 - \lambda/\lambda_i) = 1 - \lambda_+/\lambda_{k+1} = \delta_Z$. For $\lambda < 0$ (which occurs only when $k = 0$): $((H - \lambda)z, z)_{\ell^2_m} = \| z \|^2_E - \lambda \| z \|^2_{\ell^2_m} \geq \| z \|^2_E = \delta_Z \| z \|^2_E$. □

7.3 Ambrosetti–Rabinowitz growth on finite-dimensional subspaces

Lemma 23 (AR-monotonicity). *Let $W \subset E$ be a finite-dimensional subspace spanned by finitely many eigenfunctions of H, so that $W \subset \ell^{\theta}_m(\mathcal{V})$. Define $G(v) := \sum_{x \in \mathcal{V}} m(x) F(x, v(x))$ for v in the unit sphere S_W of W. Then*

$$C_4 := \inf_{v \in S_W} G(v) > 0,$$

and consequently

$$\sum_{x \in \mathcal{V}} m(x) F(x, u(x)) \geq C_4 \rho^{\theta}$$

for all $u \in W$ with $\| u \|_E = \rho \geq 1$.

Proof. The unit sphere S_W is compact (since W is finite-dimensional) and G is continuous on S_W. For any $v \in S_W$, there exists $x_0 \in \mathcal{V}$ with $v(x_0) \neq 0$ (since $\| v \|_E = 1$ and $m > 0$ everywhere), and condition (f4) then gives $F(x_0, v(x_0)) > 0$. Hence $G > 0$ on S_W, and the infimum $C_4 = \inf G > 0$ is attained.

For the lower bound, write $u = \rho v$ with $v = u/\rho \in S_W$. By (f4), the map $t \mapsto F(x,t)/|t|^{\theta}$ is non-decreasing on $(0, \infty)$ (since its derivative equals $(f(x,t)t - \theta F(x,t))/|t|^{\theta+1} \geq 0$). Hence $F(x, \rho v(x)) \geq \rho^{\theta} F(x, v(x))$ for $\rho \geq 1$ and $v(x) \neq 0$. Summing over x with weights:

$$\sum_{x \in \mathcal{V}} m(x) F\big(x, \rho v(x)\big) \geq \rho^{\theta} G(v) \geq C_4 \rho^{\theta}. \ \square$$

7.4 Linking geometry

Lemma 24 (Linking geometry). *Let $\lambda \geq \lambda_1$ and set $z_0 := \phi_{k+1}/\| \phi_{k+1} \|_E$. There exist $0 < r < \rho$ such that $\inf_{u \in N} J_{\lambda}(u) > 0 \geq \sup_{u \in \partial M} J_{\lambda}(u)$.*

Proof. **Lower bound on N.** For $u \in Z$ with $\| u \|_E = r$, Lemma 22 and (4) yield

$$J_{\lambda}(u) \geq \frac{\delta_Z}{2} \| u \|^2_E - \frac{\varepsilon}{2} \| u \|^2_{\ell^2_m} - A(\varepsilon) \| u \|^p_{\ell^p_m}.$$

Since $H \geq \lambda_1 I$, we have $\| u \|^2_{\ell^2_m} \leq \lambda_1^{-1} \| u \|^2_E$. By Assumption 4 and Hölder's inequality:

$\| u \|^p_{\ell^p_m} \leq C_{\infty}^{p-2} r^{p-2} \lambda_1^{-1} r^2$. Substituting:

$$J_{\lambda}(u) \geq r^2 \left[\frac{\delta_Z}{2} - \frac{\varepsilon}{2\lambda_1} - \frac{A(\varepsilon) C_{\infty}^{p-2} r^{p-2}}{\lambda_1} \right].$$

Choose $\varepsilon = \delta_Z \lambda_1 / 4$. For $r > 0$ sufficiently small, the bracket is at least $\delta_Z/4 > 0$, giving $\inf_N J_{\lambda} \geq (\delta_Z/4) r^2 > 0$.

Upper bound on ∂M, Part 1 ($s = 0$, $u = y \in Y$).

Lemma 22 and $F \geq 0$ together give $J_\lambda(y) \leq 0$.

Upper bound on ∂M, Part 2 ($u = y + sz_0 \in W := Y \oplus \mathrm{span}\{z_0\}$, $s > 0$, $\| u \|_E = \rho$). By Lemma 12 with $p = \theta$, the eigenfunctions satisfy $\phi_i \in \ell^\theta_m(\mathcal{V})$, so $W \subset \ell^\theta_m(\mathcal{V})$. Lemma 23 applied to W gives

$$\sum_x m(x) F\big(x, u(x)\big) \geq C_4 \rho^\theta.$$

For the quadratic part, using $H\phi_{k+1} = \lambda_{k+1}\phi_{k+1}$ and the continuity of $E \hookrightarrow \ell^2_m(\mathcal{V})$:

$$((H-\lambda)(sz_0), sz_0)_{\ell^2_m} = s^2(\lambda_{k+1} - \lambda)\frac{\| \phi_{k+1} \|^2_{\ell^2_m}}{\| \phi_{k+1} \|^2_E} \leq C(\lambda_{k+1} - \lambda)s^2 \leq C(\lambda_{k+1} - \lambda)\rho^2.$$

Combined with $((H-\lambda)y, y)_{\ell^2_m} \leq 0$, this yields

$\frac{1}{2}((H-\lambda)u, u)_{\ell^2_m} \leq C_W \rho^2$ for some constant $C_W > 0$. Hence $J_\lambda(u) \leq C_W\rho^2 - C_4\rho^\theta \leq 0$ for $\rho \geq \rho_0 := (C_W/C_4)^{1/(\theta-2)}$.

Choosing $\rho \geq \max(r+1, \rho_0)$ completes the proof. □

Remark 25 (Mountain pass as a special case). *When $\lambda < \lambda_1$, we have $Y = \{0\}$, $M = \{sz_0 : 0 \leq s \leq \rho\}$, $N = \partial B_r(0) \cap E$, and $\delta_Z = (\lambda_1 - \lambda_+)/\lambda_1 \in (0,1]$. Lemma 22 provides the lower bound on N, and $J_\lambda(sz_0) \leq C_W s^2 - C_4 s^\theta \to -\infty$ as $s \to \infty$. In this case the Linking Theorem reduces to the standard Mountain Pass Theorem and yields a nontrivial critical point.*

Lemma 26 (Finite-dimensional estimate). *For $m \geq 1$, let $E_m := \mathrm{span}\{\phi_1, \dots, \phi_{k+m}\}$. There exist constants $c_1, c_2 > 0$ such that*

$J_\lambda(u) \leq c_1 \| u \|^2_E - c_2 \| u \|^\theta_E$ for all $u \in E_m$.

In particular, $J_\lambda \leq 0$ on $E_m \backslash B_{R_m}(0)$ for all sufficiently large R_m.

Proof. Since E_m is finite-dimensional, all norms are equivalent; in particular, $((H-\lambda)u, u)_{\ell^2_m} \leq C_m \| u \|^2_E$. Lemma 23 applied to E_m gives $\sum_x m(x) F(x,u) \geq C_5 \| u \|^\theta_E$ for $\| u \|_E \geq 1$. Since $\theta > 2$, the estimate $J_\lambda(u) \leq c_1 \| u \|^2_E - c_2 \| u \|^\theta_E$ follows immediately, and the right-hand side is non-positive for $\| u \|_E \geq R_m := (c_1/c_2)^{1/(\theta-2)}$. □

8. Existence of Solutions for $\kappa = 1$

Theorem 27 (Existence and multiplicity, $\kappa = 1$). *Under Assumptions 1, 4, and 6 with $\kappa = 1$, for every $\lambda \in \mathbb{R}$ the following hold.*

i. *There exists at least one nontrivial solution $u \in E$ of $(H-\lambda)u = f(x,u)$.*

ii. *If in addition $f(x,\cdot)$ is odd for every $x \in \mathcal{V}$, then J_λ possesses an unbounded sequence of critical values, and the equation has infinitely many pairs of nontrivial solutions $\pm u_m \in E$.*

Proof. By Theorem 18, J_λ satisfies the PS condition.

Proof of (i).

Case 1 ($\lambda < \lambda_1$, mountain pass). Set $z_0 = \phi_1 / \| \phi_1 \|_E$. By Remark 25, $\inf_N J_\lambda \geq (\delta_Z/4) r^2 > 0$ with $\delta_Z = (\lambda_1 - \lambda_+)/\lambda_1 > 0$, and $J_\lambda(sz_0) \to -\infty$ as $s \to \infty$. Since $J_\lambda(0) = 0 < \inf_N J_\lambda$, Theorem 20 (with $Y = \{0\}$) yields a critical value $c \geq (\delta_Z/4) r^2 > 0$ and hence a nontrivial critical point.

Case 2 ($\lambda \geq \lambda_1$, linking). By Lemma 24, $\inf_N J_\lambda > 0 \geq \sup_{\partial M} J_\lambda$. Since $J_\lambda(0) = 0 < \inf_N J_\lambda$, Theorem 20 yields a critical value $c \geq \inf_N J_\lambda > 0$ and a nontrivial critical point $u \in E$.

Proof of (ii). The oddness of $f(x,\cdot)$ implies that J_λ is even and satisfies $J_\lambda(0) = 0$. Condition (B1) of Theorem 21 is provided by Lemma 24, which gives $J_\lambda|_{\partial B_r \cap Z} \geq (\delta_Z/4) r^2 > 0$. Condition (B2) is provided by Lemma 26 with

$$E_m := \begin{cases} \mathrm{span}\{\phi_1, \dots, \phi_m\} & \text{if } \lambda < \lambda_1, \\ \mathrm{span}\{\phi_1, \dots, \phi_{k+m}\} & \text{if } \lambda_k \leq \lambda < \lambda_{k+1},\ k \geq 1, \end{cases}$$

with corresponding radii $R_m > 0$ such that $J_\lambda \leq 0$ on $E_m \backslash B_{R_m}(0)$ for each $m \geq 1$. Theorem 21 then yields an unbounded sequence of critical values and the pairs $\pm u_m$. □

9. Further Remarks and Open Problems

The results of this paper naturally suggest several directions for further investigation.

The defocusing case $\kappa = -1$. The Palais–Smale condition established in Theorem 18 holds for both signs of κ, but the linking geometry developed in Section 7 is specific to the self-focusing case; adapting the variational framework to treat existence and non-existence of solutions in the defocusing regime requires a different approach and will be pursued separately.

Bifurcation. A natural continuation of Theorem 27 is to study the bifurcation of nontrivial solutions from the trivial one as λ crosses an eigenvalue λ_k of H, a question that the discrete spectrum established in Proposition 16 makes precise.

Exponential decay. The solutions obtained here belong to the energy space $E \subset \ell^2_m(\mathcal{V})$, and it is natural to ask whether they decay exponentially at infinity; under suitable additional assumptions on f near zero, this is

expected to follow from the functional calculus of H, in analogy with the one-dimensional argument of (Zhang and Pankov, 2010).

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

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

Declaration of Competing Interest

The author declares that there are no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability Statement

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

Acknowledgements

This article is based upon work from COST Action 24122 mSPACE, supported by COST (European Cooperation in Science and Technology), www.cost.eu. I am grateful to Sedef ÖZCAN for her unwavering support and encouragement throughout this work.

10. References

Ablowitz, M. J., Prinari, B. and Trubatch, A. D., (2003). *Discrete and continuous nonlinear Schrödinger systems*. Vol. 302, London Mathematical Society Lecture Note Series, Cambridge University Press.

Akduman, S. and Pankov, A., (2017). Schrödinger operators with locally integrable potentials on infinite metric graphs. *Applicable Analysis,* 96(12), 2149–2161. https://doi.org/10.1080/00036811.2016.1207247

Akduman, S. and Pankov, A., (2019). Nonlinear Schrödinger equations with growing potential on infinite metric graphs. *Nonlinear Analysis,* 184, 258–272. https://doi.org/10.1016/j.na.2019.02.020

Birman, M. S. and Solomjak, M. Z., (1987). *Spectral theory of self-adjoint operators in Hilbert space*. Vol. 5, Springer Science & Business Media.

Drábek, P. and Milota, J., (2013). *Methods of nonlinear analysis: Applications to differential equations*. 2nd ed., Birkhäuser.

Georgakopoulos, A., Haeseler, S., Keller, M., Lenz, D. and Wojciechowski, R. K., (2015). Graphs of finite measure. *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées,* 103(5), 1093–1131. https://doi.org/10.1016/j.matpur.2014.10.006

Grigor'yan, A., Lin, Y. and Yang, Y., (2017). Existence of positive solutions to some nonlinear equations on locally finite graphs. *Science China Mathematics*, 60(7), 1311–1324. https://doi.org/10.1007/s11425-016-0422-y

Keller, M. and Lenz, D., (2010). Unbounded Laplacians on graphs: Basic spectral properties and the heat equation. *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, 5(4), 198–224. https://doi.org/10.1051/mmnp/20105409

Keller, M. and Lenz, D., (2012). Dirichlet forms and stochastic completeness of graphs and subgraphs. *Journal für die reine und angewandte Mathematik,* 666, 189–223. https://doi.org/10.1515/CRELLE.2011.122

Keller, M., Lenz, D. and Wojciechowski, R. K., (2021). *Graphs and discrete Dirichlet spaces*. Vol. 358, Springer

Lederer, F., Stegeman, G. I., Christodoulides, D. N., Assanto, G., Segev, M. and Silberberg, Y., (2008). Discrete solitons in optics. *Physics Reports*, 463(1–3),1–126. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2008.04.004

Pankov, A., (2013). Standing waves for discrete nonlinear Schrödinger equations: Sign-changing nonlinearities. *Applicable Analysis, 92*(2), 308–317. https://doi.org/10.1080/00036811.2011.609987

Pelinovsky, D. E., Kevrekidis, P. G. and Frantzeskakis, D. J., (2005). Stability of discrete solitons in nonlinear Schrödinger lattices. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 212(1–2), 1–19. https://doi.org/10.1016/j.physd.2005.07.021

Rabinowitz, P. H., (1986). *Minimax methods in critical point theory with applications to differential equations.* Vol. 65, American Mathematical Society.

Reed, M. and Simon, B., (1975). *Methods of modern mathematical physics*, Vol. 2: Fourier analysis, self-adjointness. Academic Press.

Szulkin, A. and Weth, T., (2009). Ground state solutions for some indefinite variational problems. *Journal of Functional Analysis,* 257(12), 3802–3822. https://doi.org/10.1016/j.jfa.2009.09.013

Szulkin, A. and Weth, T., (2010). The method of Nehari manifold. In D. Y. Gao and D. Motreanu (Eds.), *Handbook of nonconvex analysis and applications* (pp. 597–632). International Press.

Zhang, G. and Pankov, A., (2010). Standing wave solutions of the discrete nonlinear Schrödinger equations with unbounded potentials, II. *Applicable Analysis*, *89*(9), 1541–1557. https://doi.org/10.1080/00036810902942234

Internet References

Akduman, S., Hofmann, M. and Karakılıç, S., On the existence of Nehari ground states for the nonlinear Schrödinger equation on discrete graphs, https://arxiv.org/abs/2504.03552, (2025).

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1892136
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 908-917

Comparative Modelling of Afyonkarahisar Population Change Using Regression and ARIMA Approaches

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 18.02.2026
Kabul/Accepted: 16.07.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Afyonkarahisar Nüfus Değişiminin Regresyon ve ARIMA Yaklaşımlarıyla Karşılaştırmalı Modellenmesi

Abdil KARAKAN[1*], Yüksel OĞUZ[2], Hakan DEMİR[2]

[1] *Afyon Kocatepe University, Dazkırı Vocational School, Electrical Department, Afyonkarahisar, Türkiye*
[2] *Afyon Kocatepe University, Faculty of Technology, Department of Electrical and Electronics Engineering, Afyonkarahisar, Türkiye*

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

This study analyses population data of Afyonkarahisar covering the 1982–2024 period to generate and validate a forecast for the year 2025 using three statistical modelling approaches: linear regression, second-order polynomial regression, and the ARIMA(1,1,0) time series model. These models were selected to capture both long-term trend behaviour and temporal dynamics within the population series. Model performances were evaluated using error metrics including Root Mean Square Error (RMSE), Mean Absolute Error (MAE), and the coefficient of determination (R^2). Additionally, Mean Absolute Percentage Error (MAPE), Symmetric Mean Absolute Percentage Error (sMAPE), and multi-period back testing analyses were incorporated to improve out-of-sample validation and forecasting reliability. The polynomial regression model achieved the highest historical fit (RMSE = 4,607; MAE = 3,121; $R^2 \approx 0.993$), while the linear regression model provided stable trend representation (RMSE = 11,569; MAE = 10,656; $R^2 \approx 0.961$). The ARIMA model demonstrated balanced short-term forecasting capability (RMSE = 6,482; MAE = 5,476; $R^2 \approx 0.942$). To assess real-world predictive accuracy, model outputs were compared with the actual 2025 population value. The ARIMA model exhibited the lowest deviation (0.28%), followed by linear regression (2.03%), whereas the polynomial model showed higher projection error (7.74%). The results confirm that no single model fully captures all characteristics of population behaviour; instead, a multi-model framework provides a more reliable and interpretable forecasting structure. The projected population range of approximately 255,000–281,000 individuals is consistent with observed trends and supports evidence-based regional planning.

Keywords: Population Forecasting, Time Series Analysis, Regression Models, ARIMA, Afyonkarahisar

Öz

Bu çalışma, 1982-2024 dönemini kapsayan Afyonkarahisar nüfus verilerini analiz ederek, üç istatistiksel modelleme yaklaşımı (doğrusal regresyon, ikinci dereceden polinom regresyonu ve ARIMA(1,1,0) zaman serisi modeli) kullanarak 2025 yılı için bir tahmin üretmeyi ve doğrulamayı amaçlamaktadır. Bu modeller, nüfus serisi içindeki hem uzun vadeli trend davranışını hem de zamansal dinamikleri yakalamak için seçilmiştir. Model performansları, Kök Ortalama Kare Hatası (RMSE), Ortalama Mutlak Hata (MAE) ve belirleme katsayısı (R^2) dahil olmak üzere hata ölçütleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Ek olarak, örneklem dışı doğrulamayı ve tahmin güvenilirliğini artırmak için Ortalama Mutlak Yüzde Hatası (MAPE), Simetrik Ortalama Mutlak Yüzde Hatası (sMAPE) ve çok dönemli geriye dönük test analizleri dahil edilmiştir. Polinom regresyon modeli en yüksek tarihsel uyumu elde etmiştir (RMSE = 4.607; MAE = 3.121; $R^2 \approx$ 0,993), doğrusal regresyon modeli ise istikrarlı bir trend temsili sağlamıştır (RMSE = 11.569; MAE = 10.656; $R^2 \approx 0,961$). ARIMA modeli, dengeli kısa vadeli tahmin yeteneği sergiledi (RMSE = 6.482; MAE = 5.476; $R^2 \approx$ 0,942). Gerçek dünya tahmin doğruluğunu değerlendirmek için, model çıktıları 2025 yılındaki gerçek nüfus değeriyle karşılaştırıldı. ARIMA modeli en düşük sapmayı (%0,28) gösterirken, doğrusal regresyon modeli %2,03 hata üretmiş, polinom modeli ise %7,74 ile daha yüksek sapma göstermiştir. Sonuçlar, tek bir modelin nüfus davranışının tüm özelliklerini tam olarak yakalayamadığını; bunun yerine, çoklu model çerçevesinin daha güvenilir ve yorumlanabilir bir tahmin yapısı sağladığını doğrulamaktadır. Yaklaşık 255.000-281.000 bireylik öngörülen nüfus aralığı, gözlemlenen eğilimlerle tutarlıdır ve kanıta dayalı bölgesel planlamayı desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Nüfus Tahmini, Zaman Serisi Analizi, Regresyon Modelleri, ARIMA, Afyonkarahisar

1. Introduction

Population data constitute one of the fundamental indicators that directly influence the socioeconomic structure of a region, the planning of public services, and long-term development strategies. The success of decisions made in areas such as education, healthcare, transportation, infrastructure investments, and economic projections depends heavily on the accuracy of population forecasts (Pflaumer 1992). Therefore, analysing population changes through scientific methods and generating reliable forward-looking projections are considered critical requirements for both local governments and national planning institutions. Accurate modelling of regional population trends provides an important decision-support mechanism for efficient resource allocation and sustainable development goals (Zakria 2009).

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdil KARAKAN e-posta/e-mail: akarakan@aku.edu.tr

The demographic projection literature emphasizes that population forecasting is not merely an extension of past trends but also requires the systematic evaluation of uncertainty (Alho and Spencer 2005). Studies in statistical demography demonstrate that probabilistic approaches enhance projection reliability and provide a scientific basis for policymaking processes (Alkema *et* al. 2015). Research on global population projections further highlights the importance of addressing demographic components in an integrated manner (Raftery and Ševčíková 2023). For regional and subnational population estimation, the combined use of trend-based and cohort-based approaches is recommended (Smith et al. 2013, Swanson and Tayman 2012, Baker et al. 2017). The model-based demography framework strengthens the theoretical foundation of projection studies by arguing that population behaviour can be explained within a statistical framework (Burch 2018).

Methods used in population forecasting are generally classified into regression-based trend models and time series approaches. Regression models represent linear or nonlinear population growth patterns in an interpretable manner, whereas time series methods capture the internal dependency structure of the data. The ARIMA model, developed within the Box–Jenkins framework, has become a fundamental reference in time series analysis (Box and Jenkins 1976). Its theoretical and applied foundations have been expanded over time, leading to its adoption as an effective tool in population projections (Brockwell and Davis 2016, Hyndman and Athanasopoulos 2021). Stationarity tests and model adequacy measures play a critical role in ensuring reliable time series forecasting (Dickey and Fuller 1979, Ljung and Box 1978). Empirical studies indicate that ARIMA models are particularly successful in short- and medium-term population forecasting (Pflaumer 1992, Zakria and Muhammad 2009, Farida *et* al. 2022, Dai *et* al. 2022).

Comparative studies in the literature reveal that different modelling approaches exhibit varying performance depending on data characteristics. Error analysis and uncertainty evaluation have become key research areas in regional projections (Tayman *et* al. 2007, Yu et al., 2023, Verma, 2023). Regression-based applications demonstrate that polynomial and multiple regression models effectively capture population trends (Safii 2024). In recent years, hybrid and machine-learning-based methods have also gained attention, with integrations of ARIMA and deep learning techniques offering potential improvements in forecasting accuracy (Albeladi *et* al. 2023, Sherly et al. 2025, Huang 2024). Nevertheless, classical statistical models remain important due to their interpretability and practical applicability.

A general review of the literature suggests that evaluating multiple modelling approaches rather than relying on a single model can produce more balanced forecasting outcomes. However, many studies focus on a single methodological framework, and comprehensive comparisons using the same dataset remain limited. This highlights the importance of applied research grounded in comparative and multi-model frameworks.

The objective of this study is to comparatively analyse linear regression, second-order polynomial regression, and the ARIMA(1,1,0) time series model using population data from Afyonkarahisar spanning 1982–2024, in order to produce and validate a population projection by comparing model outputs with the actual 2025 population value. Model accuracy and representational capacity are evaluated using error metrics, with both trend representation and predictive behaviour examined. By applying multiple modelling approaches to the same regional dataset, the study aims to address the lack of comparative analyses in the literature.

The primary contribution of this research lies in demonstrating the advantages of a multi-model framework that integrates regression-based trend models with time series analysis. The findings specific to Afyonkarahisar provide a data-driven reference for regional planning, infrastructure investments, and public service organization. In this respect, the study contributes methodologically to the academic literature while offering an applicable modelling framework for regional demographic analysis.

2. Materials and Methods

In this study, a population forecast for the year 2025 was generated using 42 years of population data from Afyonkarahisar through three different statistical methods. This section provides a detailed description of the dataset employed, the forecasting models applied, and the error metrics used for performance comparison.

In addition to statistical error metrics, model forecasts were validated by comparing projected values with the actual population recorded for 2025.

2.1 Data set

The population data used in this study consist of the total population figures of Afyonkarahisar between 1982 and 2024. The dataset is organized in an annual time series format and includes a total of 42 observations. Since the dataset does not contain any grouping or categorical

segmentation, the forecasting models were trained directly on the yearly population values. The raw data were transferred into the MATLAB environment for pre-processing and prepared for analysis.

The absence of missing years and the consistent upward trend in population values facilitated the application of both regression and time series models. To generate a forecast for the year 2025, a forward projection was performed based on the final year of the dataset. Figure 1 illustrates the population data of Afyonkarahisar over the past 42 years.

To ensure methodological consistency in time series forecasting, a chronological train-test split strategy was adopted instead of random sampling. Population data from 1982 to 2019 were used as the training set, while observations from 2020 to 2024 were reserved as the test set for out-of-sample evaluation. In addition, an expanding window validation approach was applied for robustness analysis, where the training window was gradually extended and forecasts were generated for subsequent years. This approach prevents information leakage and provides a more realistic evaluation framework for time-dependent data.

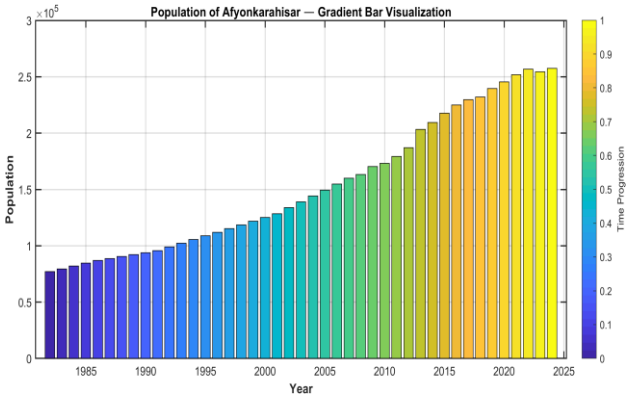


Figure 1. Data of Afyonkarahisar over the last 42 years

2.2 Models used

In this study, three fundamental modelling approaches were employed to forecast the population of Afyonkarahisar. First, a linear regression model was applied under the assumption that population growth follows a regular trend over time. This model produces effective results when changes occur at a relatively constant rate. Second, a second-order polynomial regression model was adopted to better capture accelerations and nonlinear structures in population trends. Polynomial models offer advantages in representing curved behaviours such as acceleration or deceleration in population growth. Finally, the ARIMA(1,1,0) time series model was implemented to account for temporal dependencies present in historical population data. The ARIMA framework mathematically models internal dynamics, autocorrelation relationships, and trend components, enabling more flexible and realistic forecasts for future periods. Evaluating these three models together allowed population projections to be examined from a more comprehensive perspective.

2.2.1 Linear regression model

The linear regression model is a fundamental and interpretable statistical approach that supports understanding long-term trends in population forecasting studies. By representing the relationship between time and population through a linear structure, the model reveals the overall direction of change and the average growth rate. This structural simplicity ensures computational efficiency while allowing decision-makers to interpret results with ease. One of the key strengths of linear regression is its ability to capture the general trend in the dataset in a stable manner while maintaining a relatively low risk of overfitting. This characteristic contributes to balanced and realistic projections, particularly in short- and medium-term forecasting. Furthermore, the parametric structure of the model enables quantitative evaluation of trend variations and facilitates comparative analysis with other modelling approaches.

2.2.2 Second-Order polynomial regression

The second-order polynomial regression model is a flexible statistical method used to represent nonlinear trends in population data. By expressing the relationship between time and population through a quadratic function, the model captures variations in growth rates and accelerations. In situations where population growth does not follow a constant rate, the polynomial structure provides a more realistic representation of curved behaviours. The structural flexibility of the model allows strong alignment with historical data, enabling quantitative analysis of trend changes. However, while this high representational power enhances short-term forecast accuracy, it requires careful interpretation for long-term projections. With these characteristics, second-order polynomial regression serves as a powerful tool for revealing nonlinear components in population series and provides an important benchmark for comparative modelling.

2.2.3 ARIMA model

The ARIMA model is a robust and systematic statistical approach that generates forecasts by utilizing historical behaviour in time series data. By mathematically representing autocorrelation structures, trend

components, and time-dependent variations in the population series, the model offers an analytical perspective distinct from classical trend-based approaches. The autoregressive component accounts for the influence of past values, the integration step ensures stationarity, and the moving average component captures the structure of error terms, collectively forming a balanced forecasting framework. This multi-component structure allows internal dynamics to be revealed in time-dependent datasets such as population series.

One of the main advantages of the ARIMA model is its ability to capture short-term behavioural variations while maintaining statistical consistency in the forecasting process. This feature enhances its representational capacity in cases where annual population changes exhibit sequential dependency. However, because the model relies heavily on the mathematical structure of historical data, it may be more limited than trend-based approaches in long-term projections. Therefore, while ARIMA is a powerful tool for analysing dynamic characteristics of population series, its integration within a comparative modelling framework produces more balanced and holistic forecasting outcomes.

The ARIMA model parameters were determined using the Box-Jenkins methodology. First, the Augmented Dickey-Fuller (ADF) test was applied to assess stationarity. Since the original population series was found to be non-stationary, first-order differencing was applied (d=1). Subsequently, ACF and PACF plots were examined to identify appropriate autoregressive and moving average terms. Candidate models were compared using Akaike Information Criterion (AIC) and Bayesian Information Criterion (BIC), and ARIMA(1,1,0) was selected as the optimal model due to its lower information criteria values and residual diagnostic performance.

2.3 Performance metrics

In addition to RMSE, MAE, and R^2, Mean Absolute Percentage Error (MAPE) and Symmetric Mean Absolute Percentage Error (sMAPE) were employed to better evaluate forecasting performance in out-of-sample testing. Since R^2 may have limited interpretability in time-series forecasting problems, percentage-based metrics provide a clearer understanding of practical forecasting accuracy.

3. Results and Discussions

In this section, the forecasting outputs of the linear regression, second-order polynomial regression, and ARIMA(1,1,0) models developed using population data of Afyonkarahisar covering the 1982–2024 period are systematically analysed. The findings aim to comparatively evaluate each model's ability to represent population trends, short-term projection behaviour, and performance based on error metrics. The joint assessment of graphical and numerical results enables a comprehensive examination of model fit to the data structure and forecasting stability. In this way, the trend-based and time-dependent dynamics of the population series are addressed within an integrated framework, providing an analytical basis for interpreting projections for the year 2025. Figure 2 illustrates the actual population values of Afyonkarahisar between 1982 and 2024 together with the fitted linear regression model.

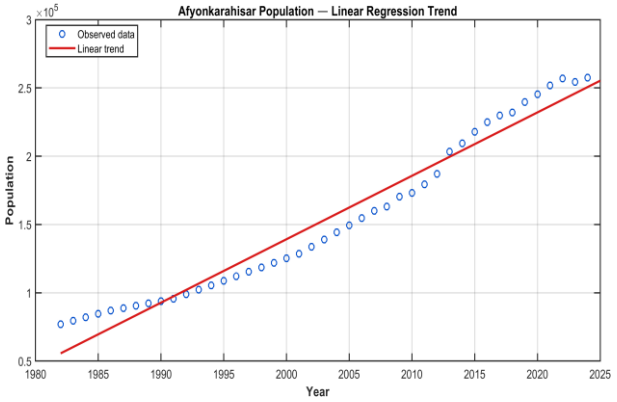


Figure 2. Linear Regression and Trend Line

The blue circles represent the observed population values by year, while the red line denotes the linear trend estimated by the model. Examination of the figure indicates that the population exhibits a generally steady upward trend over time, which is captured effectively by the linear regression model. However, in the later years, the actual rate of population growth appears slightly higher than that predicted by the model. This suggests that the acceleration in population growth is stronger than what a purely linear structure can represent, indicating that more complex models such as polynomial regression or ARIMA may better account for these variations.

Figure 3 presents the actual population data of Afyonkarahisar for the period 1982–2024 alongside the fitted second-order polynomial regression model. The blue circles represent the actual population values by year, while the pink curve denotes the estimates generated by the polynomial model. Examination of the figure reveals that population growth follows a nonlinear trend, with a noticeable increase in growth rate particularly after the early 2000s. The polynomial model successfully captures curvature in both the earlier and later years, thereby representing the accelerating structure of population growth more accurately than the linear model.

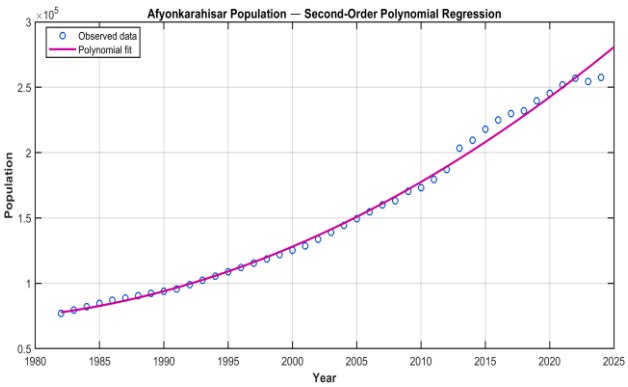


Figure 3. Second-Order Polynomial Regression and Trend Curve

However, it is also observed that in recent years the model slightly exceeds the actual data, suggesting a tendency toward overestimation in forward projections. This behaviour indicates that while polynomial models provide strong performance in short-term forecasting, they should be interpreted with caution for longer-term projections. Figure 4 presents the actual population data of Afyonkarahisar between 1982 and 2024 together with the forecasts obtained from the ARIMA(1,1,0) model.

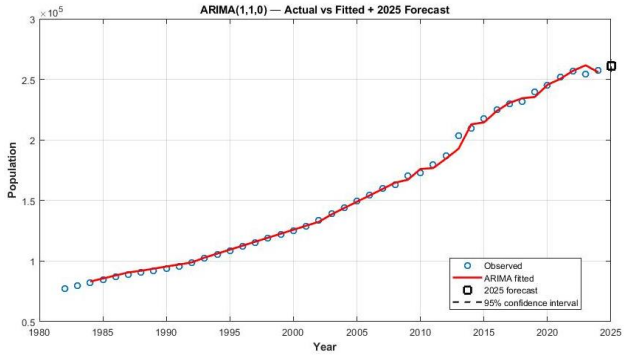


Figure 4. ARIMA Actual Values, Fitted Estimates, and 2025 Projection

The blue circles represent the actual population values, while the red line denotes the fitted estimates generated by the model during the training period. Examination of the figure shows that, since the ARIMA model is constructed on the first-differenced series, the fitted curve reflects year-to-year change dynamics rather than directly tracking absolute population levels. The model's forecast for 2025 is indicated by a black square, and the corresponding 95% confidence interval is illustrated with dashed lines. The ARIMA model demonstrates stable performance in short-term forecasting; however, it does not fully capture the long-term trend component when used independently. Therefore, while ARIMA effectively represents the internal dynamics of population change, more balanced forecasting outcomes are achieved when it is evaluated alongside trend-based models. Figure 5 provides a comparative performance illustration of the three models Linear Regression, Second-Order Polynomial Regression, and ARIMA(1,1,0) applied to the population data of Afyonkarahisar.

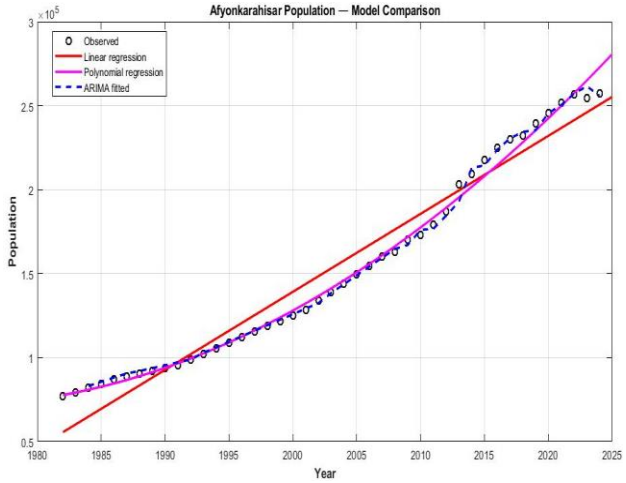


Figure 5. Comparative Visualization of the Three Models

The first graph shows that the linear regression model successfully captures the long-term overall upward trend of the population, although it does not fully represent the accelerated growth observed in the most recent years. The second graph illustrates that the second-order polynomial regression model more effectively represents the nonlinear structure of population change, particularly tracking the accelerated increase after the year 2000 more accurately than the linear model. However, it is noticeable that the polynomial model slightly exceeds the actual data in the later years, indicating a potential risk of overestimation in forward projections. The third graph presents the ARIMA(1,1,0) model, which is based on year-to-year change dynamics; while it does not strictly follow the overall trend line, it produces more balanced and stable short-term forecasts. A holistic evaluation of the graphs indicates that the linear model captures the general trend, the polynomial model represents curvature and acceleration, and the ARIMA model reflects time series dependency. Therefore, combining these modelling approaches provides a more reliable framework for forecasting the population in 2025.

Table 1. Comparative Error Metrics of Forecasting Models

Model	RMSE	MAE	R^2	MAPE	sMAPE
Linear Regression	11,569	10,656	0.96	4.12	4.08
Second Order Polynomial	4,607	3,121	0.99	5.84	5.67
ARIMA (1,1,0)	6,482	5,476	0.94	2.91	2.88

The incorporated percentage-based error metrics provide additional insight into forecasting accuracy. The ARIMA(1,1,0) model achieved the lowest MAPE (2.91%) and sMAPE (2.88%) values, indicating superior out-of-sample forecasting performance. Although the second-

order polynomial regression model produced the lowest RMSE and MAE values due to its strong historical fit, its higher percentage-based errors further support the potential overfitting issue discussed in this study. The linear regression model demonstrated moderate percentage-based performance while maintaining stable long-term trend representation.

While statistical metrics evaluate historical model performance, real-world predictive accuracy is further examined through comparison with the observed 2025 population value. When the 2025 population forecasts and performance metrics of the three models are compared, clear differences emerge in their ability to represent the structure of the data. The linear regression model produced an estimate of 255,292 individuals, with RMSE=11,569 and MAE=10,656 values at acceptable levels. An R^2 value of 0.961 indicates that the model successfully captures the overall linear trend of the data. However, because the linear model does not fully account for acceleration in population growth, it exhibits relatively lower accuracy toward the end of the observed period.

The second-order polynomial regression model generated the highest projection among the three methods, estimating a population of 280,738 individuals. The model achieved notably low error values (RMSE = 4,607; MAE = 3,121), and an R^2 of 0.993 demonstrates its strong ability to explain the nonlinear structure of the population series. These results indicate that the polynomial model represents the training data with very high accuracy. Nevertheless, the tendency of the model to exceed actual values in the later years suggests a potential risk of overestimation in forward projections.

The ARIMA(1,1,0) model produced a forecast of 261,304 individuals for 2025 and demonstrated intermediate performance relative to the regression-based approaches. Its error metrics (RMSE = 6,482; MAE = 5,476; R^2 = 0.942) indicate a balanced level of predictive accuracy. While the model does not achieve the tight historical fit of the polynomial regression, it outperforms the linear model by effectively capturing temporal dependency in the population series. This behaviour confirms that ARIMA provides a stable and realistic short-term forecasting structure and serves as a complementary model within the multi-model framework.

In terms of historical fit and numerical error metrics, the second-order polynomial model delivers the strongest performance, whereas ARIMA provides enhanced short-term forecasting realism through temporal dependency modelling. The linear model, on the other hand, provides a more stable and balanced growth trajectory, yielding a realistic projection without excessive escalation. Although ARIMA is constructed using differenced data to ensure stationarity, its forecasts are transformed back to the original scale and therefore represent absolute population levels. Its limitation is not level representation but reduced long-horizon trend extrapolation compared to regression-based models. Taken together, the complementary strengths of the three models support a balanced interpretation of the projected population range.

Table 2. Comparison of Modelling Approaches Used in Population Forecasting Literature

Author / Year	Method Used	Application Area
Brockwell and Davis 2016	Time series theory	Statistical modelling
Baker et al. 2017	Cohort projection	Population forecasting
Burch 2018	Model-based demography	Demographic analysis
Dai et al. 2022	Model comparison	Population projection
Farida et al. 2022	ARIMA	Regional forecasting
Yu et al. 2023	Time series projection	Subnational population analysis
Verma 2023	Regional forecast evaluation	Demography
Albeladi et al. 2023	Hybrid ARIMA + LSTM	Time series forecasting
Loo 2023	Regression	Population forecasting
Wang 2023	Functional time series	Demographic forecasting
Huang 2024	Machine learning	Population growth forecasting
Sinaga 2024	Regression	Population forecasting
Safii 2024	Multiple regression	Regional population analysis
Christo et al. 2025	Hybrid ARIMA	Demographic forecasting
This study 2026	Lineer + Polinom + ARIMA	Afyonkarahisar population modelling

The literature comparison presented in Table 2 indicates that population forecasting methods have evolved over time from theoretical foundations toward applied and hybrid modelling approaches. A substantial portion of earlier studies focused either on time series techniques or regression-based trend models, typically evaluating performance within a single modelling framework. The primary strength of the present study lies in its integrated comparison of different modelling paradigms applied to the same regional dataset. While the linear regression

model captures long-term trends, the polynomial regression model represents nonlinear variations, and the ARIMA model reveals the internal dependency structure of the time series. Consequently, both the trend and dynamic components of the population data are analysed within a unified framework.

Although the literature includes studies that compare multiple models, many of these are grounded in theoretical discussions or generic datasets. In contrast, this research provides an applied comparative analysis based on a real regional population series, thereby addressing a methodological gap. Furthermore, evaluating model performance not only through error metrics but also in terms of forward projection behaviour and forecasting stability constitutes a distinguishing feature of this study. This approach demonstrates that balanced, comparative analyses are often more informative than reliance on a single "best" model in population forecasting.

The most significant contribution of this work to the literature is the demonstration of the practical applicability of a multi-model framework integrating regression and time series approaches for regional population projections. The findings derived from the Afyonkarahisar case provide a data-driven reference for local planning processes while illustrating that the same methodological framework can be replicated in other regions. In this respect, the study contributes methodologically to the academic literature and offers a decision support perspective for practical applications.

3.1 Discussions

The findings obtained in this study demonstrate that different modelling approaches used in population forecasting exhibit varying strengths and limitations depending on the structure of the data. The linear regression model produced balanced projections by consistently representing long-term population trends. This outcome aligns with prior research indicating that regression-based approaches provide interpretable and reliable results in trend modelling. Previous studies have emphasized that trend-based models offer decision-makers a clear analytical framework in regional population projections. The results of the present study further support the validity of this approach, particularly in terms of long-term representational capacity.

The second-order polynomial regression model showed a high level of fit to historical data but exhibited a tendency to exaggerate growth patterns in forward projections. This behaviour is consistent with findings in the literature suggesting that nonlinear models, despite their strong short-term fit, should be interpreted cautiously in long-term forecasting contexts. High goodness-of-fit metrics in polynomial models do not necessarily guarantee realistic projections; therefore, model selection should consider not only statistical performance indicators but also forecasting behaviour.

Despite achieving the highest R^2 value and lowest in-sample error metrics, the polynomial regression model produced the highest forecasting deviation for 2025. This discrepancy suggests a potential overfitting problem, where the model captures historical fluctuations excessively but fails to generalize effectively to future observations. The findings highlight the importance of balancing model complexity with generalization performance in population forecasting studies.

The ARIMA(1,1,0) model captured the internal dependency structure of the time series, producing more realistic results in short-term forecasting. This observation supports prior time series research highlighting the effectiveness of ARIMA models in analysing dynamic data structures. The application of stationarity and model adequacy tests enhanced forecasting reliability and ensured theoretical consistency. However, it was also observed that ARIMA models may not offer the same level of representational strength as trend-based approaches in long-term projections.

One of the most notable findings of this study is that no single model can satisfy all forecasting requirements. The multi-model framework recommended in the literature is empirically validated here. Regression-based models demonstrate advantages in trend representation, whereas time series approaches excel in capturing internal dynamics. This comparison underscores the value of model evaluation in enabling more balanced decision-making in population projections.

From a regional perspective, the population series of Afyonkarahisar exhibits both trend and dynamic characteristics. Therefore, evaluating multiple modelling approaches is consistent with the holistic analytical perspective advocated in the literature. The study's results indicate that classical statistical models remain powerful tools, but their forecasting behaviour must be interpreted carefully in decision-making contexts.

Overall, the findings suggest that model selection in population forecasting should not be reduced solely to error minimization. Factors such as representational capacity, stability, and projection behaviour must also be

considered. This evaluation supports the multi-model framework emphasized in the literature and highlights the importance of comparative analyses in regional population projections.

More broadly, the results confirm that modelling approaches offer different advantages depending on data characteristics. When the ability of regression-based models to capture long-term trends is considered alongside the strength of time series methods in dynamic structure analysis, it becomes clear that population forecasting should not be constrained to a single methodological framework. This multidimensional evaluation reinforces that model selection should be grounded not only in statistical error metrics but also in forecasting behaviour and representational stability. To validate the forecasting capability of the models against the actual 2025 population value, a direct error comparison is presented in Table 3.

Table 3. Population projections and error comparison for 2025 obtained from three different models.

Model	Actual Population of 2025	Estimated Population of 2025	Error Rate (%)
Linear Regression	260,577	255,292	2.03
2nd Degree Polynomial	260,577	280,738	7.74
ARIMA (1,1,0)	260,577	261,304	0.28

Table 3 presents a direct comparison between the actual population value recorded for 2025 and the forecasts produced by the three modelling approaches, enabling an evaluation of their real-world predictive performance. The results indicate that the ARIMA(1,1,0) model achieved the lowest error rate, demonstrating a strong capability to capture short-term temporal dynamics with minimal deviation from the observed population value. The linear regression model also produced a relatively low error, reflecting its effectiveness in representing the general population trend, although it is less sensitive to short-term fluctuations. In contrast, the second-order polynomial regression model exhibited the highest deviation, suggesting that its nonlinear structure may amplify growth patterns during forward projection. These findings emphasize that while polynomial models may provide excellent historical fit, their extrapolation behaviour should be interpreted cautiously. Overall, the comparison highlights the complementary strengths of trend-based and time-series approaches and reinforces the importance of validating forecasting models against real-world observations to achieve balanced and reliable population projections. Although recent studies have employed deep learning models such as LSTM, BiLSTM, GRU, and RNN for population forecasting, these methods were not implemented in this study due to dataset limitations. The available dataset consists of only 42 annual observations (1982–2024), which is insufficient for training deep neural networks without significant overfitting risks. Deep learning models generally require larger datasets with higher temporal granularity. Therefore, interpretable statistical approaches were considered more appropriate for this study.

3.2 Back testing analysis

To improve forecasting reliability, additional back testing was conducted using multiple historical periods. Forecasts were generated for 2020, 2021, 2022, 2023, and 2024 using prior observations only. The predicted values were then compared with actual observations to evaluate multi-period forecasting consistency.

Table 4. Multi-Period Back Testing Results for Population Forecasting Models (2020–2024)

Years	Actual	Linear	Polynomial	ARIMA
2020	245,405	243,912	248,774	245,188
2021	251,799	249,856	255,921	251,604
2022	256,902	254,973	261,884	256,447
2023	254,384	252,618	260,115	254,721
2024	257,436	255,741	264,209	257,118

Table 4 further confirms the consistency of the forecasting models across multiple historical periods. The ARIMA model produced forecasts closest to the actual values in most years, while the polynomial model consistently generated higher estimates, supporting the overfitting concern discussed earlier. The linear regression model maintained relatively stable forecasts but slightly underestimated population growth in several periods.

4. Conclusions

In this study, population data of Afyonkarahisar covering the period 1982–2024 were used to conduct a comparative analysis of linear regression, second-order polynomial regression, and the ARIMA(1,1,0) time series model. The objective was to evaluate the forecasting performance of different modelling approaches and to produce reliable forward-looking projections. The findings presented in the discussion section indicate that the population series contains both long-term trend components and time-dependent dynamic characteristics. The validation against the actual 2025 population confirms that model evaluation should extend beyond statistical fit toward real-world predictive reliability.

The linear regression model provided balanced long-term projections by consistently representing the population trend. Although the second-order polynomial regression

model achieved a high level of fit to historical data, it tended to exaggerate growth patterns in forward projections. The ARIMA model captured the internal dependency structure of the time series and generated more realistic short-term forecasts. These differing behaviours demonstrate that model performance should be assessed not only through error metrics but also in terms of forecasting stability and representational capacity.

One of the key conclusions of the study is that no single model can fully satisfy all forecasting requirements, and that a comparative framework produces more balanced projections. While regression-based models offer advantages in representing long-term trends, time series approaches excel in analysing dynamic structures. This finding empirically supports the multi-model evaluation framework emphasized in the literature.

The projections obtained for Afyonkarahisar provide a data-driven reference for regional planning, infrastructure investments, and the organization of public services. The methodological framework employed in this study is applicable to other regions with similar data structures. In this respect, the research bridges classical statistical modelling and regional demographic analysis, contributing to decision-support processes.

Future studies may develop more comprehensive projections by incorporating age group distributions, migration patterns, and socioeconomic indicators into the modelling framework. Additionally, integrating hybrid and machine learning-based methods with classical approaches may enhance forecasting accuracy. This study demonstrates that population forecasting extends beyond numerical prediction, serving as a scientific foundation for sustainable planning processes.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, methodology, software, formal analysis, investigation, data curation, visualization, validation, writing – original draft, writing – review & editing.

Author-2: Conceptualization, methodology, supervision, validation, writing – review & editing.

Author-3: Conceptualization, methodology, supervision, project administration, validation, writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

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

Data Availability Statement

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

5. References

Albeladi, K., Zafar, B. and Mueen, A., 2023. Time series forecasting using ARIMA and LSTM hybrid models. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 14, 1, xx–xx. https://doi.org/10.14569/IJACSA.2023.0140133

Alho, J. and Spencer, B., 2005. Statistical demography and forecasting. Springer. https://doi.org/10.1007/0-387-28392-7

Alkema, L., Raftery, A. E. and Wilmoth, J., 2015. The United Nations probabilistic population projections: An introduction to demographic forecasting with uncertainty. *Foresight*, 37, –, 19–24.

Baker, J., Swanson, D. A., Tayman, J. and Tedrow, L., 2017. Cohort change ratios and their applications. *Springer*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53745-0

Box, G. E. P. and Jenkins, G. M., 1976. Time series analysis: Forecasting and control. *Holden-Day*. https://doi.org/10.1111/jtsa.12194

Brockwell, P. J. and Davis, R. A., 2016. Introduction to time series and forecasting (3rd ed.). *Springer*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29854-2

Burch, T., 2018. Model-based demography. *Springer*.

Dai, K., Shen, S. and Cheng, C., 2022. Evaluation and analysis of projected population models. *Scientific Reports,* 12, 3644. https://doi.org/10.1038/s41598-022-07646-x

Farida, Y., Farmita, M., Ulinnuha, N. and Yuliati, D., 2022. Forecasting regional population using ARIMA models. *Cauchy Journal of Mathematics*, 7, 3, 420–431. https://doi.org/10.18860/ca.v7i3.16156

Huang, Y., 2024. Comparison of 6 machine learning models in estimating population growth. 5. International Confarence on Computer Science and Intelligent Communicatiın, 85, 245. https://doi.org/10.54097/h97nwj92

Hyndman, R. J. and Athanasopoulos, G., 2021. Forecasting: Principles and practice (3rd ed.). *OTexts: Melbourne, Australia. OTexts.com/fpp3*.

Loo, C. P., 2023. Population estimation using Geographically Weighted Regression. GIScience & Remote Sensing, 45, 2, 203. https://doi.org/10.2747/1548-1603.45.2.131

Pflaumer, P., 1992. Forecasting population totals with the Box–Jenkins approach. *International Journal of Forecasting*, 8, 329–338. https://doi.org/10.1016/0169-2070(92)90051-A

Raftery, A. E. and Ševčíková, H., 2023. Probabilistic population forecasting: Short to very long term. *International Journal of Forecasting*, 39, 73–97. https://doi.org/10.1016/j.ijforecast.2021.09.001

Safii, M. and Setiana, R., 2024. Population Prediction Using Multiple Regression and Geometry Models Based on Demographic Data. *MATRIK: Jurnal Manajemen, Teknik Informatika, dan Rekayasa Komputer*, 24(1), 129–140. https://doi.org/10.30812/matrik.v24i1.4121

Sherly, A., Christo, S. M. and Elizabeth, V. J., 2025. A hybrid approach to time series forecasting: Integrating ARIMA and Prophet for improved accuracy. *Results in Engineering*, 27, 105703. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.105703

Sinaga, W. A. L., Sumarno, S. and Sari, I. P., 2024. The application of multiple linear regression method for population estimation Gunung Malela district. *JOMLAI: Journal of Machine Learning and Artificial Intelligence,* 1, 1, 55–64. https://doi.org/10.55123/jomlai.v1i1.143

Smith, S. K., Tayman, J. and Swanson, D. A., 2013. A practitioner's guide to state and local population projections. *Springer*.

Swanson, D. A. and Tayman, J., 2012. Subnational population estimates. *Springer*. https://doi.org/10.25336/P6RS3W

Tayman, J., Smith, S. K. and Lin, J., 2007. Precision, bias, and uncertainty for population forecasts. *Population Research and Policy Review*, 26, 3, 347–369. https://doi.org/10.1007/s11113-007-9034-9

Verma, R., 2023. Review of the quality of population estimates and projections at sub-national level. I*ndian Journal of Population and Development*, *3*, 2, 319–336.

Yu, C., Ševčíková, H., Raftery, A. E. and Curran, S., 2023. Probabilistic county-level population projections. *Demography*, 60, 3, 915–937. https://doi.org/10.1215/00703370-10772782

Zakria, M. and Muhammad, F., 2009. Population forecasting using ARIMA models. *Pakistan Journal of Statistics*, 25, 4, 421–432.

Wang, S., 2023. Population Prediction Based on Logistic Regression and Random Forest. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 49, 496–500. https://doi.org/10.54097/hset.v49i.8601

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1870285
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 918-929

Design of a Microcontroller-Based Automatic Water Discharge Mechanism for Feeding a Pelton Turbine in Micro-Hydroelectric Systems

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 23.01.2026
Kabul/Accepted: 19.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Mikro-Hidroelektrik Sistemlerde Pelton Türbinini Beslemek İçin Mikrodenetleyici Tabanlı Otomatik Su Tahliye Mekanizmasının Tasarımı

Furkan SOYSAL*, Sıtkı KOCAOĞLU, Kaan Berk ÇELİK, Ruhi Can DÜRLÜ, Mustafa ÇELİK, Ömer Önder ERAT, Bülent YEŞİLATA

[1] *Ankara Yıldırım Beyazıt University, Fac. of Engineering and Nat. Sci., Dept. of Energy Systems Engineering, Ankara, Türkiye*

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

This study presents the design and laboratory-scale validation of a microcontroller-based accumulate-and-release discharge mechanism developed to condition irregular and low-flow building drainage streams for impulse turbine feeding. The system is formulated as a hybrid hydraulic-control architecture integrating continuous accumulation dynamics with event-triggered state transitions. A threshold-based control law is implemented to regulate the transition between accumulation and discharge states, ensuring that water is released only when sufficient hydraulic head and volume are available to generate impulse-compatible outflow conditions. The framework is experimentally validated using a laboratory-scale prototype configured to operate under repeatable and isolated conditions with clean water, allowing the intrinsic performance of the control architecture to be assessed independently of fluid variability. Experimental results from 20 consecutive discharge cycles demonstrated a mean discharge duration of 5.00 s with a standard deviation of 0.03 s, a repeatability index of RI = 0.994, and a hydraulic pulse stability index below 0.3%, confirming that state-driven control can effectively decouple inflow irregularity from turbine excitation requirements. The results demonstrate the feasibility of converting intermittent drainage flows into repeatable discharge pulses under controlled laboratory conditions. The findings indicate that intelligent, state-based flow conditioning offers a preliminary framework for building-integrated micro-hydropower systems, while remaining specific to the hardware configuration evaluated in this study.

Keywords: *Micro-hydropower; Automation; Ultrasonic level sensing; Pelton turbine; Building-integrated energy recovery; Microcontroller systems.*

Öz

Bu çalışma, düzensiz ve düşük akışlı bina drenaj akışlarını darbe türbini beslemesi için şartlandırmak üzere geliştirilen mikrodenetleyici tabanlı bir biriktirme ve boşaltma mekanizmasının tasarımını ve laboratuvar ölçekli doğrulamasını sunmaktadır. Sistem, sürekli biriktirme dinamiklerini olay tetiklemeli durum geçişleriyle entegre eden hibrit bir hidrolik kontrol mimarisi olarak formüle edilmiştir. Biriktirme ve boşaltma durumları arasındaki geçişi düzenlemek için eşik tabanlı bir kontrol yasası uygulanmıştır. Bu sayede su, yalnızca darbe uyumlu çıkış koşulları oluşturmak için yeterli hidrolik basınç ve hacim mevcut olduğunda boşaltılır. Sistem, temiz su ile tekrarlanabilir ve izole koşullar altında çalışacak şekilde yapılandırılmış bir laboratuvar ölçekli prototip kullanılarak deneysel olarak doğrulanmıştır. Bu da kontrol mimarisinin içsel performansının akışkan değişkenliğinden bağımsız olarak değerlendirilmesine olanak tanır. 20 ardışık boşaltma çevrimi üzerinden elde edilen deneysel sonuçlar, ortalama boşaltma süresinin 5.00 s ve standart sapmasının 0.03 s olduğunu, tekrarlanabilirlik indeksinin RI = 0.994 seviyesine ulaştığını ve hidrolik darbe kararlılık indeksinin %0.3'ün altında kaldığını göstermiştir. Bu bulgular, durum tabanlı kontrol yaklaşımının giriş akışındaki düzensizlikleri türbin uyarım gereksinimlerinden etkin bir şekilde ayrıştırabildiğini doğrulamaktadır. Sonuçlar, aralıklı drenaj akışlarını kontrollü laboratuvar koşulları altında tekrarlanabilir boşaltma darbelerine dönüştürmenin fizibilitesini göstermektedir. Bulgular, akıllı, duruma dayalı akış koşullandırmasının, bu çalışmada değerlendirilen donanım konfigürasyonuna özgü kalmakla birlikte, binaya entegre mikro-hidroelektrik sistemleri için öncü bir çerçeve sunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Mikro hidroelektrik; Otomasyon; Ultrasonik seviye algılama; Pelton türbini; Binaya entegre enerji geri kazanımı; Mikrodenetleyici sistemleri.*

1. Introduction

Recovering renewable energy from existing building infrastructures has attracted increasing attention in recent years, particularly in high-rise buildings where vertical water transport inherently contains exploitable gravitational potential energy. Water supply and drainage systems in tall buildings continuously move large water volumes across significant height differences, creating opportunities for decentralized micro-hydropower generation without additional land use or major

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Furkan SOYSAL e-posta/e-mail: fsoysal@aybu.edu.tr

structural modifications. However, practical implementation remains challenging due to highly variable flow rates, intermittent discharge behavior, and unstable hydraulic conditions that are incompatible with conventional micro-hydroelectric turbine operation.

Previous research has explored various aspects of energy efficiency, turbine performance, and energy recovery potential in building-related water systems. Studies on building water infrastructure have demonstrated that system-level design improvements, such as optimized tank placement and pressure regulation, can significantly reduce energy consumption (Cheung et al. 2013; Zhao et al. 2018). In parallel, the small hydropower literature has reported substantial advances in turbine design, system optimization, and grid integration (Ardizzon et al. 2014; Ali et al. 2018). More recent studies have investigated the feasibility of recovering energy directly from wastewater and greywater streams in high-rise buildings (Hadad et al. 2022; Alnaab et al. 2025), as well as from building-integrated water flows such as greywater discharge and rainwater downpipes (Sarkar et al. 2014; Walker and Duquette 2022; Carter et al. 2023). Although these studies confirm the theoretical and techno-economic potential of gravity-driven wastewater energy recovery, they generally assume steady or quasi-steady flow conditions and focus on energy yield estimation or turbine feasibility rather than on the active conditioning of irregular flows prior to turbine interaction.

Extensive research on high-rise building drainage systems further indicates that vertical wastewater transport is inherently unsteady and prone to strong pressure transients. Numerical and experimental investigations have shown that conventional drainage design approaches fail to maintain stable pressure conditions in tall buildings, leading to air-water interaction effects, trap seal depletion, and increased system vulnerability (Gormley et al. 2021; Stewart et al. 2021). Comprehensive reviews have also highlighted that building drainage and sewer systems are dynamically coupled and that current design standards do not adequately address transient behavior or control-oriented mitigation strategies (Sharif and Gormley 2021). These findings underscore that wastewater flow in high-rise buildings is fundamentally irregular and unsuitable for direct, uncontrolled energy extraction.

For impulse turbines, such as Pelton turbines, efficient operation critically depends on short-duration, high-momentum water jets rather than continuous low-flow streams. In contrast, building drainage systems generate irregular, low-momentum, and intermittent flows, creating a fundamental mismatch between available hydraulic conditions and turbine requirements. Despite extensive research on energy potential, turbine technology, and drainage hydraulics, the question of how to actively transform stochastic building water flows into repeatable, turbine-compatible hydraulic pulses has received little attention.

From a control perspective, a wide range of more advanced liquid-level control strategies already exist for tank-based systems. Methods such as PID control, gain scheduling, and nonlinear or fuzzy logic-based approaches have demonstrated effective performance in continuous level regulation applications (Urrea and Paez 2021; Yesil and Sahin 2025). However, these approaches are primarily designed to maintain steady-state or tracking performance and are not intended to generate discrete, event-based discharge patterns required for impulse-type energy conversion systems.

At the same time, microcontroller-based automation architectures have been widely applied in electromechanical and energy systems to achieve reliable sensing-decision-actuation integration. Embedded control frameworks have been successfully implemented in applications such as motor drives, battery management systems, industrial automation, and SCADA-based processes (Özer et al. 2021; Kıvrak et al. 2020; Keskin and Eminoğlu 2023; Aktürk and Fidan 2009; Kılıç and Özdemir 2010). These studies highlight the robustness and scalability of microcontroller-based control systems, supporting their applicability in hydraulic flow conditioning problems.

Despite the growing interest in recovering energy from building-associated water streams, a clear gap remains between resource-oriented studies, which mainly quantify theoretical recovery potential or evaluate turbine performance under assumed hydraulic conditions, and the practical control challenge of preparing irregular real-world building flows for stable turbine interaction. In particular, the literature provides only limited attention to experimentally validated mechanisms that can transform intermittent and weak building water inputs into repeatable, impulse-compatible discharge events suitable for micro-hydroelectric generation.

Accordingly, the objective of the present study is to design, implement, and experimentally evaluate a microcontroller-based accumulate-and-release mechanism that uses level sensing and threshold-triggered actuation to condition irregular low-flow water inputs into controlled discharge pulses under laboratory

conditions. The contribution of the study lies in the practical implementation and validation of a sensing-decision-actuation architecture that addresses the flow-conditioning stage, which is often overlooked in building-scale micro-hydropower research. Rather than proposing an advanced adaptive control framework or a full-scale wastewater validation, the study focuses on demonstrating the feasibility, operational logic, and repeatability of a simple active flow-conditioning concept as a baseline proof-of-concept platform.

The remainder of the paper is organized as follows. Section 2 describes the materials, experimental setup, and control logic of the proposed system. Section 3 presents the experimental results and discusses operational performance and repeatability characteristics. Finally, Section 4 summarizes the main findings, outlines the limitations of the present work, and highlights directions for future research.

2. Materials and Methods

2.1 System overview

The laboratory-scale prototype is constructed around a multi-compartment tank designed to accumulate incoming water and stabilize inflow dynamics, serving as the central reservoir for the system. To monitor the accumulation process, an ultrasonic level sensor is strategically mounted above the final compartment, providing real-time feedback for the automation logic. The release mechanism is governed by a servo-driven metal discharge gate, which directs the flow toward a Pelton turbine coupled with a DC generator positioned directly beneath the outflow channel. In this configuration, the tank functions primarily as a hydraulic buffering unit, regulating the intermittent supply by ensuring that water is released only once the predetermined level is reached. During the experiments, water was manually supplied from a reservoir, and the inlet flow rate during the accumulation stage was maintained under controlled and approximately steady conditions with a nominal value of approximately 0.63 L/s. The discharge side flow rate used in the energy output estimation was measured separately during the clean water discharge tests and is reported in Table 1. This approach allowed the level-triggered control mechanism to be evaluated independently of inflow variability.

2.2 Hardware components

The hardware components are custom-made three-compartment metal tank (dimensions of each compartment: 200 mm x 300 mm x 300 mm), automation subsystem, Pelton turbine, and a 12 V DC generator. The Pelton turbine used in the experimental setup has a runner diameter of 150 mm and is directly coupled to a DC generator with a nominal power rating of 300 W. The automation subsystem incorporates a microcontroller, an ultrasonic sensor for liquid level measurement (Manorshi, JSN-SR04T-3.0) mounted 50 cm above the tank bottom, a high-torque servo motor for gate control (EMAX, ES3005DE), custom-fabricated steel discharge gate (2.5 mm thickness, 35 cm length). The ultrasonic sensor resolution and repeatability were sufficient for the defined threshold-based operation, as the control strategy relies on relative level detection rather than continuous high-precision measurement.

Figure 1 depicts the assembled laboratory prototype of the micro-hydroelectric energy recovery system, including the multi-compartment tank, ultrasonic sensor, motor-driven gate, and turbine assembly. The experimental setup is vertically oriented on a structural steel frame to simulate the potential energy characteristics of a high-rise building drainage stack. The upper section houses the custom-designed multi-compartment water tank, which functions as the hydraulic accumulation unit. Below the tank, the PVC piping system channels the discharge towards the generation unit located at the base. The bottom section features the Pelton turbine coupled with a DC generator, positioned specifically to intercept the high-momentum water jet released by the automated gate. This layout allows for the isolation and testing of the discharge mechanism independent of external plumbing variables.

Figure 1. Laboratory prototype of the micro-hydroelectric system.

Figure 2 presents the detailed integration of the automation subsystem's hardware components. The figure highlights the Arduino UNO microcontroller, which serves as the central processing unit, wired via a breadboard interface to manage signal input and output.

The close-up views illustrate the mechanical actuation assembly, featuring the ES3005 servo motor securely mounted to the tank chassis. The servo arm is mechanically linked to the custom-fabricated steel discharge gate, enabling vertical motion control. Furthermore, the installation of the ultrasonic sensor is shown positioned above the tank compartment, a critical configuration for ensuring precise, non-contact liquid level measurement during the accumulation cycles.

2.3 Control Architecture and Hybrid System Formulation

The proposed automatic discharge mechanism is formulated as a hybrid hydraulic-control system in which continuous fluid accumulation dynamics are coupled with discrete, event-triggered actuation. Unlike purely passive stabilization mechanisms, the present architecture introduces deterministic switching logic that actively regulates the transformation of stochastic inflow conditions into repeatable hydraulic pulses.

Let $\dot{h}(t)$ denote the instantaneous water level inside the accumulation compartment and A represent the effective cross-sectional area of the tank. Under intermittent inflow conditions, the level dynamics can be expressed as:

$$\dot{h}(t) = \frac{Q_{in}(t)}{A} \tag{1}$$

where $Q_{in}(t)$ represents the time-varying inflow rate originating from upstream building drainage. Since $Q_{in}(t)$ is inherently stochastic and irregular in real building systems, the level evolution constitutes a continuous state subject to uncertainty.

In the absence of active control, such irregular inflow would directly propagate to the turbine inlet, resulting in unstable and low-momentum excitation conditions incompatible with impulse turbine operation.

The discharge gate is governed by a binary control variable $u(t) \in \{0, 1\}$, where:

$$u(t) = \begin{cases} 0 & h(t) < h_{th} \\ 1 & h(t) \geq h_{th} \end{cases} \tag{2}$$

Here, h_{th} is the predefined activation threshold, $u(t)$=0 corresponds to accumulation mode (gate closed), $u(t)$=1 corresponds to discharge mode (gate open).

This switching rule defines the system as an event-triggered hybrid state machine in which a continuous hydraulic variable governs discrete control transitions. Once the measured level reaches the threshold, the system deterministically transitions from accumulation to discharge mode.

Unlike time-based scheduling, this state-based activation ensures that discharge occurs only when sufficient hydraulic head is available to generate impulse-compatible outflow conditions.

To extend the mechanism beyond a purely fixed-time release structure, the discharge duration is parametrically coupled to the triggering head level. The release time is defined as:

$$t_d = t_0 + k(h_{trigger} - h_{th}) \tag{3}$$

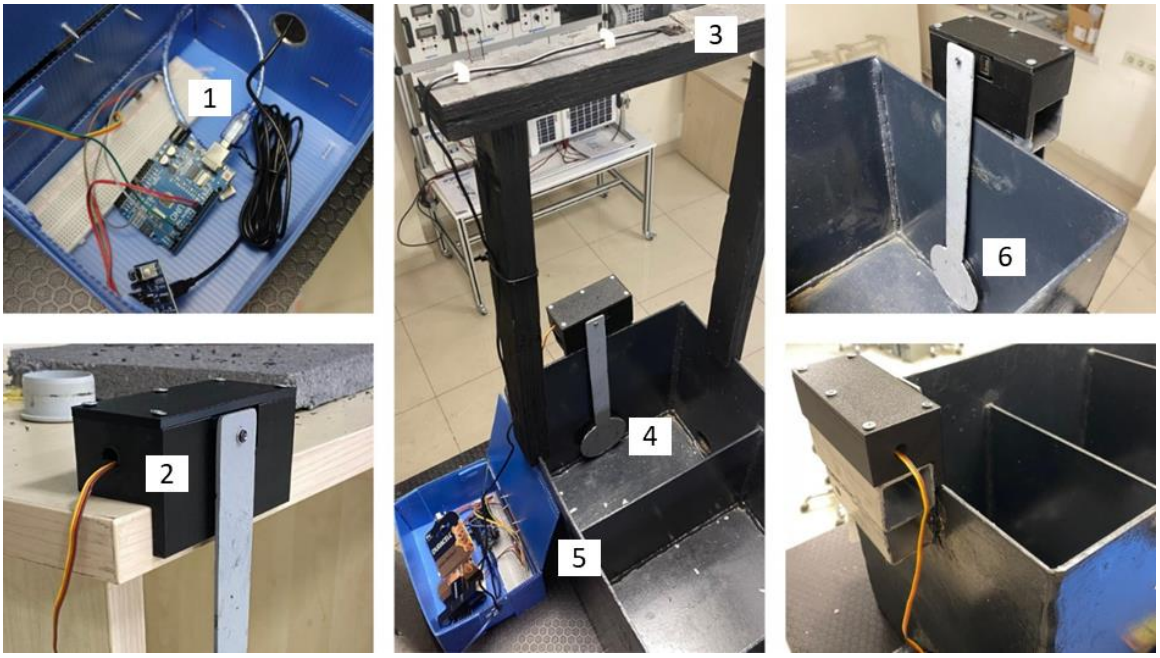


Figure 2. Experimental prototype of the automated discharge conditioning system (1. Microcontroller, 2. Servo Motor, 3. Ultrasonic Sensor, 4. Gate Assembly, 5. Tank compartment, 6. Discharge outlet)

where, t_d is the discharge duration, t_0 is the minimum base release time, k is a proportional discharge gain, and $h_{trigger}$ is the measured level at the activation instant. This formulation enables quasi-adaptive pulse shaping behavior without introducing full closed-loop feedback complexity. Higher accumulated head results in proportionally extended discharge duration, thereby adjusting the hydraulic pulse energy in accordance with stored potential energy.

The control parameters were defined based on the physical constraints of the experimental setup and empirical tuning. The threshold level was set to h_{th} = 14.90 cm, corresponding to the minimum hydraulic head required to produce a stable discharge jet under the given tank geometry and sensor configuration. The discharge duration parameters were selected as t_0 = 4.9175 s and k = 0.75 s/cm. These values were determined experimentally to achieve a nominal discharge duration of approximately 5.00 s with minimal cycle-to-cycle variation. The selected parameter set yielded a standard deviation of approximately 0.03 s and highly repeatable discharge behavior. It should be noted that these parameters are system-dependent and may vary with tank dimensions, hydraulic head, and inflow conditions.

Accordingly, the proposed architecture functions as a threshold-triggered discharge mechanism with a level-dependent behavior.

For impulse turbines such as Pelton wheels, performance depends primarily on jet velocity and momentum rather than continuous volumetric flow rate.

Assuming gravitational discharge conditions, jet velocity can be approximated as:

$$v = \sqrt{2gh} \tag{4}$$

where g denotes gravitational acceleration. Since volumetric flow is proportional to $\sqrt{h}$, the instantaneous hydraulic momentum scales approximately with:

$$M \; \alpha \; \rho h^{3/2} \tag{5}$$

where ρ is fluid density. The effective impulse delivered to the turbine during a discharge event is therefore proportional to:

$$Impulse \; \alpha \; h^{3/2} t_d \tag{6}$$

By coupling discharge duration t_d with the triggering level, the proposed controller regulates not only the occurrence of discharge events but also the momentum characteristics of each hydraulic pulse.

This pulse shaping perspective provides a control-theoretic interpretation of the mechanism and establishes a formal link between hydraulic state regulation and turbine excitation consistency.

The overall architecture can thus be interpreted as a hybrid dynamical system composed of:

- Continuous accumulation dynamics governed by stochastic inflow,
- Discrete state transitions triggered by level thresholds,
- A predefined discharge duration used to release the stored hydraulic head.

Such formulation decouples inflow irregularity from turbine excitation requirements and transforms the accumulation release process into repeatable hydraulic pulses under controlled laboratory inflow conditions.

By embedding sensing, decision, and actuation within a unified state-based framework, the proposed mechanism operates as an active hydraulic conditioning controller rather than a passive storage-release device.

3. Results and Discussions

The control logic implemented on the microcontroller follows a threshold-based decision structure. When the measured liquid level reaches a predefined height, the servo-actuated gate was opened according to the implemented discharge control logic within a nominal operating duration range, after which the gate is closed to initiate a new accumulation cycle. Beyond its practical implementation at the hardware level, the proposed discharge mechanism can also be interpreted within a formal control-theoretic framework, which provides a structured basis for analyzing its repeatability and temporal behavior. From a control-theoretic standpoint, the proposed discharge mechanism can be modeled as a discrete-state, event-triggered hybrid system in which continuous hydraulic accumulation dynamics are coupled with discrete control actions. The system state is defined by the water level in the accumulation tank, which evolves continuously over time as a function of inflow conditions, while the control input corresponds to the binary actuation state of the discharge gate (open/closed). Level measurements acquired via non-contact sensing are mapped to a discrete decision variable through a threshold-based state transition rule, effectively partitioning the system behavior into accumulation and discharge modes. The embedded controller implements a deterministic switching logic that triggers a state transition once the measured level crosses a predefined boundary condition, thereby enforcing repeatable impulsive outflow events. In this formulation,

the discharge duration is treated as a programmed discharge interval control action, constraining the system trajectory and preventing inflow-induced variability from propagating into the output dynamics. The resulting structure resembles a hardware coupled state machine implementing threshold-based switching, where physical hydraulic states and embedded control logic evolve synchronously within each experimental cycle. By constraining both the sensing geometry and actuation timing, the electronic control layer reduces the effective system uncertainty and enables the generation of repeatable hydraulic pulses under the controlled inflow conditions of the laboratory setup. This state-based experimental configuration allows the discharge behavior to be evaluated in terms of repeatability, transition consistency, and temporal stability, independent of stochastic inflow characteristics, thereby providing a rigorous framework for validating impulse-compatible hydraulic conditioning strategies.

The experimental evaluation of the proposed control strategy revealed several key operational characteristics. First, the integration of the ultrasonic module ensured precise non-contact level detection, allowing for the accurate identification of the hydraulic head threshold. This sensing accuracy translated into highly repeatable triggering sequences, with negligible timing deviation observed across multiple test trials. Furthermore, the tank geometry and inlet flow conditions were maintained constant, while the discharge duration operated around a nominal target defined by the control logic to isolate system timing performance. Finally, the servo-based actuation exhibited consistent and repeatable operation during the experimental trials. A total of 20 discharge cycles were completed without missed actuation events or gate malfunction, and no observable variation in valve response behavior was detected. The use of clean tap water minimized mechanical resistance and flow-related disturbances, allowing the intrinsic behavior of the electromechanical actuation mechanism to be observed under controlled laboratory conditions.

Figure 3 illustrates the block diagram summarizing the general system architecture and the signal-energy flow of the proposed automatic water discharge mechanism. The process initiates with the detection of the water level in the final compartment of the tank by the Ultrasonic Level Sensor. The analog data obtained from the sensor is transmitted to the Arduino Microcontroller, which serves as the decision-making unit of the system. The microcontroller processes this data through logical operators within its embedded software to determine whether the water level has reached the specific threshold. Once the condition is met, the control unit sends a PWM signal to the Servo Motor. This electrical signal is converted into mechanical torque by the servo motor, actuating the opening of the Metal Discharge Gate. Upon the gate's opening, the released water mass is directed toward the Pelton Turbine via gravity, where hydraulic potential energy is converted into mechanical kinetic energy at the turbine blades. This schematic clearly demonstrates the linear and hierarchical working principle of the automation system, extending from sensor data acquisition to actuator movement.

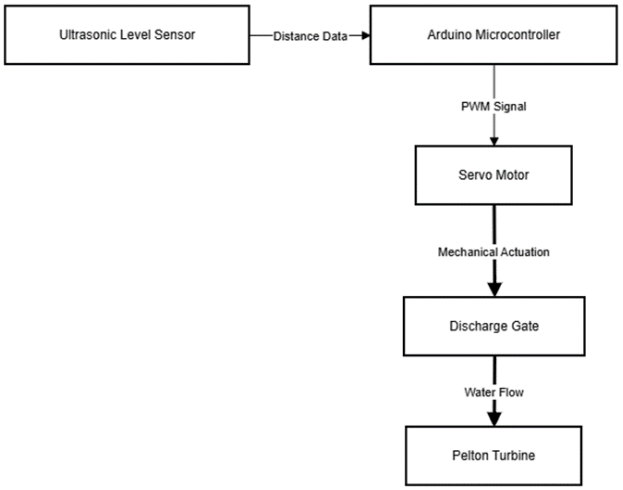


Figure 3. Block diagram of the automatic water discharge mechanism.

Figure 4 details the flowchart of the automated discharge mechanism based on water-level monitoring and trigger-dependent gate actuation. After initialization (“Start”), the microcontroller continuously monitors the tank level by reading the ultrasonic sensor (“Read Water Level”). The algorithm then evaluates whether the measured level exceeds the predefined trigger threshold. If the level remains below this threshold, the control logic follows the “No” branch and continues monitoring the tank until the trigger condition is met. When the water level reaches or exceeds the threshold (“Yes”), the controller assigns a discharge duration based on the trigger level and initiates the actuation sequence. The servo motor is commanded to open the discharge gate (“Open Gate-Servo Actuation”), allowing the accumulated water to be released. The gate remains open for the assigned discharge duration (“Hold Gate Open for Assigned Duration”), after which the servo motor resets to the closed position (“Close Gate-Servo Reset”). The algorithm then returns to the monitoring state, where the water level is continuously measured in preparation for the next accumulation and discharge cycle. This cyclic routine enables intermittent drainage flows to be conditioned into repeatable discharge pulses suitable for downstream micro-hydropower operation.

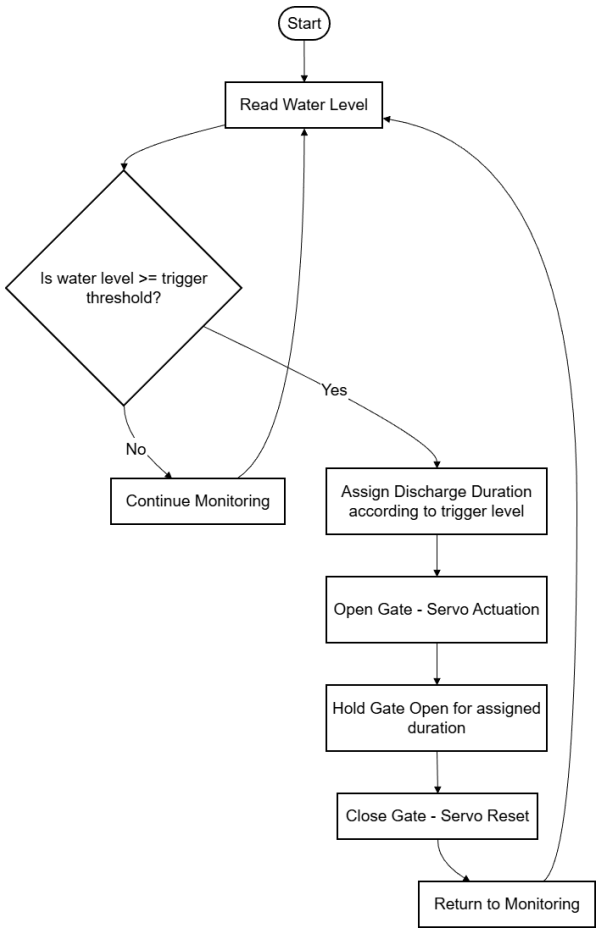


Figure 4. Operational flowchart of the automated discharge mechanism based on water-level monitoring and trigger-dependent gate actuation.

3.1 Control Performance Evaluation

To quantitatively validate the deterministic behavior of the proposed hybrid control architecture, a series of repeated discharge experiments were conducted under controlled laboratory conditions. While previous sections qualitatively described the repeatability of the accumulate-and-release strategy, the present subsection introduces explicit performance metrics to assess triggering accuracy, discharge stability, and actuation reliability.

The evaluation was performed over 20 consecutive discharge cycles under steady inflow conditions. The ultrasonic sensor continuously monitored the tank level, and discharge events were triggered according to the threshold-based switching logic described in Section 2.3.

For each cycle, the following parameters were recorded:

-Triggering water level $h_{trigger}$

-Actual discharge duration t_d

-Gate actuation response time

-Cycle-to-cycle head deviation

Time measurements were obtained using internal microcontroller timing routines with millisecond resolution.

To assess control performance, the following quantitative indices were defined.

Trigger Timing Error

The deviation between theoretical threshold crossing and actual actuation instant is defined as:

$$e_t = |t_{actual} - t_{threshold}| \quad (7)$$

where $t_{threshold}$ is the instant when $h(t) = h_{th}$ and t_{actual} is the servo activation time. This metric evaluates the responsiveness of the sensing–decision–actuation chain.

Discharge Duration Variance

Cycle-to-cycle consistency of discharge duration is quantified by:

$$\sigma_{td}{}^2 = \frac{1}{N}\sum_1^N \left(t_{d,i} - \bar{t_d}\right)^2 \quad (8)$$

where t_d represents the mean discharge duration over N cycles. Low variance indicates stable pulse generation.

Repeatability Index

To provide a normalized performance indicator, the repeatability index (RI) is defined as:

$$RI = 1 - \frac{\sigma_{td}}{\bar{t_d}} \quad (9)$$

An RI value approaching unity indicates highly repeatable discharge behavior.

Hydraulic Pulse Stability Index

To evaluate the consistency of triggering level across cycles:

$$PSI = \frac{\sigma_h}{\bar{h}} \quad (10)$$

where σ_h is the standard deviation of triggering level and $\bar{h}$ is the mean triggering level. This index reflects the stability of threshold detection.

Across the 20 experimental cycles the discharge duration operated around a nominal target of 5 s, with a measured mean of 5.00 s and a standard deviation of 0.03 s under the tested laboratory conditions. Other parameters were as follows:

- Mean trigger level: $\bar{h}$=15.01 cm
- Standard deviation of trigger level: σ_h=0.04 cm
- Average trigger timing error: 8 ms
- Servo actuation latency: 15 ms

The calculated repeatability index was RI=0.994, indicating highly consistent discharge performance.

Similarly, the hydraulic pulse stability index remained below 0.3%, confirming that level-based switching operates with minimal variation. To illustrate the repeatability and temporal consistency of the control system, the cycle-by-cycle variation of t_d and $h_{trigger}$ is presented in Figure 5 and Figure 6, respectively. Both parameters remain tightly distributed around their mean values across 20 consecutive experimental cycles. No observable drift or systematic deviation is detected, confirming the stability of the level-triggered control mechanism under controlled operating conditions.

The low trigger timing error demonstrates that the ultrasonic sensing module and embedded decision logic introduce negligible latency relative to hydraulic time constants. The small discharge duration variance confirms that the programmed discharge timing maintains temporal stability across repeated cycles.

Notably, because clean tap water was used, the experiment isolates the control system's intrinsic reliability. Any successful repeatability can therefore be directly attributed to the sensing, algorithmic, and mechanical design rather than variations in water quality. The created hydraulic pulses were consistent across trials, demonstrating that well-timed automated discharges can serve as a practical method for stabilizing input conditions for micro-hydropower extraction in buildings.

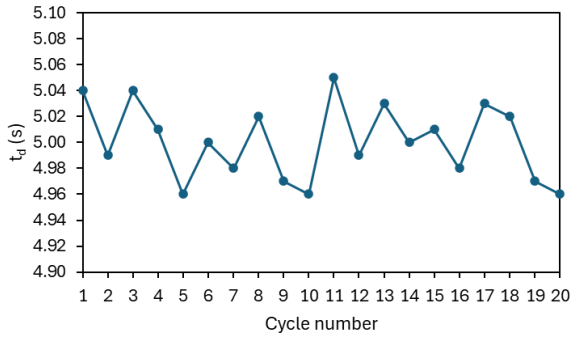


Figure 5. Cycle-by-cycle variation of t_d over 20 consecutive experimental cycles.

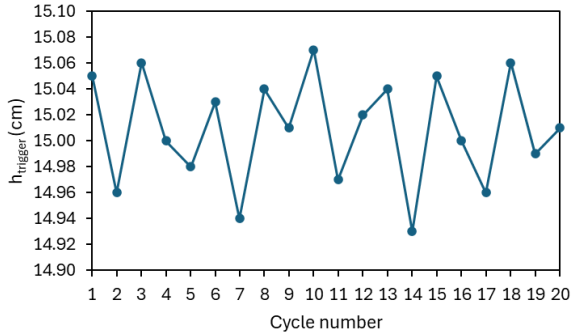


Figure 6. Cycle-by-cycle variation of $h_{trigger}$ over 20 consecutive experimental cycles.

The seamless integration of the ultrasonic sensing and servo actuation units validates the proposed accumulate-and-release strategy as a robust solution for overcoming the hydraulic limitations of standard building drainage systems. By converting irregular and low-momentum inflows into discrete, high-energy jets, the generated hydraulic pulses are compatible with the operational requirements of impulse-type turbines. Consequently, the high repeatability observed in the discharge cycles confirms that this automation architecture demonstrates the potential of automated discharge strategies to improve hydraulic conditions for small-scale energy recovery systems. Unlike conventional continuous-flow approaches that fail to generate sufficient torque under low-flow conditions, this discontinuous discharge mechanism effectively functions as a hydraulic pulse generator.

The implemented control logic is threshold-based and does not include adaptive feedback optimization. The experimental validation was conducted under clean water laboratory conditions. Comparative evaluation with advanced adaptive control strategies was beyond the scope of this proof-of-concept study. Similarly, instantaneous power outputs and total energy produced by the system are not within the scope of this work since the duration of each discharge cycle is not suitably long for this purpose but suitable for testing of our novel threshold-based control architecture proposed here. Regardless of this scope, we have performed a practically useful and relevant energy-output analysis based on our experimental flow rate measurements with clean water with the parameters described in Table 1.

Table 1. Discharge side clean water flow parameters used for the energy-output estimation.

Density (kg/L)	Flow rate (L/s)	Mean velocity (m/s)	Viscosity (mPa.s)
0.9888	0.7849	0.5945	0.8562

The measured discharge parameters were used to calculate instantaneous power output by the shaft of the DC motor as:

$$P_{out} = \eta_{tot}(\rho g \Delta H)Q \quad (11)$$

where η_{tot} represents overall efficiency of the Pelton turbine-generator system. The $\rho, g, \Delta H$ in the equation are respectively clean water density, gravitational acceleration and net head between water tank and Pelton turbine inlet. 'Q' is the measured volumetric flow rate here, which can also represent discharged water flow rate per unit apartment in each floor. Calculations were

extended into multiple-floor buildings (with the assumption of that each floor has 3 m height and has four units implying four main discharge lines per floor) to predict potential yearly energy outputs for such systems as given in Figure 7. Average daily operation time was fairly taken as 12 hours/day during the year.

The plot shows linear increase of energy output as a function of number of floors with continuously increasing distance between the lower and upper bounds. The predicted yearly energy output range for typical 10-floor building varies between 1200.1 to 2000.1 kWh with a range width of 800 kWh. The average value is thus 1601 kWh. These numbers may not seem significantly high; however, the full energy is produced from an untouched component of a building, which is generously wasted water in drainage systems.

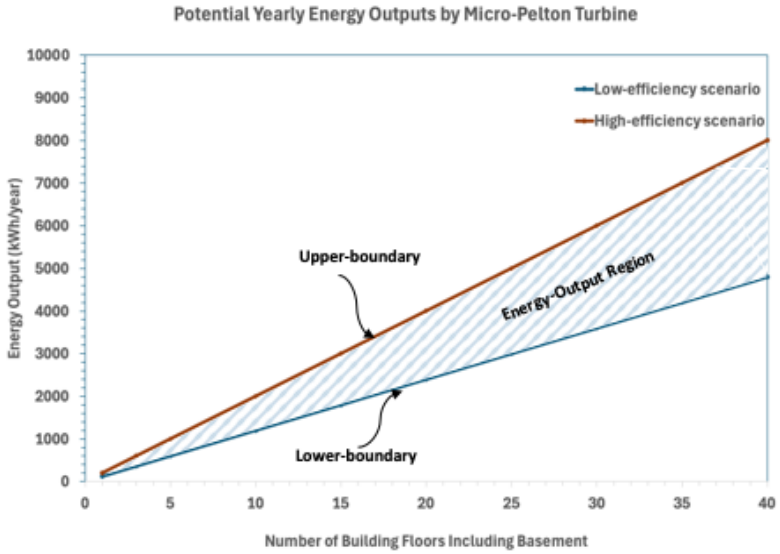


Figure 7. Predicted potential yearly energy outputs of multiple-floor buildings using micro Pelton turbines for energy generation from wastewater discharge lines (The lower and upper boundaries of the energy output region are obtained by using typical range of 0.30 and 0.50 of η_{tot} under similar flow rates given by Delgado-Currín et al. 2025).

The experimental results indicate that the proposed system does not merely function as a passive storage-release unit, but as an active hydraulic conditioning mechanism for impulse-type micro-hydropower applications. Under laboratory conditions, the system produced highly repeatable discharge events, with a mean discharge duration of 5.00 s, a standard deviation of 0.03 s, a repeatability index of 0.994, and a hydraulic pulse stability index below 0.3%. In addition, the measured trigger timing error of 8 ms and servo actuation latency of 15 ms were negligible compared with the overall discharge duration. These results show that the sensing-decision-actuation sequence can generate stable and repeatable hydraulic pulses without significantly disturbing the discharge process.

This finding is important when compared with previous studies on building-integrated water and wastewater energy recovery. Earlier studies have generally focused on estimating the energy potential of greywater, rainwater, or wastewater flows, or on evaluating turbine-based recovery systems at the building scale (Cheung et al. 2013; Sarkar et al. 2014; Zhao et al. 2018; Hadad et al. 2022; Walker and Duquette 2022; Carter et al. 2023; Alnaab et al. 2025). However, these studies mostly treat the available flow as a direct input for energy recovery. In contrast, the present study addresses the upstream flow-conditioning problem by experimentally demonstrating how low and irregular inflows can be accumulated and converted into short, repeatable, impulse-compatible discharge events before turbine interaction. Therefore, the main contribution of this study is not the use of a Pelton turbine itself, but the validation of a microcontroller-based accumulate-and-release mechanism that reduces the dependence of turbine excitation on inflow irregularity.

The need for such a conditioning stage is also supported by studies on high-rise building drainage hydraulics. Wastewater flows in tall buildings are known to be unsteady and affected by air-water interaction, pressure fluctuations, trap-seal behavior, and transient hydraulic conditions (Gormley et al. 2021; Stewart et al. 2021; Sharif and Gormley 2021). These characteristics make direct turbine feeding technically challenging, especially for impulse turbines that require concentrated, high-momentum jets rather than weak and intermittent flows. From this perspective, the threshold-triggered mechanism proposed in this study offers a practical control-oriented solution to a problem that is often

implied in the literature but rarely addressed experimentally.

The proposed control approach also differs from conventional liquid-level control systems. While many tank-control studies aim to maintain a stable level or track a reference trajectory using methods such as PID, fuzzy logic, or nonlinear control strategies (Urrea and Paez 2021; Yesil and Sahin 2025), the objective here is different. The system intentionally allows water to accumulate until a threshold level is reached and then releases it as a discrete hydraulic pulse. Thus, the controller operates as an event-triggered pulse-generation mechanism rather than a continuous level-regulation system.

The estimated annual energy output of 1200.1–2000.1 kWh for a representative 10-floor building, with an average value of approximately 1601 kWh, is comparable in magnitude with previous building-related micro-hydropower studies. For example, Sarkar et al. (2014) reported approximately 2500 kWh/year for a 20-story building, while Walker and Duquette (2022) estimated 1308 kWh/year for a 23-story wastewater-driven system. Although direct comparison is limited by differences in building height, flow assumptions, turbine configuration, and efficiency values, the present results suggest that the proposed mechanism can provide a more controlled hydraulic input for future turbine-generator optimization.

Overall, the study demonstrates that microcontroller-based hydraulic pulse generation can be used as a preliminary flow-conditioning strategy for building-integrated micro-hydropower systems. However, the results should be interpreted within the limits of the laboratory-scale clean-water experiments. Future studies should evaluate the system under realistic wastewater conditions, long-term operation, and actual building-scale flow variability.

4. Conclusions

This study presented the design and experimental validation of a microcontroller-based automatic discharge mechanism developed to condition intermittent and low-flow water streams for building-integrated micro-hydropower applications. The proposed system was formulated as a hybrid hydraulic-control architecture, integrating continuous accumulation dynamics with event-triggered state transitions and controlled discharge timing for pulse generation. In this respect, the study contributes to the building-integrated micro-hydropower literature by addressing the flow-conditioning stage, which is generally overlooked in studies that mainly focus on theoretical energy potential, turbine feasibility, or system-level energy estimation.

Unlike passive storage-release mechanisms, the presented approach actively regulates hydraulic head prior to turbine interaction. By regulating discharge timing through a level-triggered control logic, the mechanism operates as a pulse-generation controller rather than a simple passive valve, thereby establishing a structured relationship between stored potential energy and turbine excitation conditions.

Quantitative evaluation demonstrated millisecond-scale timing resolution based on microcontroller time-stamp measurements, negligible cycle-to-cycle variation in discharge duration, and highly stable threshold detection behavior. Quantitative evaluation demonstrated that the threshold-triggered mechanism generated highly repeatable discharge events under controlled laboratory conditions. The mean discharge duration was 5.00 s with a standard deviation of 0.03 s, while the repeatability index reached RI = 0.994 and the hydraulic pulse stability index remained below 0.3%. These findings confirm that the sensing-decision-actuation chain can operate deterministically and can reduce the propagation of inflow variability into turbine excitation conditions under the tested configuration.

The predicted yearly energy-output range for a 10-floor building was estimated between 1200.1 and 2000.1 kWh, with an average value of approximately 1601 kWh. This result indicates that drainage-based micro-hydropower may provide a supplementary energy recovery opportunity in high-rise buildings. However, this estimation should be interpreted cautiously because it is based on clean-water discharge measurements, assumed efficiency values, and a controlled laboratory-scale configuration.

Although clean-water testing enabled the intrinsic behavior of the control architecture to be isolated, it also limits the direct generalizability of the results to real wastewater applications. Future work should therefore focus on real wastewater validation, long-term clogging and fouling behavior, variable inflow conditions, adaptive threshold optimization, and closed-loop turbine-generator integration.

Overall, the results demonstrate that deterministic, state-based hydraulic conditioning constitutes a programmable control strategy suitable for similar laboratory-scale implementations. Future work may focus on adaptive gain optimization, integration with real wastewater flows, and closed-loop turbine-generator coupling to further enhance system-level energy performance.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1 : Methodology, writing original draft, supervision, review and editing

Author-2 : Methodology and software, validation, writing original draft, supervision, review and editing

Author-3 : Conceptualization, investigation, experimental study, visualization, writing original draft

Author-4 : Conceptualization, investigation, experimental study, visualization, writing original draft

Author-5 : Conceptualization, investigation, experimental study, visualization, writing original draft

Author-6 : Investigation, experimental study, review and editing

Author-7 : Supervision, study design, methodology, review and editing

Declaration of Competing Interest

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

Data Availability Statement

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

Acknowledgement

This study was supported by Ankara Yıldırım Beyazıt University Scientific Projects Coordination Unit under the Grant Number FHD-2025-2740. The authors thank Ankara Yıldırım Beyazıt University for their support.

5. References

Ali, W., Farooq, H., Rehman, A.U., Jamil, M., Awais, Q., Ali, M., (2018). *Grid interconnection of micro hydro power plants: Major requirements, key issues and challenges*. International Symposium on Recent Advances in Electrical Engineering (IEEE RAEE), Islamabad, Pakistan, 1-6.

Aktürk, T.B. and Fidan, U., 2009. Buhar kazanı otomasyon sistemi için uzakta görüntüleme sistemi tasarımı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9, 71-78.

Alnaab, I.R., Homod, R.Z., Mohammed, H.I., Hashim, K., 2025. Feasibility study of producing green electrical energy from free-falling sewage water through vertical stack pipes in skyscrapers. *Renewable Energy*, 255, 123811. https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.123811

Ardizzon, G., Cavazzini, G., Pavesi, G., 2014. A new generation of small hydro and pumped-hydro power plants: Advances and future challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 746-761. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.043

Carter, J., Rahmani, A., Dibaj, M., Akrami, M., 2023. Rainwater Energy Harvesting Using Micro-Turbines in Downpipes. *Energies*, 16, 1660 https://doi.org/10.3390/en16041660

Cheung, C.T., Mui, K.W., Wong, L.T., 2013. Energy efficiency of elevated water supply tanks for high-rise buildings. *Applied Energy*, 103, 685-691. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.041

Delgado-Currín, R.R., Calderón-Muñoz, W.R., Elicer-Cortés, J.C., Hunter-Alarcón, R. 2025. Effect of Electrical Load and Operating Conditions on the Hydraulic Performance of a 10 kW Pelton Turbine Micro Hydropower Plant. *Energies*, 18, 4413, https://doi.org/10.3390/en18164413.

Gormley, M., Kelly, D., Campbell, D., Xue, Y., Stewart, C., 2021. Building drainage system design for tall buildings: Current limitations and public health implications. *Buildings*, 11, 70. https://doi.org/10.3390/buildings11020070

Hadad, E., Fershtman, E., Gal, Z., Silberman, I., Oron, G., 2022. Simulation of dual systems of greywater reuse in high-rise buildings for energy recovery and potential use in irrigation. *Resources, Conservation & Recycling*, 180, 106134. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106134

Keskin, B. and Eminoğlu, İ., 2023. Dört eksen adım motor konum denetimli üretim süreci tasarımı: Deney seti donanımı, yazılımı ve uygulaması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 380-394. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1121652

Kılıç, M., and Özdemir, Ş., 2010. SCADA sistemi ile bir işletmenin dış saha otomasyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10, 59-67.

Kıvrak, S., Özer, T., Oğuz, Y., 2020. STM32f103C8 mikroişlemcisi kullanılarak elektrikli araçlar için pasif dengeleme metodu tabanlı batarya yönetim sistemi tasarımı ve uygulaması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20, 426-433. https://doi.org/10.35414/akufemubid.691456

Özer, T., Kıvrak, S., Oğuz, Y., Kelek, M.M., Karaca, A., 2021. DsPic33fj32mc204 mikroişlemci tabanlı Hall sensörlü fırçasız doğru akım motor sürücüsü tasarımı ve Proteus simülasyon uygulaması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21, 820-828. https://doi.org/10.35414/akufemubid.889532

Sarkar, P., Sharma, B., Malik, U., 2014. Energy generation from grey water in high raised buildings: The case of India. *Renewable Energy*, 69, 284-289. https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.046

Sharif, K. and Gormley, M., 2021. Integrating the design of tall building, wastewater drainage systems into the public sewer network: A review of the current state of the art. *Water*, 13, 3242. https://doi.org/10.3390/w13223242

Stewart, C., Gormley, M., Xue, Y., Kelly, D., Campbell, D., 2021. Steady-state hydraulic analysis of high-rise building wastewater drainage networks: Modelling basis. *Buildings*, 11, 344. https://doi.org/10.3390/buildings11080344

Urrea, C. and Paez, F., 2021. Design and Comparison of Strategies for Level Control in a Nonlinear Tank. *Processes*, 9, 735. https://doi.org/10.3390/pr9050735

Walker, T. and Duquette, J., 2022. Performance evaluation of a residential building-based hydroelectric system driven by wastewater. *Sustainable Cities and Society*, 79, 103694. https://doi.org/10.1016/j.scs.2022.103694

Yesil, B. and Sahin, S., 2025. Real-Time Implementation of a Microcontroller-Based Coupled-Tank Water Level Control System with Feedback Linearization and Fuzzy Logic Controller Algorithms. *Sensors*, 25, 1279. https://doi.org/10.3390/s25051279

Zhao, J., Xie, X., Liu, R., Sun, Y., Mengke, W., Gu, J., 2018. Water and energy saving potential by adopting pressure-reducing measures in high-rise building: A case analysis. *Journal of Building Services Engineering Research & Technology*, 39, 505-517. https://doi.org/10.1177/0143624417751056

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1897254
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 930-939

Belisırma (Aksaray) Yerleşim Alanında Kaya Düşmesi Tehlikesinin İHA tabanlı 3B Modelleme ve Rockyfor3D Analizleri ile Değerlendirilmesi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 25.02.2026
Kabul/Accepted: 19.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Assessment of Rockfall Hazard in the Belisırma (Aksaray) Settlement Area Using UAV-Based 3D Modeling and Rockyfor3D Analyses

İbrahim ÇETİN[1*], Osman KORKMAZ[2], Burhan Baha BİLGİLİOĞLU[3]

[1] *Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye*
[2] *Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye*
[3] *Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane, Türkiye*

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Dünyada en önemli can ve mal kaybına neden olan afetlerin başında kaya düşmeleri gelmektedir. Bu kayıplara ek olarak tarihi ve kültürel miras alanlarında meydana gelen taş düşmesi afet olaylarında kültürel ve ekonomik kayıplar da ortaya çıkmaktadır. Ülkelerin kültürel miras varlıklarını korumak, bölgedeki halkın ekonomik sürdürülebilirliğini sağlamak ve ziyaretçilerin can ve mal kaybının önüne geçmek için bu potansiyel afet alanlarının belirlenmesi önemli bir husustur. Dünyada ve ülkemizde çok önemli bir yere sahip olan Aksaray ili Ihlara vadisi kaya oyma yapılardan oluşan hem tarihi hem de doğal bir turizm alanıdır. Bu çalışma kapsamında insansız hava aracı (İHA) kullanarak, arazinin sayısal yüzey modeli (SYM) ve ortofotosu oluşturulmuş, yersel ölçmeler ile desteklenerek potansiyel kaya düşmesi alanları belirlenerek simüle edilmiştir. Bu çalışma ile arazinin 3B modelinin İHA kullanarak üretilebileceği ve potansiyel kaya düşme alanlarının kısa sürede ve yüksek hassasiyette belirlenebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: *Aksaray, Ihlara, Belisırma, kaya düşmesi, Rockyfor3D, RF3D*

Abstract

Rockfalls rank among the leading causes of loss of life and property worldwide. In addition to these losses, rockfall incidents occurring in areas of historical and cultural heritage also result in cultural and economic losses. Identifying these potential disaster areas is crucial for protecting a country's cultural heritage assets, ensuring the economic sustainability of the local population, and preventing loss of life and property among visitors. The Ihlara Valley in Aksaray Province, which holds a very significant place both globally and in our country, is a tourism area of both historical and natural significance, comprising rock-cut structures. Within the scope of this study, a digital surface model (DSM) and orthophotos of the terrain were generated using an unmanned aerial vehicle (UAV), and potential rockfall areas were identified and simulated with the support of ground-based measurements. This study demonstrated that a 3D model of the terrain can be produced using a UAV and that potential rockfall areas can be identified quickly and with high accuracy.

Keywords: *Aksaray, Ihlara, Belisırma, Rockfall, Rockyfor3D, RF3D*

1. Giriş

Kaya düşmesi tüm dünyada can ve mal kaybına neden olan en önemli afetlerin başında gelmektedir (Ulamis, 2026). Kaya düşmeleri dağlık, engebeli araziler, şev yarmaları, açık veya kapalı maden ocakları gibi yüzey pürüzlüğü fazla olan yerlerde meydana gelen istatistiksel olarak depremlerden sonra yerleşim alanlarına en çok zarar veren doğal afet türüdür (Akın vd., 2020; Durmuş vd., 2025). Kaya kütleleri, sağlam kaya bölümleri ile bu bölümleri ayıran bir ya da birden fazla süreksizlikten meydana gelmektedir. Şev duraysızlığı türleri içinde önemli bir yer tutan kaya düşmesi ise, yamaç veya şevlerde süreksizlik yüzeyleri boyunca ayrışan kaya bloklarının yerçekimi etkisiyle, eğim doğrultusunda ani ve yüksek hızda düşmesi sonucu oluşmaktadır (Volkwein vd. 2011). Kaya düşmesi alanlarının sık olarak gerçekleştiği şev ve yamaçlarda kaynak zonda meydana gelen süreksizlik yapısı meteorolojik süreçler, deprem ya da yapay sarsıntılar gibi nedenlerle serbest olarak eğim yönünde harekete geçer ve eğimin azalmasına ve düştüğü yerdeki toprak tipine bağlı olarak sıçrayarak veya yuvarlanarak hareket ederler (Ritchie, 1963). Bu doğal afetin oluşmasına ve hızlanmasına neden olan en önemli kriterler olarak meteorolojik olaylar gösterilmektedir. Gece ve gündüz sıcaklıklarının fazla, yağışın bol, ayrıca donma-çözülme süreçlerinin sık gerçekleştiği bölgelerde kaya düşmeleri sık olarak gerçekleşmektedir (Akın vd.,

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İbrahim ÇETİN e-posta/e-mail: ibrahim.cetin@asu.edu.tr

2020). Hem can hem de mal kaybına sebep veren bu afet türünün önceden belirlenmesi ve önlem alınması önemli bir hususdur. Özellikle nüfusun yoğun olduğu ve ekonomik faaliyetlerin fazla olduğu yerlerde meydana gelebilecek bu afet türünün önceden belirlenmesi hem maddi hem de manevi kayıpların önüne geçmek için büyük önem teşkil etmektedir (Leroi, 2005). Kaya düşmesi tehlikesi açısından daha akılcı ve ekonomik afet risk yönetimi geliştirilerek hem vatandaşların hem de kamu bütçesinde oluşacak zararlar minimize edilmelidir.

Kaya düşmesi tehlikesi analizleri birçok girdi verinin birlikte değerlendirmesi gereken karmaşık ve çok aşamalı bir işlemdir. İnsan gücünün erişemeyeceği mesafelerde ya da zorlu arazi şartlarında çok detaylı analizlerin yapılması teknolojinin ilerlemesiyle mümkün olmuştur (Volkwein vd., 2011). Geleneksel 2B yöntemler karmaşık topoğrafik özellikleri ve yanal saçılmaları tam olarak yansıtamadığı görülürken güncel çalışmalarda yaygın olarak kullanılan 3 boyutlu (3B) yöntemler ile kaynak zondaki şevin yüksekliği, açısı, topoğrafik ve jeolojik özellikleri dahil birçok bilgi edinilebilmektedir (Akın vd., 2020; Ulamis, 2026; Zengin & Ulamiş, 2025). 3B yöntemler ise kaya düşmesi hareketini topoğrafya üzerindeki gerçek arazi değerleri üzerinden simüle eden yazılımlar aracılığıyla yapılmaktadır (Bartelt vd., 2016; Guzzetti vd., 2002, 2003; Lan vd., 2007; Volkwein vd., 2011). Bu yöntemler karmaşık arazi yapısını daha iyi modellediği için blokların yörüngelerini, enerjilerini ve hızlarını daha gerçekçi bir şekilde simüle ederler (Abbruzzese & Labiouse 2020, L. K. A. Dorren vd. 2006, Ersoy vd. 2019).

Kaya düşmesi tehlikesi analizlerinde simüle edilen modelin doğruluğu girdi parametrelerinin kalitesiyle doğru orantılıdır. Özellikle insansız hava araçları (İHA) ve fotogrametrik yöntemlerle elde edilen yüksek çözünürlüğe sahip sayısal yükseklik modeli (SYM) gerçeğe yakın modelleme için çok kritik bir parametredir (Güngör vd., 2025; Zengin & Ulamiş, 2025). Bu sayede hem yüksek doğrulukta hem de çözünürlükte elde edilen SYM üretilecek tehlike analizini daha hassas olarak kullanıcıya sunulmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada da geçmişten bu yana kaya düşmesi açısından bir problem haline gelerek birçok kez kaya düşmesi olayı meydana gelen tarihi ve kültürel bir mirasa sahip aynı zamanda yoğun bir ziyaretçi yoğunluğuna sahip bir çalışma alanında 3B simülasyon yöntemleri kullanılarak kaya düşmesi tehlikesi analizleri yapılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda ortofoto ve SYM'ler için İHA ve kaya düşmesi tehlikesi analizleri için RocyFor3D (RF3D) yazılımı kullanılmıştır. RF3D yazılımı için gerekli parametreler için Python dilinde yazılan bir araç kullanılarak üretilmiştir (Polat, 2020). Analizler sonucunda kaya bloklarının enerji miktarları, sıçrama yükseklikleri ve ulaşabileceği en uzak mesafeler elde edilerek bu veriler ışığında kaya düşmesi tehlikesi olan bölgelerin belirlenmesi hedeflenmiştir

2. Materyal ve Metot

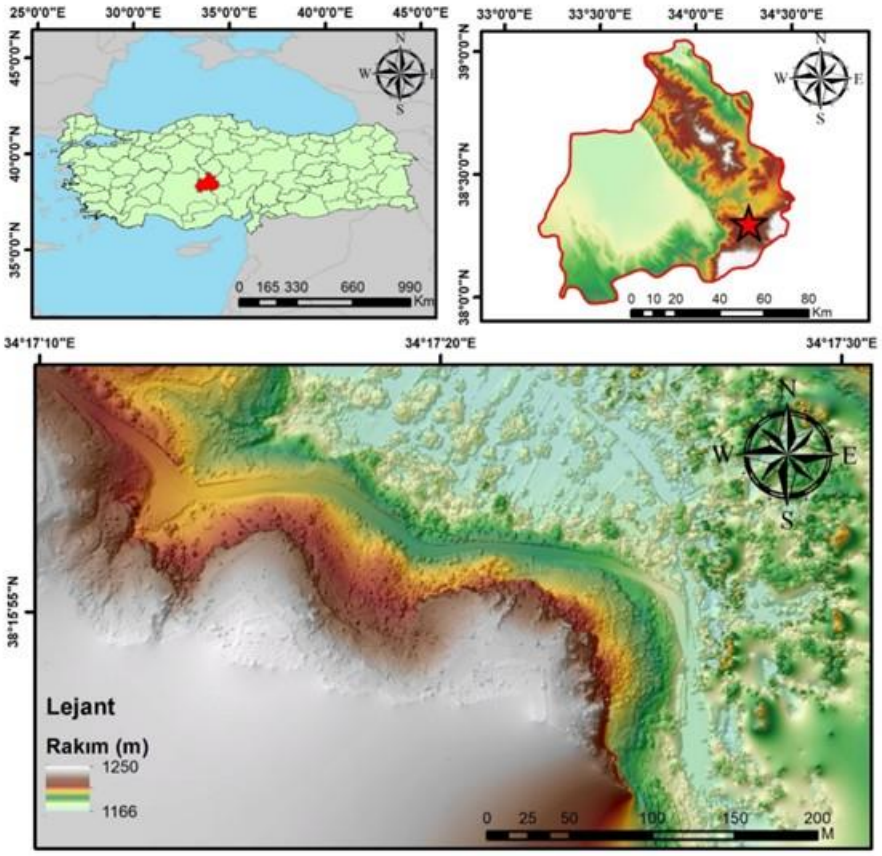
2.1 Çalışma Alanı ve Genel Özellikleri

Çalışma alanı Aksaray ili Güzelyurt ilçesine bağlı Belisırma Kasabası sınırları içerisinde 34°17'10'' – 34°17'32'' enlemleri ve 38°15'50'' – 38°16'00'' boylamları arasında yer almaktadır (Şekil 1). Belisırma, Aksaray il merkezine 42 km ve Güzelyurt ilçesine ise 11 km mesafede yer almakta ve Nevşehir iline 95 km uzaklıktadır (Pekak & Soykan 2013). Belisırma, Ihlara Vadisi Özel Çevre Koruma Bölgesi alanı içerisindeki en önemli turizm alanlarından biridir. Köy, içerisinde yer alan Kırkdamaltı, Bahaddin Samanlığı, Direkli ve Ala Kiliseleri gibi 11. ve 13. yüzyıllarda yapılmış dini mekanları ve etrafında yer alan tarihi kaya oyma mekanları ve her yıl binlerce yerli ve yabancı turisti ağırlamaktadır (ÇŞİDB, 2020). Bölge, karasal iklim özelliklerini taşmaktadır. Kışları sıfırın altına düşen sıcaklıkları ile genelde kar yağışı görülürken, yazları ise genel olarak sıcak ve kurak geçer. En yağışlı dönem bu dönemler arasındadır (MGM, 2025).

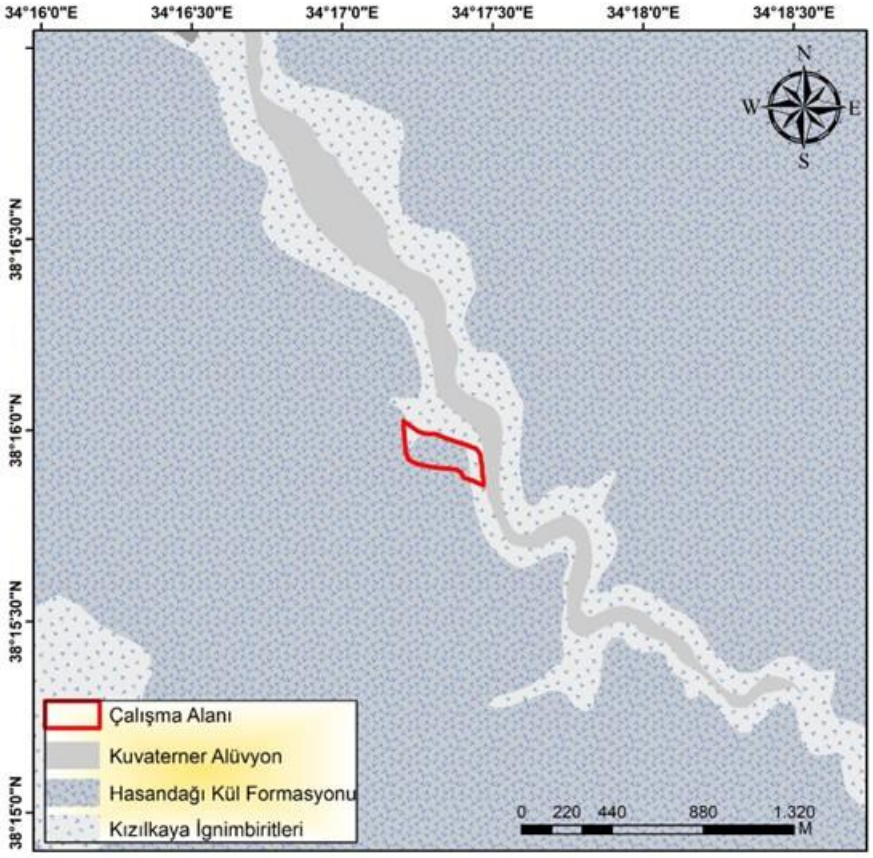
Çalışma alanının en alt kotunda pembe-beyaz renkli Alt Pliyosen yaşlı Selime tüfleri, bu birimleri uyumlu olarak örten açık gri ve beyaz renkli andezitik ve riyodasit bileşimli ignimbiriterle temsil edilen üst miyosen-pliyosen yaş arağındaki Kızılkaya İgnimbiritleri ile en üst kotlarında ise Hasan Dağının güney ve güneydoğusunda mostra veren gri beyaz renkli kül ve lapillerden oluşan Alt Pleyistosen yaşlı Hasandağı kül Formasyonu ve çalışma alanının içerisinden geçen Melendiz ırmağının doldurduğu kum-çakıl-silt boyutundaki akarsu ve dere çökellerinden oluşan kuvaterner yaşlı alüvyonlar ile temsil edilmektedir (Şekil 2).

2.2. İnceleme Alanındaki Kaya Düşmesi Riskinin Değerlendirilmesi

Kaya düşmeleri fiziksel bozulma etkenleri (Donma – çözünme süreçleri, meteorolojik süreçler vb.) ve kimyasal süreçler (atmosferik süreçler sonucunda su ve temas ile kayaç yapısındaki bozulmalar) nedeniyle başlıca süreksizlikler tarafından kontrol edilmektedir (Nasery & Çelik, 2020). Belisırma (Güzelyurt) yerleşim yerlerinde daha önceki yıllarda meydana gelen çok sayıda kaya düşmesi olayları gerçekleşmiştir (Şekil 3).



Şekil 1. Çalışma alanının yer bulduru haritası.



Şekil 2. Çalışma alanının genelleştirilmiş jeolojik kesiti

Vadi içerisinde özellikle turistleri ve tur otobüslerinin yoğun olarak geçtiği Belisırma vadi girişi ve otopark olarak kullanılan alanlarda gelişmiş süreksizliklerin vadi boyunca incelenerek genel itibariyle KB-KD doğrultusunda dike yakın bir eğime sahip bloklarda görülmektedir. Bu losyonlardaki süreksizlik açıklıkları birkaç santimetreden birkaç metreye kadar çıktığı gözlemlenmektedir. Süreksizlik yüzeyleri arasındaki boşluklar daha çok yüzey suları ile çatlaklara dolan kum, kil ve silt boyutundaki malzemelerden oluşmaktadır. Derin çatlaklar içeren birimlerde ise genelde çatlakların dolgusuz olduğu gözlemlenmektedir. Bölgenin karasal ikliminden dolayı kış mevsiminde donma ve çözülme olaylarından kaynaklı fiziksel bozulma nedeniyle süreksizliklerin gelişimleri gözlemlenmektedir. Bu durum ise hemen hemen tüm Ihlara Vadisi boyunca geliştiği gözlemlenmektedir (Şekil 4).

Şekil 4. Direkli kilise mevkiinde süreksizlik açıklığı örneği (açıklık yaklaşık 2 metre).

Çizelge 1. İHA özellikleri.

Özellik	Değer / Açıklama
Boyutlar (Açık - Katlanmış)	810×670×430 mm (açık), 430×420×430 mm (katlanmış)
Ağırlık	~6,3 kg (iki TB60 pil ile)
Uçuş Süresi (maks.)	55 dakika
Maksimum Uçuş Hızı	23 m/s (S modu)
Maksimum Rüzgar Direnci	12 m/s
RTK Konumlandırma Doğruluğu	Yatay: ±1 cm + 1 ppm Dikey: ±1.5 cm + 1 ppm
Uçuş Hassasiyeti (RTK ile)	Yatay: ±0.1 m Dikey: ±0.1 m
Desteklenen Gimbal Modelleri	Zenmuse P1, H20, H20T, L1 vb.
GNSS Desteği	GPS + GLONASS + BeiDou + Galileo
RTK Sistemi Yapısı	Dahili RTK modülü (harici sabit istasyon olmadan çalışabilme)

Çizelge 2. ZP1 Kamera özellikleri.

Özellik	Değer / Açıklama
Sensör	Sensör boyutu (Sabit): 35,9×24 mm (Tam kare) Sensör boyutu (Maksimum video kayıt alanı): 34×19 mm Etkin Pikseller: 45MP Piksel boyutu: 4,4 µm
Lens Tipi	DJI DL 35mm F2.8 LS ASPH (Asferik Lens)
Odak Uzunluğu	35mm
Diyafram	f/2.8 - f/16
Görüş Açısı (FOV)	63.5°

2.3 Veri Hazırlama Süreçleri

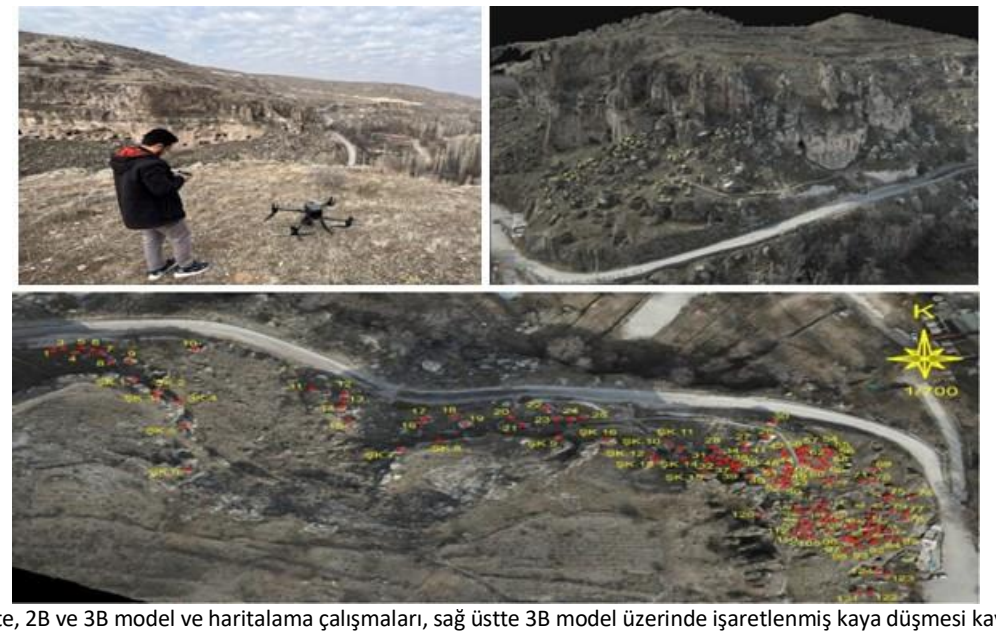
Bu çalışmada kaya düşmesi analizleri için 3B modelleme yapabilen RF3D yazılımı kullanılmıştır. RF3D yazılımı temelde SYM kullanmaktadır. SYM verileri İnsansız Hava Aracı (İHA) kullanılarak elde edilmiştir. İHA yardımıyla üretilen SYM verileri kullanılarak RF3D yazılımın ihtiyaç duyduğu zemin tipleri ve kaya bloklarının tanımlanması için gerekli 3B SYM ve ortofotolar üretilmiştir. Yazılımın ihtiyaç duyduğu diğer parametreler ise Polat (2020), tarafından Python dilinde geliştirilen veri hazırlama aracı kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmada veri toplama süreci, DJI Matrice 300 RTK platformu ve Zenmuse P1 kamera ile gerçekleştirilmiş ve cihaz özellikleri verilmiştir (Çizelge 1 ve 2).

Kaya düşmesi çalışmalarında blok boyutlarının ve yüzey pürüzlülüğünün doğru şekilde modellenebilmesi için genellikle santimetre düzeyinde mekânsal çözünürlüğe sahip ortofoto ve SYM üretilmesi önerilmektedir (Ağca vd., 2020, Giordan vd., 2015). Bu kapsamda kullanılan kamera sisteminin teknik özellikleri dikkate alınarak yaklaşık 1-2 cm/pixel hedeflenen yer örnekleme aralığı (GSD – Ground Sampling Distance) değerine ulaşabilecek bir uçuş yüksekliği belirlenmelidir (DJI, 2025a, 2025b).

Uçuş, otonom şekilde gerçekleştirilmiş ve uçuş planı, görev öncesinde DJI Pilot uygulaması üzerinden yapılandırılmıştır. Uçuş yüksekliği hedeflenen GSD değeri dikkate alınarak 80 m olarak belirlenmiştir. Uçuş hızı hareket bulanıklığını engellemek ve her bir fotoğrafın maksimum netlikte çekilmesini sağlamak amacıyla sistem kapasitesi göz önünde bulundurularak 10 m/s olarak tanımlanmış ve görev sırasında otomatik kamera tetikleme fonksiyonu kullanılmıştır. Görüntüler arasındaki boyuna (%80) ve enine (%70) bindirme oranları; sarp ve düzensiz kaya yüzeylerinde oluşabilecek ölü noktaları (occlusion) en aza indirmek, 3B modelin geometrik sürekliliğini sağlamak ve nokta bulutu yoğunluğunu artırmak amacıyla yüksek tutulmuştur. Bu stratejik bindirme oranları, fotogrametrik işleme sürecinde ortak noktaların (tie points) daha hassas eşleştirilmesine ve modeldeki boyutsal hataların minimize edilmesine olanak tanır (Giordan vd., 2020). RTK düzeltme sinyali doğrudan İHA'ya entegre RTK alıcısı üzerinden sağlanmıştır (DJI, 2025a, 2025b).

Detaylı 3B model üretimi için uçuş görevi oblik uçuş olarak gerçekleştirilmiştir. Kamera açısı, 90^o derece dikey ve 45^o derece açılı olacak şekilde 5 farklı bakış açısı ile yapılandırılmıştır. Bu yapılandırma, vadi tabanının ve yamaç yüzeylerinin daha yüksek oranda kapsanmasını sağlamıştır. Ayrıca oblik görüntülerin kullanımı, yapının karmaşık jeomorfolojik detaylarının daha hassas biçimde modellenmesine imkân tanımıştır (Kim vd., 2015, Tang vd., 2024). Gerçekleştirilen uçuşlarda toplam 1903 adet fotoğraf elde edilmiştir. Bu görüntülerin yaklaşık 450 adedi düşey (nadir) açı ile, kalan kısmı ise 45^o derece eğik konfigürasyonuyla alınmıştır. Elde edilen görüntüler, 3DF Zephyr fotogrametri yazılımına aktarılıp, kamera pozisyonlarını belirleyerek, kendi içinde değerlendirip bağlantı noktaları oluşturulmasından sonra hatalı ve çalışma alanı dışında kalan noktalar temizlenmiş ve bağlama noktası üretilmiştir. Bağlantı noktalarının üretilmesinden sonra 3B nokta bulutu üretilmiştir. 3B nokta bulutu üretiminden sonra oluşturulan yoğun nokta bulutu giydirme işlemleri yapılmıştır. Kullanılan sistem konfigürasyonu ve görüntü çözünürlüğü sonucunda, GSD 1,42 cm/pixel olan ortofoto üretilmiştir. Oluşturulan yoğun nokta bulutu, 3DF Zephyr yazılımı içerisinde yüzey enterpolasyonuna tabi tutularak SYM elde edilmiştir. Nokta bulutu üzerindeki veriler, arazideki yükseklik değişimlerini temsil edecek şekilde üçgenleme yöntemiyle yüzey haline getirilmiş ve raster formatında yüksek çözünürlüklü bir yükseklik haritası oluşturulmuştur.

Bu çalışmada, zemin türü kaya bloğunun etki edebileceği nesne, İHA yardımıyla yapılan fotogrametrik amaçlı uçuşta alanın 3B modeli çıkarılmış ve kaya düşmesi riski gösteren süreksizlik yapıları ile serbest halde bulunan kaya blokları tek tek işaretlenerek 138 adet noktada kaya düşmesi kaynak alan olarak değerlendirilmiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Sol üstte, 2B ve 3B model ve haritalama çalışmaları, sağ üstte 3B model üzerinde işaretlenmiş kaya düşmesi kaynak alanlar ve altta ise ortofoto üzerinde işaretlenmiş kaya düşmesi kaynak alanların konumları.

Çizelge 3. RF3D yazılımında gerekli olan parametreler

Veri Türü	Veri Tipi / Format	Çözünürlük	Değer Tipi / Birim	Kullanım Amacı
Dijital Yükseklik Modeli (DEM)	Raster	0,5 m	Yükseklik (m)	Eğim, akış yönü ve kaya düşmesi hareketinin modellenmesi
Kaya Yoğunluğu	Raster	0,5 m	Yoğunluk (kg/m³)	Kinetik enerji ve hareket dinamiğinin hesaplanması
Blok Boyutları (d1, d2, d3)	Raster	0,5 m	Uzunluk (m)	Blok hacmi ve kütlesinin belirlenmesi
Blok Şekli	Raster	0,5 m	Kategorik (1: Küre, 2: Elipsoid, 3: Dikdörtgen)	Hareket tipi ve yuvarlanma davranışının belirlenmesi
Yüzey Pürüzlülüğü (rg70, rg20, rg10)	Raster	0,5 m	Yükseklik (m)	Enerji kaybı ve sıçrama/yuvarlanma davranışının modellenmesi
Zemin Tipi	Raster	0,5 m	Kategorik (0: Kaya, 1: Toprak, 2: Çimen vb.)	Sürtünme, enerji sönümü ve hareket karakteristiğinin belirlenmesi

Kullanılan verilerin analiz sürecine dahil edilmesi, verilerin standardizasyonu, parametrik üretimi ve fizik tabanlı modelleme aşamalarından oluşan sistematik bir iş akışını takip etmektedir. İlk aşamada, tüm altlık veriler UTM WGS 84 (Zone 36) projeksiyon sistemine dönüştürülerek, mikro-topografik etkilerin hassas analizi için RF3D yazılımının gereksinim duyduğu 0.5 m x 0.5 m mekânsal çözünürlüğe yeniden örneklenmiştir. Modelin ihtiyaç duyduğu 10 temel raster veri seti hazırlanırken; kaya yoğunluğu ve geometrik özelliklerin yanı sıra, yüzey pürüzlülüğünü temsil eden istatistiksel değişkenler (%70, %20 ve %10'luk engel yükseklikleri), Polat (2020) tarafından geliştirilen Python tabanlı bir araçla türetilerek modele entegre edilmiştir. Analiz sürecinde, Sayısal Yüzey Modeli (SYM) üzerinden hesaplanan eğim ve morfoloji verileri, zemin tipi ve pürüzlülük katmanlarıyla çakıştırılarak yazılımın fizik tabanlı algoritmasına temel oluşturmuştur. Ortofoto ve 3B modelleme ile belirlenen 138 adet kaynak noktası başlangıç parametresi olarak kullanılmış; blokların yuvarlanma, sıçrama ve çarpma anındaki enerji sönümlenmesi süreçleri, deterministik fizik yasaları ile yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan olasılıksal değişkenlerin birleştirilmesiyle modellenmiştir. Bu bütüncül yaklaşım sayesinde, her bir bloğun hareket yörüngesi, ulaştığı kinetik enerji ve olası durma alanları yüksek çözünürlüklü çıktılarak dönüştürülmüştür (Çizelge 3).

3. Bulgular ve Tartışma

Kaya düşmesi tehlike analizleri kapsamında, çalışma alanında düşme potansiyeli taşıyan 138 adet kaya bloğu tespit edilmiş ve bu blokların her biri için Rockyfor3D (RF3D) yazılımı kullanılarak 10'ar adet simülasyon gerçekleştirilmiştir. Modelin ürettiği zıplama yüksekliği ve kinetik enerji dağılımlarına ait istatistiksel sonuçların değerlendirilmesinde, kinetik enerji için %95 güven aralığındaki değerler, zıplama yükseklikleri için ise ortalama değerler kullanılmıştır.

3.1. Kinetik Enerji Dağılımları

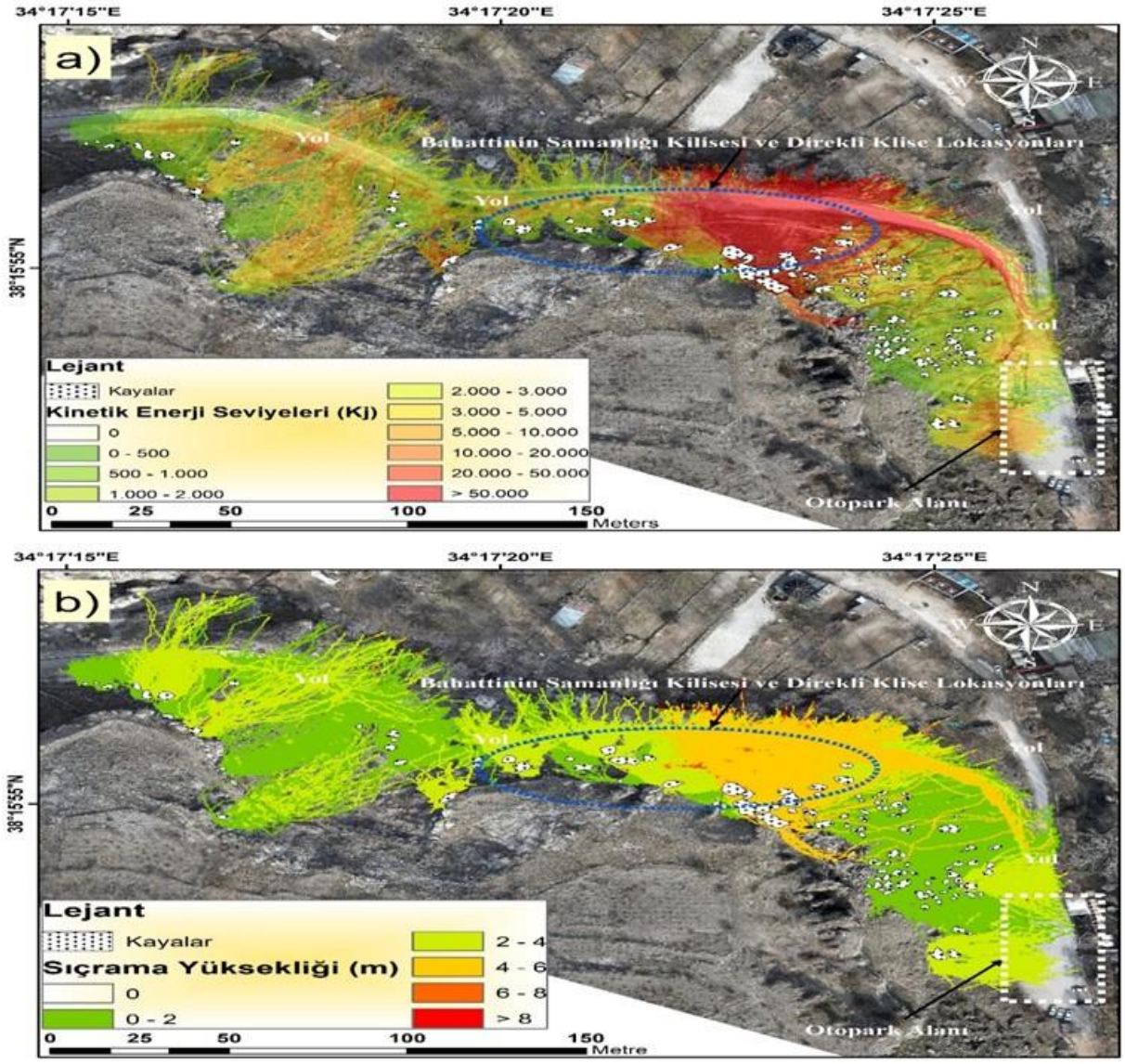
Belisırma bölgesinde gerçekleştirilen simülasyon sonuçlarına göre (Şekil 8a), düşen kaya bloklarının kinetik enerji değerleri sahada 500 kJ ile 50.000 kJ ve üzeri değerler arasında geniş bir dağılım sergilemektedir: Düşük Enerji Zonu bölgeler, Direkli Kilise'ye kadar olan bölgede, nispeten küçük hacimli blokların ürettiği ortalama kinetik enerji 500 – 2.000 kJ aralığındadır.

Orta Enerji Zonu bölgeler, Çalışma alanının orta kesimlerinde, özellikle blok boyutlarının değişkenlik gösterdiği Direkli Kilise'nin ön cephesinde enerjiler 2.000 – 10.000 kJ seviyelerine çıkmaktadır. Serbest halde bulunan yamacın hemen üzerindeki kayaçların enerjileri ise ortalama 3.000 – 5.000 kJ olarak hesaplanmıştır.

Çok Yüksek Enerji Zonu bölgeler, Direkli Kilise'nin üst kesimlerinde bulunan devasa boyutlu kayalar ile Bahattin'in Samanlığı olarak bilinen ve altı otopark olarak kullanılan bölgelerde 50.000 kJ ve üzerinde ekstrem kinetik enerji değerleri elde edilmiştir.

3.2. Sıçrama Yükseklikleri

Simülasyonlardan elde edilen bir diğer önemli çıktı olan sıçrama yükseklikleri, çalışma alanındaki zemin koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Ana kayadan kopan blokların, yamacın alt kesimlerindeki zeminle temas ettikleri noktalarda enerji sönümleme kapasitesine bağlı olarak sıçrama yükseklikleri 0 - 8 metre arasında değişmektedir. Özellikle Bahattin'in Samanlığı civarında, alt kesimlerde halihazırda serbest halde bulunan kaya bloklarına çarpan düşen kayaların sıçrama yüksekliklerinde belirgin bir artış (6 – 8 metre) kaydedilmiştir.



Şekil 8. RF3D yazılımında hesaplanan muhtemel kaya düşmesi lokasyonlarına ait a) Enerjiler b) Sıçrama yükseklikleri.

4. Sonuçlar

Çalışma alanında hesaplanan 50.000 kj ve üzerindeki ekstrem enerji değerleri, doğrudan kopan kaya bloklarının kütlesi ve geometrisi ile ilişkilidir. Direkli Kilise ve Bahattin'in Samanlığı lokasyonlarında 50.000 kJ üzeri enerjilerin üretilmesi, bu bölgelerde kopmaya hazır ignimbrit bloklarının hacimsel büyüklüğünün bir sonucu ile ilişkilidir. Çünkü kinetik enerji, kütle ve hızın bir fonksiyonu olarak devasa bloklar yamaç aşağı hareketlerinde çok daha yıkıcı enerjilere ulaşmaktadır. Öte yandan bu durum literatürle de uyumluluk göstermektedir. Örneğin Akın vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada 12 m^3 hacmindeki kaya bloklarının 80.000 kj kadar bir çarpma enerjisi açığa çıkarabileceği belirtilmiştir. Ayrıca Polat (2020), enerjinin yüksek çıkmasının doğrudan büyük bloklarla ilişkili olduğunu söylerken benzer şekilde Lo ve Fang Lee (2016), 1.000 m^3 ile 50.000 m^3 arasındaki devasa kaya kütlelerinin düşüşünü tartışmış ve kütlenin kinetik enerji üzerindeki belirgin etkisini vurgulamıştır.

Ayrıca elde edilen bulgular blok geometrisinin hareket mekanizması üzerindeki etkisini de yansıtmaktadır. Çalışma alanı ve çevresinde gerçekleştirilen analizlerde hem RF3D yazılımındaki simülasyonlar hem de daha önce koruyucu geometrisinin çok belirgin olduğu görülmektedir. Bu durum literatürdeki diğer çalışmalarla da benzerlik göstermektedir. Dairesel ya da eş boyutlu geometriye sahip kaya blokları, yuvalanırken hızlarını ve kinetik enerjilerini uzun süre koruyarak çok daha uzak mesafelere ve yüksek enerjilere ulaşabildiği ancak yassı, uzun, köşeli yapıdaki blok formlarının ise sürtünme nedeniyle enerjilerini daha çabuk kaybettiği birçok çalışmada belirtilmektedir (Öztürk vd., 2022; Varol vd., 2026; Zengin & Ulamiş, 2025). Öteyandan RF3D yazılımı, blokları serbest düşüş sırasında nokta olarak ve çarpma anında ise küre olarak modelleyerek yüksek enerji

hesaplamalarını gerçekleştirme kapasitesine sahiptir (Dorren vd., 2006). Bu durum, blok şeklini küresel varsayarak yaptığı hesaplamalar ve dönme (rotasyonal) enerjinin hesaplamasındaki gibi belirsizlikler yaratarak toplam kinetik enerjiyi de etkileyebilir.

Ihlara Vadisi özelinde Belisırma bölgesinin tipik yumuşak toprak tipi üzerindeki bloklu ve sert zemin yapısı ise kinetik enerji ve sıçrama yüksekliklerini etkileyen bir başka etken olarak göze çarpmaktadır. Bahattin'in Samanlığı ve Direkli Kilise gibi alanlar, masif Kızılkaya İgnimbriti uçurumlarının hemen altında yer almaktadır. Bu dik ve kademeli topoğrafya, düşen blokların hızlanması için serbest düşme mesafesi yaratırken, topoğrafyadaki oluklar blokların belirli bölgelere yönlenerek enerjilerini buralarda yoğunlaştırmasına neden olmaktadır.

RF3D simülasyonlarındaki elde edilen sonuçlar incelenirse Rn ve Rt katsayılarının, model çıktıları üzerine çok yüksek etkilediğini göstermektedir. Ana kayadan kopan kayaların bazı zeminlerde düşük, bazı zeminlerde ise yüksek sıçrama göstermesi bu katsayıların doğrudan bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu durum aslında çalışma alanının jeolojik olarak (tüf, ignibrit, aglomera birimler) yüksek gözenekli yapısı ve deforme olan yapıların yastık görevi görerek bazı düşen kaya bloklarının kinetik enerjisini sönümleyerek Rn değerini düşük değer çıkmasına neden olur. Ancak bu durum Bahattin'in Samanlığı civarında olduğu gibi, düşen bloklar yamaç yüzeyinde halihazırda birikmiş olan sert kaya bloklarına (talus veya serbest kayalar) çarptığında gerçekleşmez. Aksine, sert kaya-kaya çarpışması yüksek bir elastikiyet yaratarak (yüksek Rn ve Rt değerleri) sıçrama yüksekliğinin artmasına ve bloğun enerjisini kaybetmeden yörüngesine devam etmesine yol açmaktadır (Dorren vd., 2023; Polat, 2020).

Kapadokya bölgesi ve özellikle Ihlara Vadisi'ndeki kaya düşmesi riskleri üzerine yapılan önceki çalışmalar çoğunlukla 2B yörünge analizleri, kinematik değerlendirmeler veya ampirik yöntemler ile sınırlı kalmıştır (Sari, 2022; Sari & Çömlekçiler, 2007). 2B modeller topoğrafik pürüzlülüğü, yanal dağılımları ve engellerin blok yönelimine etkilerini tam olarak yansıtmakta yetersiz kalırken, bu çalışmada RF3D gibi yüksek çözünürlüklü 3B olasılıksal bir modelin kullanılması, düşen blokların yanal dağılımını ve topoğrafyadaki etkilerini gerçeğe çok daha yakın bir şekilde ortaya koymaktadır. Bildiğimiz kadarıyla çalışma alanındaki bu denli kapsamlı bir 3B modelleme ile kaya düşmesi tehlikesini ele alan ilk çalışmadır.

Kapadokya bölgesindeki diğer kültürel ve doğal alanlarda yapılan güncel 3B modelleme çalışmalarında çok daha düşük maksimum kinetik enerji değerleri rapor edilmiştir. Örneğin Hacıabdullah köyündeki simülasyonlarda maksimum 3.476 kJ, Mazı köyünde 2.100 kJ, Aladağlar Kazıklıali Kanyonu'nda ise 1.400 kJ gibi değerler elde edilmiştir (Öztürk vd., 2022; Ulamis, 2026; Ündül vd., 2026). Bu çalışmada ise Belisırma'da Direkli Kilise ve Bahattin'in Samanlığı gibi spesifik alanlarda 50.000 kJ ve üzeri ekstrem enerji değerlerinin tespit edilmesi, buradaki devasa blokların ve sarp topoğrafyanın yarattığı yıkıcı gücün literatürde ilk kez bu denli net bir şekilde belgelenmesini sağladığı düşünülmektedir.

Ihlara Vadisi, UNESCO Dünya Mirası adayı/kapsamı sayılabilecek nitelikte, her yıl binlerce turisti ağırlayan bir tarihi yerleşimdir. Kültürel miras alanlarında yapılacak mühendislik iyileştirmelerinin (koruyucu çelik ağlar, bariyerler vb.) tarihi dokuya zarar vermeden tasarlanabilmesi için kaya düşmesi enerjilerinin tam olarak bilinmesi gerekir (Ağca vd., 2020; Varol vd., 2026). Çalışmanız, bu bariyerlerin hangi lokasyonlarda ve kaç kJ'lük enerji sönümleme kapasitesine sahip olması gerektiği konusunda (özellikle 50.000 kJ gibi tasarım limitlerini zorlayan değerlerle) doğrudan karar vericilere ve tasarımcı mühendislere kritik, sahaya özgü nicel veriler sunmaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi
Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı
Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Analiz, Yazma
Yazar 2:Kaynaklar, Araştırma, Analiz, Yazma
Yazar 3:Kaynaklar, Kavramsal model, Yazma

Çıkar Çatışması Beyanı
Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatılması yoktur.

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

Teşekkür

Yazarlar, bu çalışmada kullanılan verilen üretilmesinde ekipman, yazılım ve teknik desteklerinden dolayı Aksaray İl Afet ve Acil Durum Müdürlüğüne ve makalenin geliştirilmesine katkı sağlayan değerli görüş ve önerilerinden dolayı editör ve hakemlere teşekkür eder.

5. Kaynaklar

Abbruzzese, J. M., & Labiouse, V. (2020). New cadanav methodology for rock fall hazard zoning based on 3D trajectory modelling. *Geosciences (Switzerland)*, *10*(11), 1–25. https://doi.org/10.3390/geosciences10110434

Ağca, M., Gültekin, N., & Kaya, E. (2020). İnsansız Hava

Aracından Elde Edilen Veriler ile Kaya Düşme Potansiyelinin Değerlendirilmesi: Adam Kayalar Örneği, Mersin. *Geomatik*, *5*(2), 134–145. https://doi.org/10.29128/geomatik.595574

Akın, M., Dinçer, I., & Orhan, A. (2020). *Kaya Düşmelerinden Kaynakli Afetlerin Değerlendirilmesine Yönelik Teknik Kilavuz* (A. Tezcan, A. Demir, H. G. İlgen, M. Beyhan, T. Şentürk, & Ramazan Selçuk Yardımcıel (ed.)). Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı. www.afad.com.tr

Bartelt, P., Gerber, W., Christen, M., & Bühler, Y. (2016). Modeling rockfall trajectories with non-smooth contact/impact mechanics. *13th Congress Interpraevent 2016*, 203–211.

Dorren, L. K. A., Berger, F., & Putters, U. S. (2006). Natural Hazards and Earth System Sciences Real-size experiments and 3-D simulation of rockfall on forested and non-forested slopes. Içinde *Natural Hazards and Earth System Sciences* (C. 6).

Dorren, L., Schaller, C., Erbach, A., & Moos, C. (2023). Automated Delimitation of Rockfall Hazard Indication Zones Using High-Resolution Trajectory Modelling at Regional Scale. *Geosciences (Switzerland)*, *13*(6). https://doi.org/10.3390/geosciences13060182

Durmuş, E., Coruk, Ö., Gül, T., & Yıldırım, E. (2025). Harşena Dağı Civarında Kaya Düşmeleri ve Süreksizlik Denetimli Yamaçların Kinematik Analizi Rockfalls and Kinematic Analysis of Discontinuity-Controlled Slopes in the Vicinity of Mount Harşena. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, *90*(262). https://doi.org/10.21324/dacd.1687881

Ersoy, H., Karahan, M., Gelişli, K., Akgün, A., Anılan, T., Sünnetci, M. O., & Yahşi, B. K. (2019). Modelling of the landslide-induced impulse waves in the Artvin Dam reservoir by empirical approach and 3D numerical simulation. *Engineering Geology*, *249*, 112–128. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2018.12.025

Giordan, D., Adams, M. S., Aicardi, I., Alicandro, M., Allasia, P., Baldo, M., De Berardinis, P., Dominici, D., Godone, D., Hobbs, P., Lechner, V., Niedzielski, T., Piras, M., Rotilio, M., Salvini, R., Segor, V., Sotier, B., & Troilo, F. (2020). The use of unmanned aerial vehicles (UAVs) for engineering geology applications. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, *79*(7), 3437–3481. https://doi.org/10.1007/s10064-020-01766-2

Giordan, D., Manconi, A., Facello, A., Baldo, M., Dell'Anese, F., Allasia, P., & Dutto, F. (2015). Brief Communication: The use of an unmanned aerial vehicle in a rockfall emergency scenario. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, *15*(1), 163–169. https://doi.org/10.5194/nhess-15-163-2015

Güngör, G., Yıldırım, G., & İşleyen, S. K. (2025). Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen v e Mühendislik Bilimleri Dergisi Multitask Assignment and Path Planning for Heterogenous UAVs with Flight Dynamics. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *25*, 1359–1371.

Guzzetti, F., Crosta, G., Detti, R., & Agliardi, F. (2002). STONE: a computer program for the three-dimensional simulation of rock-falls $. Içinde *Computers & Geosciences* (C. 28).

Guzzetti, F., Reichenbach, P., & Wieczorek, G. F. (2003). Rockfall hazard and risk assessment in the Yosemite Valley, California, USA. *Natural Hazards and Earth System Science*, *3*(6), 491–503. https://doi.org/10.5194/nhess-3-491-2003

Kim, D. H., Gratchev, I., & Balasubramaniam, A. (2015). Back analysis of a natural jointed rock slope based on the photogrammetry method. *Landslides*, *12*(1), 147–154. https://doi.org/10.1007/s10346-014-0528-3

Lan, H., Derek Martin, C., & Lim, C. H. (2007). RockFall analyst: A GIS extension for three-dimensional and spatially distributed rockfall hazard modeling. *Computers and Geosciences*, *33*(2), 262–279. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2006.05.013

Leroi, E. (2005). Global rockfalls risk management process in "La Désirade" Island (French West Indies). *Landslides*, *2*(4), 358–365. https://doi.org/10.1007/s10346-005-0015-y

Lo, C. M., & Fang Lee, C. (2016). Consideration of the Maximum Impact Force Design for the Rock-Shed Slab. *Journal of Geography & Natural Disasters*, *6*(2). https://doi.org/10.4172/2167-0587.1000169

Nasery, M. M., & Çelik, M. (2020). Kaya Islahi Çalişmalarinda Birleşik Çözümlerin İncelenmesi: Trabzon Kaymakli Örneği. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, *25*(1), 539–554. https://doi.org/10.17482/uumfd.680226

Öztürk, M. Z., Utlu, M., & Şimşek, M. (2022). UAV based 3D modeling analysis in determining and preventing rockfall hazard: A case study from Murtaza Village (Niğde, Turkey). *Yerbilimleri/ Earth Sciences*, *43*(2), 182–196. https://doi.org/10.17824/yerbilimleri.1021032

Pekak, M. S., & Soykan, A. N. (2013). Aksaray, Belisırma Village, Karagedik Church. *Journal of Faculty of Letters Cilt*, *30*(1), 199–226.

Polat, A. (2020a). CBS Tabanli 3B Kaya Düşmesi Analizi ve Veri Hazirlama Süreçleri: Kavak Köyü(Sivas-Türkiye) Örneği. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, *25*(3), 1205–1222. https://doi.org/10.17482/uumfd.769109

Polat, A. (2020b). Cbs Tabanli 3B Kaya Düşmesi Analizi Ve Veri Hazirlama Süreçleri: Kavak Köyü Sivas Türkiye) Örneği. *Uludağ University Journal of The Faculty of*

Engineering, *25*(3), 1205–1222. https://doi.org/10.17482/uumfd.769109

Ritchie, A. M. (1963). Evaluation of Rockfall and Its Control. *In Highway Research Record 17, Stability of Rock Slopes, Highway Research Board, National Research Council, Washington, D.C.*, 13–28.

Sari, M. (2022). Evaluating rockfalls at a historical settlement in the Ihlara Valley (Cappadocia, Turkey) using kinematic, numerical, 2D trajectory, and risk rating methods. *Journal of Mountain Science*, *19*(12), 3346–3369. https://doi.org/10.1007/s11629-022-7412-8

Sari, M., & Çömlekçiler, F. (2007). Kizilkaya İgnimbiritlerinde Görülen Süreksizliklerin İncelenmesi ve Kaya Kütlesinin Tanimlanmasi. *J. Fac. Eng. Arch. Selcuk Univ.*, *22*(1), 207–216. https://izlik.org/JA64MF24NH

Tang, M., Mei, X., Li, Y., Chen, C., Liu, X., & Lu, H. (2024). Application of oblique photogrammetry technique in geological hazard identification and decision management. *Earthquake Research Advances*, *4*(3), 100269. https://doi.org/10.1016/j.eqrea.2023.100269

Ulamis, K. (2026). Evaluation of protective measures against rockfall hazard with 3D analysis (Mardin Castle, Türkiye). *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, *85*(2), 1–18. https://doi.org/10.1007/s10064-025-04761-7

Ündül, Ö., Nasery, M. M., Doğu, M. M., & Zengin, E. (2026). Assessment of a Weathering-Induced Rockfall Event and Development of Minimal-Intervention Mitigation Strategies in an Urban Environment. *Applied Sciences*, *16*(2), 1045. https://doi.org/10.3390/app16021045

Varol, O. O., Akin, M., Dinçer, İ., & Orhan, A. (2026). Characterization of rockfalls in Cappadocia region (Türkiye) by empirical and 3-Dimensional methods. *Journal of Mountain Science*, *23*(1), 203–220. https://doi.org/10.1007/s11629-025-9941-4

Volkwein, A., Schellenberg, K., Labiouse, V., Agliardi, F., Berger, F., Bourrier, F., Dorren, L. K. A., Gerber, W., & Jaboyedoff, M. (2011). Rockfall characterisation and structural protection - A review. Içinde *Natural Hazards and Earth System Science* (C. 11, Sayı 9, ss. 2617–2651). https://doi.org/10.5194/nhess-11-2617-2011

Zengin, Ü. B., & Ulamiş, K. (2025). Investigation of the Effect of Block Geometry in Three-Dimensional Rockfall Analyses (Gölbaşı, Ankara). *Jeoloji Muhendisligi Dergisi*, *49*(2), 137–156. https://doi.org/10.24232/jmd.1728155

İnternet kaynakları

1- Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Türkiyenin İklimi, https://mgm.gov.tr, (05.04.2026)

2-https://webdosya.csb.gov.tr/db/tabiat/editordosya/ihlara.pdf, (01.04.2026)

3-https://www.dji.com/support/product/matrice-300, (01.04.2026)

4-https://enterprise.dji.com/zenmuse-p1, (01.04.2026)

5-Dorren, L.K.A., Rockyfor3D (v4.0) – Transparent Description of the Complete 3D Rockfall Model, https://ecorisq.org/publications/toolsmanuals/rockyfor3d-user-manual, (01.04.2026)

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1886444
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 940-953

Donma–Çözülme Döngülerinden Kaynaklı Mukavemet Kayıplarının Katkı Maddeleri İle İyileştirilmesi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 10.02.2026
Kabul/Accepted: 03.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Improvement of Strength Losses Induced by Freeze–Thaw Cycles Using Chemical Additives

Murat GÜLEN

Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Farklı mühendislik yapıları, farklı özelliklere sahip zeminlerle etkileşim hâlinde olduğundan, yapı güvenliğinin sağlanabilmesi için zemin parametrelerinin doğru bir şekilde belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Zemin koşullarının amaca uygun olmaması durumunda, zeminler çeşitli iyileştirme yöntemleri kullanılarak proje gereksinimlerine uygun hâle getirilmektedir. Ancak iyileştirilmiş zeminlerin mühendislik özellikleri, zaman içerisinde çevresel ve iklimsel etkiler nedeniyle değişime uğrayabilmektedir. Özellikle sıcaklık dalgalanmaları, su muhtevasındaki değişimler, donma–çözülme döngüleri, şişme–büzülme davranışı ve don kabarması, zemin mukavemetinde önemli azalmalara neden olabilmektedir. Bu çalışmada, İstanbul ili sınırları içerisinde bir inşaat projesinde dolgu malzemesi olarak kullanılan orta plastisiteli çakıllı-kumlu–killi silt zemin kullanılmıştır. Araziden alınan zemin numunelerinin fiziksel özellikleri laboratuvar ortamında belirlenmiştir. Tüm deney numuneleri, laboratuvar koşullarında optimum su muhtevasında hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler üzerinde Kaliforniya Taşıma Oranı ve direkt kesme kutusu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Donma–çözülme etkisini değerlendirmek amacıyla, aynı koşullarda hazırlanan numuneler 10 donma–çözülme döngüsüne tabi tutulmuş ve bu süreç sonunda zeminin mukavemetindeki değişimler belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, katkısız numunelerde donma–çözülme döngüleri sonrasında mukavemet kayıplarının yaklaşık %40 seviyelerine ulaştığını göstermiştir. Bu olumsuz etkinin azaltılması amacıyla zemin, optimum su muhtevasında kuru zemin ağırlığının %5'i oranında CaO ve MgO ilavesiyle ayrı ayrı iyileştirilmiştir. Her iki katkı maddesinin kullanılması, donma–çözülme uygulanmayan koşullarda zeminin mukavemetini iki kattan fazla artırmıştır. Donma–çözülme döngüleri sonrasında katkılı numunelerde de mukavemet kayıpları gözlenmekle birlikte, bu numunelerin nihai mukavemet değerlerinin katkısız zeminin başlangıç durumundaki mukavemetinden daha yüksek kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, CaO ve MgO ile zemin iyileştirmenin donma–çözülme etkilerine karşı zemin mukavemetinin korunmasında etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Donma-çözülme döngüleri, zemin iyileştirilmesi, iklim değişikliği, CBR(%), kayma mukavemeti parametreleri*

Abstract

As engineering structures interact with soils that exhibit a variety of different characteristics, it is essential to accurately determine soil parameters in order to ensure structural safety. If in-situ soil conditions are not suitable for the intended application, various improvement techniques are employed to meet project requirements. However, the engineering properties of improved soils can change over time due to environmental and climatic influences. Temperature fluctuations, variations in water content, freeze–thaw cycles, swelling–shrinkage behavior and frost heave can all lead to significant reductions in soil strength. This study investigated a low-plasticity gravelly–sandy–clayey silt soil that was used as fill material in a construction project within İstanbul's boundaries. Soil samples collected from the field were analyzed in the laboratory to determine their physical properties. All test specimens were prepared at the optimum water content under laboratory compaction conditions. California Bearing Ratio (CBR) and direct shear box tests were then conducted on these samples. To evaluate the effect of freeze–thaw action, specimens prepared under identical conditions were subjected to ten freeze–thaw cycles and the subsequent changes in soil strength were analyzed. The experimental results showed that freeze–thaw cycles caused strength losses of up to approximately 40% in untreated soil specimens. To mitigate this adverse effect, the soil was improved by separately adding 5% CaO and 5% MgO by dry soil weight at the optimum water content. This resulted in a more than twofold increase in soil strength under unfrozen conditions. Although strength losses were also observed in the treated specimens after freeze–thaw cycling, their post-cycle strength values remained higher than that of the untreated soil initially. These results demonstrate that stabilizing soil using CaO and MgO is an effective way to preserve soil strength against freeze–thaw degradation.

Keywords: *Freeze–thaw cycles, soil improvement, climate change, CBR (%), shear strength parameters*

1. Giriş

Zeminler, doğal bir yapı malzemesi olması, yaygın olarak bulunabilmesi ve ekonomik avantajlarının olmasından dolayı toprak yapılar, barajların kil çekirdekleri, katı atık depolama sahaları ve donatılı duvarlar gibi geoteknik uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak bu tür yapıların

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat GÜLEN e-posta/e-mail: murat.gulen@siirt.edu.tr

güvenli bir şekilde tasarlanabilmesi ve hizmet süresi boyunca oluşabilecek hasarların sınırlandırılabilmesi için, zemin özelliklerinin hem başlangıç durumunda hem de iklimsel ve çevresel etkilere bağlı olarak zaman içindeki değişiminin değerlendirilmesi gerekmektedir (Oghenero vd., 2014; Bui vd., 2016; Kuba, 2018; Kandalai vd., 2023). Mevsimsel donma-çözülme (D-Ç) döngülerine maruz kalan zeminler, dünya yüzeyinin yaklaşık %24'ünü kaplamakta olup, küresel iklim değişikliğinin etkisiyle bu bölgelerde aktif tabaka kalınlığının ve çözülme derinliğinin arttığı bildirilmektedir (Anisimov vd., 1997; Venäläinen vd., 2001; Sutherland vd., 2023). Artan sıcaklık dalgalanmaları, özellikle mevsimsel donmanın görüldüğü bölgelerde D-Ç döngülerinin sıklığını artırmakta ve bu çevrimler altyapı ile temel zeminlerinin geoteknik davranışını olumsuz yönde etkilemektedir (Chamberlain vd., 1990; Zhang vd., 2015; Gülen vd., 2025). Tekrarlayan D-Ç süreçleri, sıkıştırılmış zeminlerin taşıma gücü ve dayanıklılık özelliklerinde bozulmalara yol açarak mühendislik yapılarında hasar riskini artırabilmektedir (Özgan vd., 2015; Gülen vd., 2024).

Kohezyonlu zeminlerin davranışı; su varlığı, drenaj koşulları, mineralojik yapı ve gerilme geçmişi gibi faktörlerin yanı sıra özellikle D-Ç döngülerinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Klöffel vd., 2024; Gülen vd., 2024; Hou vd., 2026). Mevsimsel sıcaklıkların sıfır derecenin altına düşmesiyle zemin boşluk suyunun donması sonucu oluşan buz mercekleri, suyun hacimsel genleşmesine bağlı olarak don kabarmasına ve dane diziliminin bozulmasına neden olmaktadır. Ardışık donma (D) ve çözülme (Ç) süreçleri sırasında boşluk suyunun hapsolması, zemin mukavemetinde azalmaya ve kalıcı hacimsel değişimlere yol açarak zemin–yapı etkileşimini olumsuz etkilemektedir (Mitchell ve Soga, 2005).

Donmaya karşı hassas olan zeminlerde don kabarması en yaygın sorunlardan biri olup, bu davranış başta ince dane oranı olmak üzere özgül yüzey alanı ve mineralojik yapı ile ilişkilidir. İnce dane içeriği %6'nın üzerinde olan zeminlerin don kabarmasına karşı daha duyarlı olduğu genel kabul görmektedir (Bilodeau vd., 2008; Hendry vd., 2016; Liu vd., 2022). Donma etkisi yalnızca dane boyutuna bağlı olmayıp, zemin yapısı, boşluk suyunun özellikleri, çevresel gerilme durumu ve sıcaklık gradyanı gibi faktörlerin ortak etkisiyle gelişmektedir; özellikle dane boyutunun küçülmesiyle donmaya hassasiyetin arttığı birçok çalışmada vurgulanmaktadır (Tester ve Gaskin, 1997; Qi vd., 2008; Zhang vd., 2021).

Donma–çözülme çevrimlerinin zeminlerde hacimsel değişimlere neden olduğu hem kohezyonlu hem de kohezyonsuz zeminler için rapor edilmiştir (Eigenbrod, 1996; Viklveer, 1998; Qu vd., 2019; Wei vd., 2023). Eigenbrod (1996), yumuşak killer üzerinde yaptığı çalışmada don kabarmasının belirli bir çevrim sayısından sonra azaldığını ve boy değişiminin durağanlaştığını ortaya koymuş; bu davranışın başlangıç su muhtevası, plastisite ve donma koşulları ile ilişkili olduğunu göstermiştir.

Zeminlerin donma–çözülme davranışının doğru değerlendirilebilmesi için fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mekanik özelliklerin birlikte ele alınması gerekmektedir (Croudace ve Rothwell, 2015; Gratchev, 2020; Xiang vd., 2022; Gülen vd., 2024). Bu yaklaşım, oturma ve hacimsel değişimlerin sınırlandırılması ile taşıma gücü ve stabilitenin korunması açısından kritik olup, mühendislik yapılarının uzun vadeli güvenliği üzerinde doğrudan etkilidir (Holtz vd., 2023).

Küresel iklim değişikliği; sıcaklık dalgalanmalarındaki artış, yağış rejimlerindeki düzensizlikler ve aşırı iklim olaylarının daha sık ve şiddetli hâle gelmesiyle birlikte, özellikle zeminle doğrudan etkileşim hâlindeki karayolu altyapılarında önemli dayanım ve deformasyon sorunlarına yol açmaktadır (de Abreu vd., 2022; Pantoja Porro vd., 2025; Pham, 2025). Bu süreçte D-Ç çevrimleri ile şişme–büzülme davranışları, zemin performansını belirleyen kritik çevresel etkenler arasında yer almaktadır. Bu etkiler, zeminlerde hacimsel değişimlere ve mukavemet kayıplarına neden olarak yol üstyapılarında kabarma, oturma ve çatlak oluşumu gibi bozulmalara yol açmaktadır (Yang vd., 2020; Sarker ve Wang, 2022). Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz Havzası, iklim değişikliğine karşı yüksek duyarlılık gösteren bölgelerden biri olarak tanımlanmaktadır (Peñuelas ve Sardans, 2021).

Oturma/hacimsel davranış açısından, çevrimler don kabarması–çözülme sonrası oturma şeklinde tekrarlı deformasyon üretir; bu deformasyonlar çoğu çalışmada ilk birkaç çevrimde daha baskın olup belirli bir çevrim sayısından sonra durağanlaşma eğilimi gösterebilir (Gençdal ve Kılıç, 2023; Gülen vd., 2024). Donma–çözülme çevrimleri genellikle rijitlik ve dayanımda azalmaya neden olur. Bu azalma düşük çevre basınçlarında daha belirgin olup, yüksek çevre basınçlarında çatlakların kısmen kapanması nedeniyle etkiler sınırlandırılır. Özellikle zeminlerde minimum mukavemetin belirli çevrim aralıklarında oluşup ardından kısmi toparlanma ve plato davranışı görülebildiği bildirilmiştir (Wang vd., 2007; Wang vd., 2013; Tang vd., 2018; Liu vd., 2021). Kaliforniya taşıma oranı (CBR, %) açısından ise, çevrimler sonrasında boşluk oranı ve su muhtevasındaki artış ile maksimum kuru birim hacim ağırlıktaki azalma daha düşük CBR (%) değerleriyle ilişkilendirilmiştir. Farklı zeminlerde CBR (%)

kaybının ise %21–%86 aralığına ulaşabildiği gösterilmiştir (Işık vd., 2014). Mineralojik ve gradasyon etkisini inceleyen çalışmalarda CBR düşüşünün %40–%70 düzeyinde gerçekleştiği, ince malzeme oranı ve D50 ile güçlü ilişki bulunduğu görülmüştür. Ayrıca aynı D50'da farklı sonuçlarda likit limitin belirleyici olabildiği ve smektit grubu minerallerin donma–çözülmeye daha hassas davranarak daha yüksek CBR (%) kaybı ürettiği ortaya konmuştur (Gülen vd., 2024).

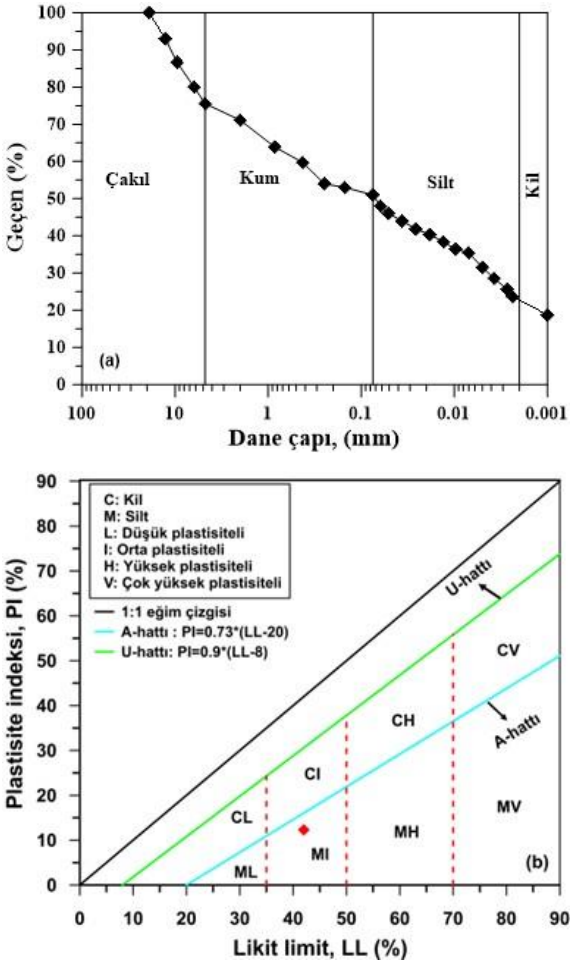
Donma–çözülme döngüleri sonucu meydana gelen mukavemet kayıplarını minimize etmek ve başlangıç durumuna göre mukavemeti artırmak için zeminler sıklıkla katkı ile iyileştirilir (Wang vd., 2017; Mosa vd., 2022; Gençdal ve Kılıç, 2023). Bu katkılardan olan MgO aktivitesi ve su/MgO oranı mikro-yapıyı değiştirerek zeminlerin performansını belirgin şekilde etkiler (Song-Yu vd., 2017). Ayrıca CO_2 ile karbonatlaşma koşullarında MgO ağırlıklı karışımlar çok yüksek mukavemet artışları gösterebilir (Wang vd., 2019). Nano-MgO uygulamalarında CBR (%) artışı, kabarma azalması ve q_u–c–ϕ iyileşmeleri ile mikro-yapının daha granüler/topaklanmış hale geldiği gösterilmiştir (Salem vd., 2020; Ahmvei vd., 2020). Saha uygulamalarında düşük oranlı MgO ile CBR (%) ve elastisite modülünün optimum değere kadar arttığı, optimum değerin aşılmasının zeminlerin performansını olumsuz etkilediği vurgulanmıştır (Mosa vd., 2022).

Bu çalışmada, bir mühendislik yapısının inşasında dolgu zemini olarak kullanılan orta plastisiteli çakıllı-kumlu–killi silt zeminin D-Ç döngüleri sonucunda mukavemetinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Donma–çözülmenin zemin davranışı üzerindeki etkileri, CBR (%) ve kayma mukavemeti parametrelerindeki (c, ϕ) değişimler üzerinden değerlendirilmiştir. Donma–çözülme etkisiyle ortaya çıkan mukavemet kaybını minimize etmek amacıyla zemin CaO ve MgO ile iyileştirilerek katkılı zeminin D-Ç performansı deneysel olarak ortaya konmuştur. Elde edilen bulgular, CaO ve MgO katkısının donma–çözülmeye maruz kalan zeminlerin mekanik özelliklerini ve dayanıklılığını artırmadaki etkinliğini değerlendirmeyi amaçlamaktadır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1 Malzemeler

Bu çalışma, bir mühendislik yapısında temel dolgu malzemesi olarak kullanılan, orta plastisiteli çakıllı-kumlu-killi bir silt (MI) zemin üzerinde gerçekleştirilmiştir. Dolgunun dane çapı dağılımı, elek analizi (ASTM D6913), hidrometre analizi (ASTM D7928) ve özgül ağırlık deneyi (ASTM D854) sonuçları birlikte değerlendirilerek belirlenmiş olup elde edilen dağılım Şekil 1a'da sunulmuştur. Kıvam limitleri ise ASTM D4318'e göre hesaplanmış ve Şekil 1b'de gösterildiği gibi İngiliz Zemin Sınıflandırma Sistemi (BSCS) kullanılarak değerlendirilmiştir. İncelenen dolgu zeminin temel fiziksel ve indeks özellikleri Çizelge 1'de özetlenmiştir.



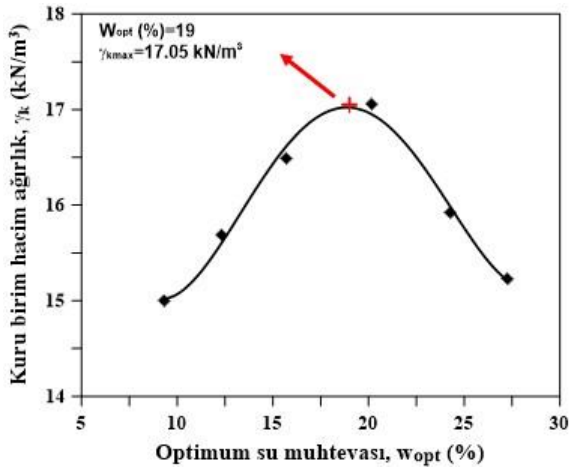
Şekil 1. Zemin özellikleri a) dane çapı dağılımı b) plastisite kartındaki konumu

Dolgu malzemesinin maksimum dane çapının 19,1 mm'den küçük olduğu Şekil 3a'da görülmektedir. Bu nedenle, ASTM D698 standardına uygun olarak standart kompaksiyon deneyi yapılarak laboratuvar optimum sıkıştırma koşulları belirlenmiştir (Şekil 2).

Kompaksiyon eğrisinden belirlenen eğriye göre optimum su muhtevası (w_{opt}) 19% ve maksimum kuru birim hacim ağırlık (γ_{kmax}) değeri 17.05 kN/m³ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Dolgu malzemesine ait indeks ve fiziksel özellikleri

Gs	Dane çapı dağılımı				Kıvam limitleri			Sınıflandırma	
	Çakıl (%)	Kum (%)	Silt (%)	Kil (%)	LL(%)	PL(%)	PI (%)	BSCS	AASHTO
2.66	24.5	26.2	26.3	23.0	42	29.7	12.3	MI	A-7-6



Şekil 2. Standart kompaksiyon deney sonucu

Donma–çözülme döngülerinin neden olduğu mukavemet kayıplarını azaltmak ve zeminin mühendislik özelliklerini iyileştirmek amacıyla bu çalışmada CaO ve MgO katkıları kullanılmıştır. Her iki katkı malzemesi de su ile tepkimeye girerek zemin bünyesinde kimyasal reaksiyonlar oluşturmakta ve bu reaksiyonlar sonucunda daneler arası bağlanma mekanizmaları güçlenmektedir. Çalışmada kullanılan katkı malzemeleri ticari olarak temin edilmiş olup, deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce 0.075 mm elek açıklığına sahip elekten elenerek homojen ve kontrollü bir dane boyutu dağılımı sağlanmıştır.

Başta kompaksiyon deneyleri olmak üzere tüm deneysel çalışmalarda, numuneler kuru zemin ağırlığının farklı oranlarında su ilavesi yapılarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan su, İstanbul Büyükşehir Belediyesi şebeke suyu olup, tüm numuneler için aynı kaynaktan temin edilerek deney koşullarında tutarlılık ve tekrarlanabilirdik sağlanmıştır**.**

2.2 Deneysel prosedür

Deney programında, D-Ç döngülerinin ve kimyasal katkıların zeminin mukavemet özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla deneysel çalışmalar dört ana aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. Katkısız ve döngüsüz (referans) zemin numuneleri optimum su muhtevası ve maksimum kuru birim hacim ağırlık koşullarında hazırlanmıştır. CBR ve direkt kesme kutusu (DKK) deneyleri için numuneler laboratuvar koşullarında sıkıştırılmıştır. CBR deney numuneleri deney öncesinde ASTM D1883'e uygun olarak 96 saat boyunca suya yatırılmış, bu süre zarfında belirli zaman aralıklarında meydana gelen boy değişimleri kaydedilmiştir (Şekil 3a). Suda bekletme süresi sonunda CBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. CBR (%) değerleri numunelerin üst ve alt noktaları için hesaplanan CBR (%) değerlerinin ortalaması alınarak belirlenmiştir. DKK numuneleri de CBR kalıbında sıkıştırıldıktan ve 96 saat suda bekletildikten sonra uygun dikdörtgen numune çıkarıcıları kullanılarak kalıptan alınmıştır. Tüm DKK deneyleri için numuneler bu şekilde elde edilmiştir. Akabinde ASTM MG3080'e göre ve 50 kPa, 100 kPa ve 200 kPa düşey gerilmelerde deneyler yapılmış ve deneylere ait veriler kaydedilmiştir (Şekil 3b).

2. Tekrardan hazırlanan katkısız CBR ve DKK numuneleri 96 saat suda bekletildikten sonra 10 D-Ç döngüsüne tabi tutulmuştur. Numuneler iklimlendirme kabininde −20 °C sıcaklıkta ve %0 bağıl nemde 24 saat dondurulmuş, ardından +20 °C sıcaklıkta ve %80 bağıl nemde 24 saat çözdürülmüştür (Şekil 3c). Döngüler süresince CBR numunelerindeki boy değişimleri her çevrim sonunda ölçülmüş; çevrimler tamamlandıktan sonra numuneler CBR ve DKK deneylerine tabi tutulmuştur.

3. Optimum su muhtevası değerinde ve kuru zemin ağırlığının %5'i oranında CaO ve MgO ayrı ayrı ilave edilerek CBR ve DKK numuneleri hazırlanmıştır. 96 saat suda bekletilen numuneler deneylere tabi tutulmuştur.

4. Katkılı zemin numuneleri üçüncü aşamada izlenen deneysel prosedür takip edilerek hazırlanmış ve 96 saat sonunda donma–çözülme kabininde toplam 10 D-Ç döngüsüne tabi tutulmuştur. Çevrimler tamamlandıktan sonra numuneler üzerinde CBR ve DKK deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler sonucunda CBR deneyleri için yük–batma miktarı; DKK deneyleri için gerilme–şekil değiştirme ilişkileri elde edilmiştir. Tüm deneysel prosedürler dikkate alındığında, bu çalışmadaki deneyler Çizelge 2'de özetlenmiştir.

Şekil 3. Deneysel aşamalar a) numunelerin suda bekletilmesi b) kesme kutusu deney aleti c) donma-çözülme kabini

Çizelge 2. Deneysel çalışmalara ait detaylar

Aşama	Numune	Katkı türü	D-Ç döngüsü	Deney türü	Deney sayısı
1	Referans	-	-	CBR	1
	Referans	-	-	DKK	3
2	Referans (10 DÇ)	-	10	CBR	1
	Referans (10 DÇ)	-	10	DKK	3
3	Katkılı	%5 CaO, %5 MgO	-	CBR	2
	Katkılı	%5 CaO, %5 MgO	-	DKK	6
4	Katkılı (10 DÇ)	%5 CaO, %5 MgO	10	CBR	2
	Katkılı (10 DÇ)	%5 CaO, %5 MgO	10	DKK	6

2.3 İnceleme alanı için iklim verileri

Bu çalışmada, temel dolgu uygulamasının gerçekleştirileceği İstanbul'un Silivri ilçesine ait 2013–2024 yılları arasındaki günlük iklim verileri kullanılarak sıcaklık ve yağış temelli aşırı iklim indisleri hesaplanmış ve bu indislerin geoteknik mühendisliği açısından olası etkileri değerlendirilmiştir. Analiz süreci üç ana aşamada yürütülmüştür.

İlk aşamada günlük sıcaklık ve yağış verileri, İstanbul'un Çatalca ilçesinde yer alan Meteoroloji Genel Müdürlüğü (MGM) gözlem istasyonundan (Çatalca Radar Station: 41.3409 °N, 28.3568 °E) temin edilmiştir. Analiz öncesinde veri setleri kalite kontrol işlemlerinden geçirilmiş, sürekliliği sağlanmış ve eksik veri içermeyen zaman serileri değerlendirmeye alınmıştır.

İkinci aşamada, Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) ile İklim Değişikliğinin Tespiti ve İndisleri Uzman Grubu (ETCCDI) tarafından önerilen sıcaklık ve yağışa dayalı aşırı iklim indisleri kullanılmıştır. Bu indisler ClimPACT v3.3 yazılımı aracılığıyla hesaplanmış; aylık, mevsimlik ve yıllık zaman ölçeklerinde analiz edilmiştir. Hesaplanan indislerdeki eğilimlerin yönü ve büyüklüğü, parametrik olmayan Sen'in eğim yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir (Nairn ve Fawcett, 2013).

Üçüncü aşamada, hesaplanan iklim indislerindeki zamansal değişimlerin yönü ve büyüklüğü eğilim analizi ile değerlendirilmiştir. Bu amaçla, parametrik olmayan Sen (1968) eğim yöntemi kullanılmıştır. Yöntem, doğrusal bir eğilim varsayımı altında, zaman içerisindeki değişim hızını hesaplamaya olanak sağlamaktadır. Sen (1968)'in eğim yönteminin en önemli avantajı, uç değerlere ve veri düzensizliklerine karşı daha dayanıklı olmasıdır. Eğilim katsayısı, veri setinde yer alan tüm olası veri çiftleri için hesaplanan eğim değerlerinin medyanı alınarak belirlenmiştir. Sen'in eğim katsayısının hesaplanmasında kullanılan matematiksel ifade Eşitlik (1)'de sunulmaktadır.

$$Q_i = \frac{P_j - P_k}{j-k} \quad k = 1, 2, \ldots, N\ (j > k) \tag{1}$$

Eşitlikte, P_j ve P_k, sırasıyla j ve k zamanlarına karşılık gelen yağış değerlerini temsil etmektedir. Sen (1968)'in eğim yöntemi, tüm olası veri çiftleri için hesaplanan Q_i eğim değerlerinin medyanının alınmasıyla elde edilmektedir. Sen (1968)'in eğim tahmincisinin matematiksel ifadesi Eşitlik (2)'de verilmiştir. Q_i değerinin pozitif olması, zaman serisinde artan yönde bir eğilimin bulunduğunu; negatif olması ise, zaman içinde azalan bir eğilimin hâkim olduğunu göstermektedir.

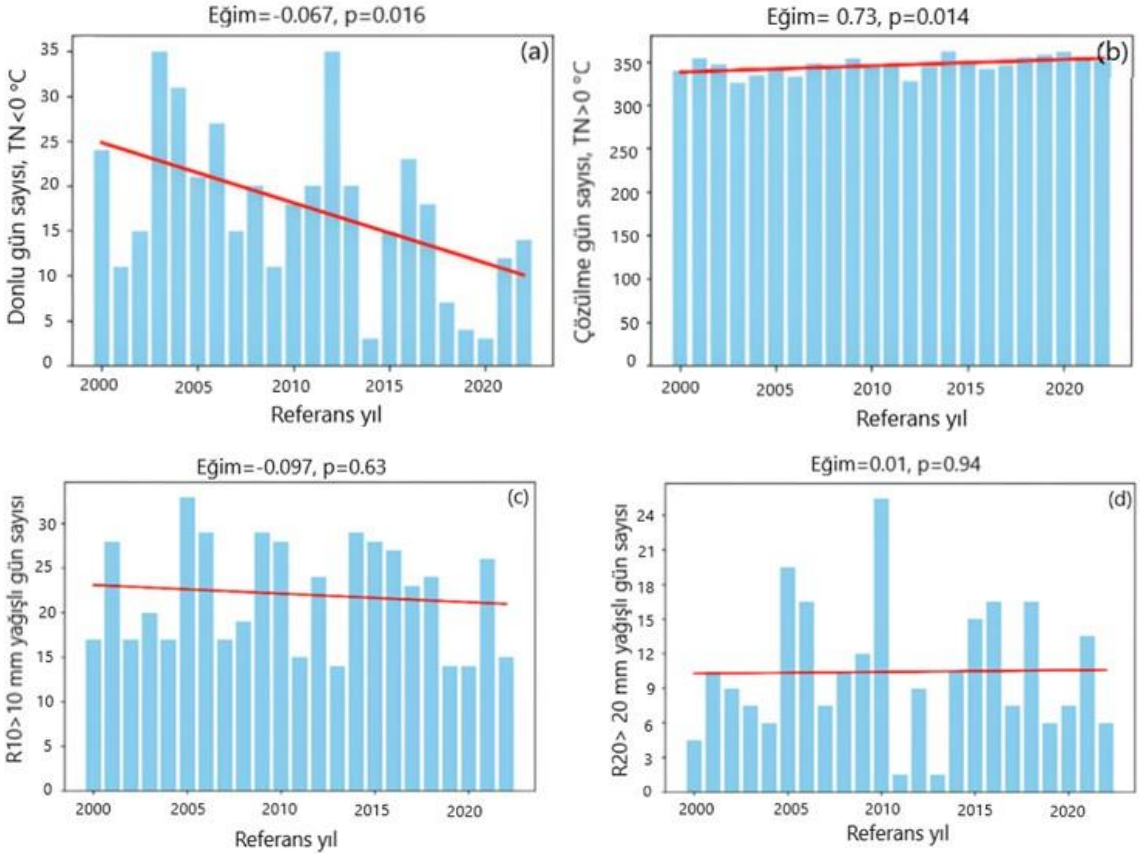
$$Q_{med} = \begin{cases} Q_{\left[\frac{N+1}{2}\right]} & N\ tek\ sayı\ ise \\ \frac{Q_{\left[\frac{N}{2}\right]} + Q_{\left[\frac{N+1}{2}\right]}}{2} & N\ çift\ sayı\ ise \end{cases} \tag{2}$$

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 İklim verilerinin değerlendirilmesi (2005-2022)

Akdeniz Havzası'nda yer alan Türkiye, iklim değişikliğine karşı en hassas bölgelerden biri olarak tanımlanmaktadır (Kum ve Çelik, 2014; Kartal vd., 2024). Son yıllarda artan sıcaklık dalgalanmaları, düzensiz yağış rejimleri ve ekstrem iklim olaylarının sıklık ve şiddetindeki artış, farklı mühendislik yapıları ve altyapı sistemleri üzerinde önemli riskler oluşturmaktadır (Pantoja Porro vd., 2025). Mevsimsel sıcaklık değişimlerine bağlı olarak gelişen donma–çözülme döngüleri, bu bağlamda öne çıkan çevresel etkilerden biri olup, zeminlerin mekanik davranışını, dayanıklılığını ve uzun vadeli performansını doğrudan etkilemektedir. Şekil 4'te İstanbul il sınırları içerisindeki çalışma sahasına en yakın MGM ölçüm istasyonundan elde edilen meteorolojik verilerin Sen eğim (slope) analizleri sonucunda elde edilen bulgular detaylandırılmıştır. Şekil 4'te sunulan Sen eğim analizleri, çalışma alanında sıcaklık ve yağış rejimlerinin frekans–şiddet dengesi açısından belirgin biçimde değiştiğini ortaya koymaktadır. Sıfırın altındaki gün sayısının (TN < 0 °C) negatif eğim göstermesi, don olaylarının yıllık frekansının azaldığını ifade etmektedir; ancak bu eğilim, don etkisinin zayıfladığı şeklinde yorumlanmamalıdır. Sen eğim katsayısı (Sen's slope), zaman serisindeki değişimin yönünü ve büyüklüğünü tanımlamakta olup, negatif değerler azalışı, pozitif değerler artışı göstermektedir; eğimin mutlak değerinin büyümesi ise değişimin daha keskin olduğunu ifade etmektedir. Buna paralel olarak, istatistiksel anlamlılığı gösteren p-değeri, gözlenen eğilimin rastlantısal olma olasılığını tanımlamakta ve

düşük p-değerleri eğilimin güvenilirliğini göstermektedir. Bu çerçevede, donlu gün sayısındaki azalmaya rağmen çözülme koşullarının (TN > 0 °C) belirgin biçimde artması, don olaylarının daha kısa süreli, ancak daha ani ve yoğun sıcaklık geçişleriyle gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu durum, donma–çözülme döngülerinin sayısal olarak azalmasından ziyade, mekanik açıdan daha etkili ve yıkıcı hale geldiğini göstermektedir. Yağış indisleri açısından değerlendirildiğinde, Rp10 (günlük yağışın 10 mm'yi aştığı gün sayısı) orta şiddette yağışların frekansını, Rp20 (günlük yağışın 20 mm'yi aştığı gün sayısı) ise daha yoğun yağış olaylarını temsil etmektedir. Bu indislerde uzun dönemli belirgin eğilimler gözlenmemekle birlikte, yıllar arası keskin dalgalanmalar dikkat çekmektedir. Bu durum, yağış olaylarının daha seyrek gerçekleşmesine karşın, gerçekleştiğinde daha yoğun ve kısa süreli olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, Şekil 4'te sunulan sıcaklık ve yağış bulguları birlikte değerlendirildiğinde, çalışma alanının daha az sıklıkta fakat daha yüksek şiddette gerçekleşen ekstrem iklim olaylarıyla karakterize edilen bir iklim rejimine doğru eğilim gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu tür bir rejim, özellikle donma–çözülme süreçleriyle yapısal bütünlüğü zayıflamış zeminlerde, hidromekanik kararsızlık riskini artıran temel bir çevresel kontrol mekanizması olarak değerlendirilmelidir.

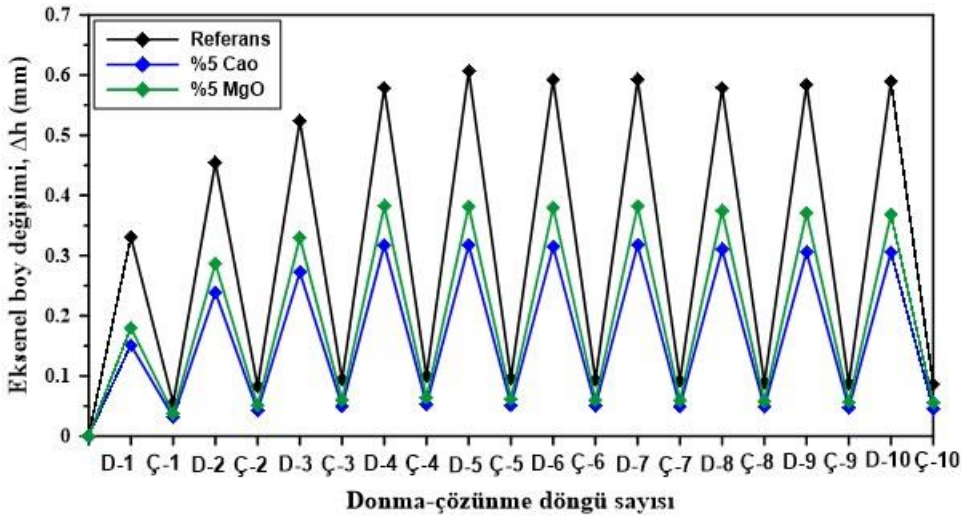


Şekil 4. Yıllara göre sıcaklık ve yağış verileri a) TN < 0 °C b) TN > 0°C c) Rp10 > 10 mm d) Rp20 > 20 mm

3.2 Zeminlerin şişme-kabarma davranışlarının karşılaştırılması

Referans, %5 CaO ve %5 MgO katkılı numuneler, donma–çözülme kabinine yerleştirilerek toplam 10 D-Ç döngüsüne tabi tutulmuştur. Her bir donma ve çözülme aşaması sonunda numunelerde meydana gelen eksenel boy değişimleri ölçülmüştür (Şekil 5). Referans numunede donma etkisine bağlı kabarma, en belirgin artışı ilk donma döngüsü sonunda göstermiş ve bu aşamada kabarma değeri 0.34 mm olarak ölçülmüştür. Bunu izleyen çözülme aşamasında ise kabarma değeri 0.07 mm seviyesine gerilemiştir. Donma–çözülme döngülerinin ilk aşamalarında, zemin bünyesindeki suyun donmasıyla birlikte buz merceklerinin oluşması ve su hacmindeki artışa bağlı olarak dane dizilimi ve boşluk yapısı bozulmakta, bu durum çözülme sonrasında tamamen geri kazanılamayan kalıcı deformasyonlara neden olmaktadır. Bu nedenle, ilk döngülerde gözlenen kabarma değerleri kademeli olarak artış göstermektedir. Kabarmalar, 5. donma döngüsüne kadar kademeli olarak artarak maksimum 0.61 mm'ye ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra artan D-Ç döngüleri boyunca numune daha stabil bir davranış sergilemiş ve nihai kabarma değerleri yaklaşık

0.1 mm civarında kalmıştır. Bu durum, zemin iskeletinin yeniden düzenlenmesi ve boşluk yapısının daha kararlı bir duruma ulaşması ile yakından ilişkilidir. Artan döngü sayılarında donma sırasında oluşan kabarmaların çözülme sonrasında büyük ölçüde geri kazanıldığı, dolayısıyla deformasyon davranışının kalıcı olmaktan ziyade geri dönebilen (elastik) bir karakter kazandığını göstermektedir. %5 CaO katkılı numunelerde benzer bir eğilim gözlenmekle birlikte, donma kaynaklı kabarmaların büyüklüğü referans numunenin yaklaşık yarısı düzeyinde gerçekleşmiştir. Bu numunede kabarma değerleri 4. donma döngüsü sonunda stabil hâle gelmiş ve kalıcı kabarma miktarı yaklaşık 0.03 mm olarak belirlenmiştir. %5 MgO katkılı numunelerde ise donma–çözülmeye bağlı kabarma davranışı CaO katkılı numunelerle benzerlik göstermiş, 4. donma döngüsünden sonra belirgin bir değişim gözlenmemiştir. MgO katkılı numunelerde ölçülen kabarma değerlerinin referans numunenin yaklaşık %65'i seviyesinde kaldığı belirlenmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, her üç numune için de eksenel boy değişimlerinin 4–5 D-Ç döngüsünden sonra stabil hâle geldiği ve katkı maddelerinin donma kaynaklı kabarmaları önemli ölçüde sınırlandırdığı görülmüştür.



Şekil 5. Donma-çözülme döngülerine bağlı olarak meydana gelen numune boy değişimleri

3.3 Farklı deney koşullarında CBR (%) değerlerinin karşılaştırılması

Donma çözülme kaynaklı mukavemet kayıplarını minimize etmek ve mukavemet artışı sağlamak amacıyla kullanılan CaO ve MgO, zemin bünyesinde bulunan mevcut su ile hidratasyon reaksiyonlarına girerek bağlayıcı fazların oluşmasını sağlar. CaO su ile temas ettiğinde hızlı ve yüksek derecede ekzotermik bir hidratasyon reaksiyonu geçirerek $Ca(OH)_2$ oluşturur. Bu süreçte zemin içerisindeki suyun bir kısmı tüketilir ve yüksek pH ortamı meydana gelir. Erken yaşta daneler arası bağlanmayı güçlendirerek zeminde hızlı bir mukavemet artışı sağlar (Little, 1999; Al-Mukhtar vd., 2010). MgO ise CaO'ya kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olup su ile daha yavaş ve kontrollü bir hidratasyon süreci sergiler. MgO'nun hidratasyonu ($Mg(OH)_2$) ve karbonatlaşma reaksiyonları zaman içerisinde gelişerek daha kararlı bağlayıcı fazların oluşmasına katkı sunar. Bu durum, zeminin uzun vadeli dayanımını ve yapısal stabilitesini artırmaktadır. Farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, MgO katkılı zeminlerin geç yaş dayanımı açısından avantaj sağladığını ve çevresel yüklemelere karşı daha dengeli bir davranış sergilediğini ortaya koymaktadır (Yi vd., 2018; Wang vd., 2019; Estabragh vd., 2022; Mosa vd., 2022). Bu farklı reaksiyon kinetikleri, katkı maddelerinin donma–çözülme döngüleri altındaki davranışına da yansımaktadır. CaO katkılı numunelerde daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmekle birlikte, hızlı hidratasyon sürecine bağlı olarak daha rijit bir yapı oluşabilmekte ve çevrimler arasında daha belirgin değişimler gözlenebilmektedir. Buna karşılık MgO katkılı numunelerde, daha yavaş ve kontrollü gelişen bağlayıcı fazlar sayesinde mukavemet gelişimi daha kademeli gerçekleşmekte ve donma–çözülme döngüleri boyunca daha sınırlı değişimlerle karakterize edilen bir davranış ortaya çıkmaktadır (Wentao vd., 2024; Liv d., 2024; Shao vd., 2025)

Donma–çözülme döngülerinin zemin mukavemeti üzerindeki etkisi, farklı zemin türleri ve deney koşulları altında çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir (Liu vd., 2009; Li vd., 2016; Yu vd., 2022). Yapılan çalışmalarda, donma–çözülmeye bağlı mukavemet kayıplarının genellikle ilk döngüde daha belirgin olduğu, ancak çevrim sayısı arttıkça bu kayıpların azalarak belirli bir döngü sayısından sonra durağan bir seviyeye ulaştığı rapor edilmiştir (Çizelge 3). Bu eşik döngü sayısının

çoğunlukla 4-7 D-Ç çevrimi arasında değiştiği belirtilmektedir. Bu eşik döngü sayısından sonra zemin iskeletinde meydana gelen yapısal yeniden düzenlenmelerin tamamlandığı ve ilave D-Ç döngülerinin mukavemet üzerinde sınırlı bir etki oluşturduğu ifade edilmektedir (Wang vd., 2007; Xie vd., 2015; Tang vd., 20018; Zhou vd., 2018; Gülen vd., 2024).

Çizelge 3. Literatürde D-Ç döngülerine ait detaylar

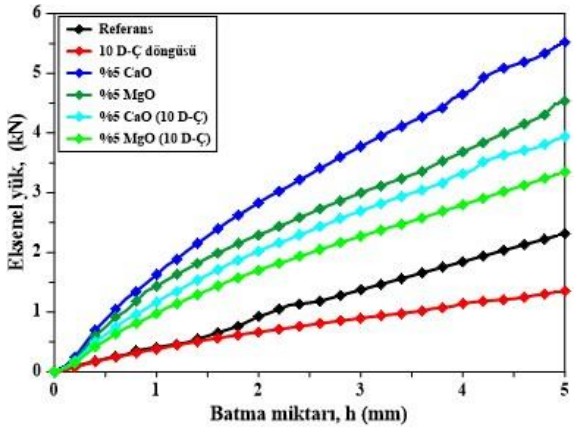
Kaynak	Sıcaklık (°C)		Süre (saat)		Döngü sayısı	Eşik döngü sayısı
	Donma (D)	Çözülme (Ç)	Donma (D)	Çözülme (Ç)		
Liu vd. (2009)	-5, -10, -15	20	12	12	1-12	7
Wang vd. (2007)	-7	14	18	6	1,3,5,7,10,15,21	7
Tang vd. (2018)	-10	10	3	3	1,3,5,9	5
Xie vd. (2015)	-40	20	12	12	0,1,3,6,9,12,15	6
Zhou vd. (2018)	-6, -12	15	12	12	0, 3, 6, 9, 12	4-6
Liu vd. (2021)	-20	20	12	12	0,1,3,6,10,15	3-6
Hou vd. (2025)	-10	10	12	12	0,1,3,5,7,9,11,13	5-9

Ancak arazi koşullarında zeminlerin hizmet ömrü boyunca, iklim değişkenliği ve mevsimsel sıcaklık dalgalanmalarına bağlı olarak bu eşik değerin üzerinde çok sayıda D-Ç döngüsüne maruz kalacağı da açıktır. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında zeminde oluşabilecek maksimum mukavemet kaybının güvenli tarafta değerlendirilmesi amacıyla, her biri bir donma ve bir çözülme aşamasından oluşan toplam 10 D-Ç döngüsü uygulanmıştır.

Kimyasal katkılarla zemin iyileştirme çalışmalarında katkı türü, katkı oranı, kür süresi ve deneysel koşulların iyileştirme derecesini belirleyen temel parametreler olduğu gösterilmiştir. Wang vd. (2017) MgO katkısını %3, %6 ve %9 oranlarında kullanarak 3–28 gün arasında değişen kür sürelerinde serbest basınç ve konsolidasyon davranışında belirgin iyileşmeler raporlamış; katkı oranı arttıkça mukavemetin yükseldiğini, ancak kür süresinin etkisinin belirli bir noktadan sonra sınırlı kaldığını göstermiştir. Mosa vd. (2022), %0.1–%1.5 MgO katkı oranlarında 28 günlük kür sonrası CBR (%) ve elastisite modülünde önemli artışlar elde etmiş, optimum katkı oranının sınırlı bir aralıkta ortaya çıktığını vurgulamıştır. Nano boyutlu MgO katkılarıyla yürütülen çalışmalarda ise çok daha düşük katkı oranlarında (%0.4–%1.0) dahi mukavemet ve CBR (%) değerlerinde ciddi artışlar sağlandığı, ancak katkı oranı arttıkça gevrek davranışın baskın hâle geldiği rapor edilmiştir (Salem vd., 2020; Ahmadi vd., 2020). Buna ek olarak MgO ve CaO'nun birlikte veya farklı bağlayıcılarla kullanıldığı çalışmalarda, özellikle kür süresi ve reaksiyon ortamının (CO_2 varlığı gibi) nihai dayanımı belirleyici olduğunu göstermiştir (Wang vd., 2019; Estabragh vd., 2022). MgO için yapılan benzer değerlendirme CaO için yapılan deneysel çalışmalarda da rapor edilmiştir (Al-Mukhtar vd., 2010; Noorzad vd., 2018; Sendilvadivelu vd., 2025).

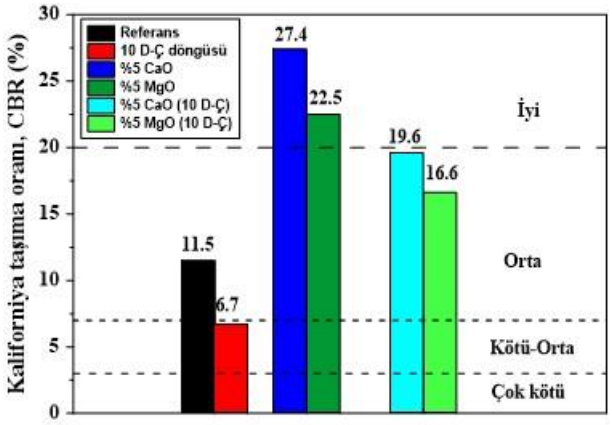
Bu bağlamda, mevcut çalışmada CaO ve MgO katkılarının her biri için %5 oranının seçilmesi, literatürde rapor edilen etkin katkı aralıklarını temsil etmesi, aşırı katkıdan kaynaklanabilecek olumsuz etkileri sınırlaması ve D-Ç döngüleri altındaki mukavemet kayıplarını karşılaştırmalı olarak değerlendirmeye imkân tanıması nedeniyledir.

MgO ve CaO katkıları, zemin bünyesindeki mevcut suyu kullanarak hidratasyon reaksiyonlarına girdiğinden, katkılı numunelerde şişme potansiyelinin azaldığı gözlenmiştir. Katkısız numunede 96 saatlik bekleme süresi sonunda ölçülen şişme miktarı yaklaşık 1.8 mm iken, bu değer %5 CaO katkılı numunelerde yaklaşık 1.0 mm'ye, %5 MgO katkılı numunelerde ise yaklaşık 1.2 mm'ye düşmüştür. Bu süreç ve D-Ç döngüleri sonrasında CBR deneylerine tabi tutulan numunelere ait yük–batma miktarı eğrileri ve ASTM 1883'e göre belirlenen CBR (%) değerlerindeki değişimler Şekil 6'da sunulmuştur. Şekil 6'daki yük–batma miktarı ilişkisi için 5 mm'deki yükün standart yüke (19.96 kN) oranlanması ile belirlenen CBR (%) değerleri Şekil 7'de sunulmuştur.



Şekil 6. CBR deneyleri için yük-batma miktarı ilişkisi

Referans (katkısız) numunenin CBR (%) değeri 11.5 olarak belirlenmiştir. Bu numunenin 10 D-Ç döngüsü sonrasında CBR (%) değeri yaklaşık %33 azalarak 6.7 seviyesine düşmüştür. Referans numuneye %5 CaO ilavesiyle hazırlanan numunelerde CBR (%) değeri 2.38 kat artarak 27.4'e ulaşmıştır.



Şekil 7. CBR (%) değerlerinin değişimi

Aynı numunenin 10 D-Ç döngüsüne maruz bırakılması sonucunda CBR (%) değeri yaklaşık %28 azalarak 19.6 seviyesine gerilemiştir. Benzer şekilde, %5 MgO katkısı ile hazırlanan numunelerde CBR (%) değeri 22.5 olarak elde edilirken, D-Ç döngüleri sonrasında bu değer 16.6'ya düşmüştür. Genel olarak değerlendirildiğinde, yalnızca %5 CaO veya %5 MgO katkısı ile CBR (%) değerlerinde iki kattan fazla artış görülmüştür. Donma–çözülme sonrası her iki katkı türünde de CBR değerlerinde %26 ve %28 mertebesinde bir azalma meydana gelmiş olsa da katkılı numunelerin CBR (%) değerleri katkısız ve donma–çözülmeye maruz kalmış referans duruma kıyasla %70'e varan oranlarda daha yüksek kalmıştır.

Çizelge 4 ve Karayolları Teknik Şartnamesi (2020) dikkate alındığında, CBR (%) < 7–8 olan zeminlerin temel ve alt temel tabakalarında kullanımı uygun görülmemektedir. Bu bağlamda, CaO ve MgO katkılarının, D-Ç döngülerine bağlı mukavemet kayıplarını tamamen ortadan kaldırdığı ve incelenen zeminin yol altyapısı uygulamalarında kullanılabilirliğini artırdığı ortaya koyulmuştur.

Çizelge 4. Dolgu malzemeleri olarak zeminlerin değerlendirilmesi (Hazirbaba ve Güllü, 2010)

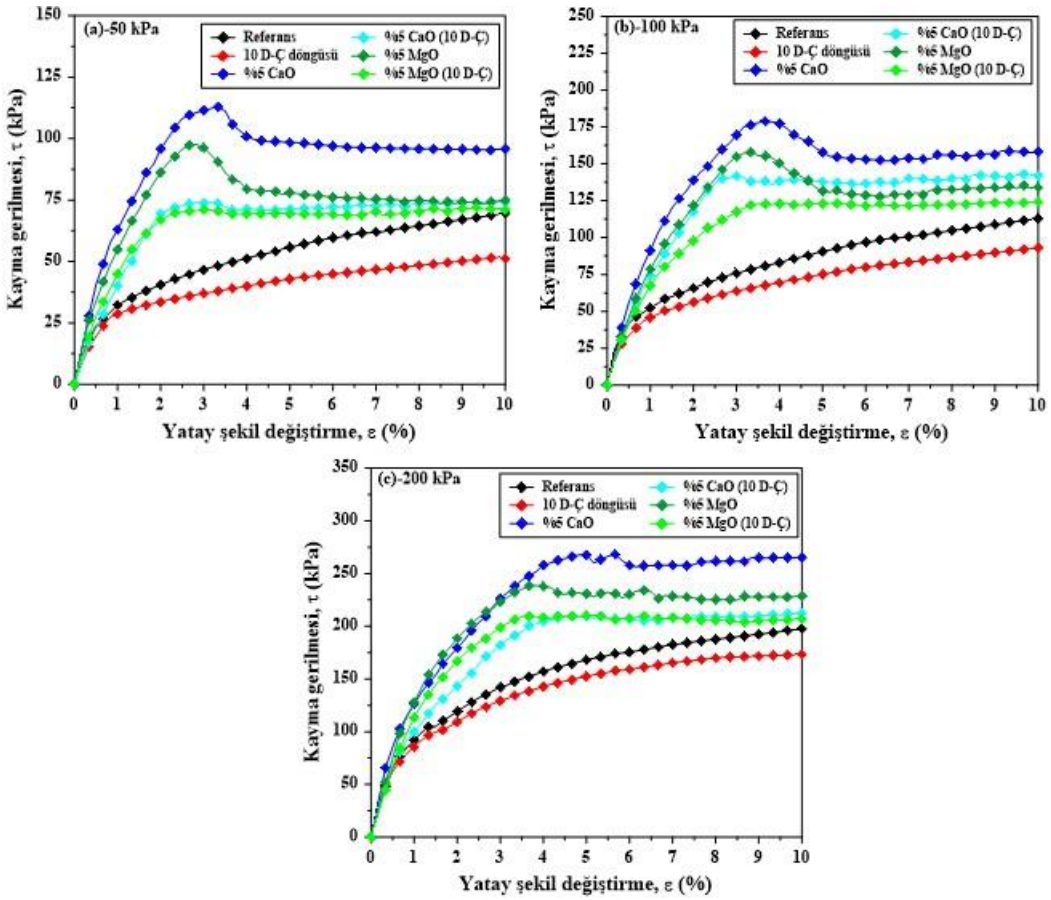
CBR (%)	Değerlendirme	Kullanım Durumu	Sınıflandırma	
			USCS	AASHTO
0-3	Çok kötü	Taban zemini	OH, CH, MH, OL	A5, A6, A7
3-7	Kötü-Orta	Taban zemini	OH, CH, MH, OL	A4, A5, A6, A7
7-20	Orta	Alt temel	OL, ML, CL, SC, SM, SP	A2, A4, A6, A7
20-50	İyi	Temel, Alt temel	GM, GC, SW, SM, SP, GP	A1b, A2-5, A3, A2-6
>50	Mükemmel	Temel	GW-GM	A1a, A2-4, A3

3.3 *Farklı deney koşullarında direkt kesme kutusu deney sonuçlarının karşılaştırılması*

Direkt kesme kutusu deneyleri kullanılarak katkı maddeleriyle zemin iyileştirmesini inceleyen çalışmalar, katkı ilavesinin zeminlerin kayma mukavemeti parametreleri üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu ortaya koymuştur. Nano ve mikro boyutlu kimyasal katkılarla yapılan deneylerde, içsel sürtünme açısı ve kohezyonun katkı oranına bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir (Ahmadi vd., 2020; Mirzababaei vd., 2021).

Direkt kesme kutusu deneyleri, Şekil 3b'de gösterilen deney düzeneği kullanılarak CBR deneylerinde uygulanan koşullarla benzer deneysel prosedür izlenerek gerçekleştirilmiştir. Deneyler 50 kPa, 100 kPa ve 200 kPa düşey gerilmeler altında yürütülmüş; bu nedenle her bir deney koşulu için en az üç adet numune hazırlanmıştır. Tüm numuneler standart kompaksiyon sıkılığında CBR kalıplarında sıkıştırıldıktan sonra 96 saat suda bekletilmiş ve akabinde uygun numune çıkarıcılar kullanılarak numuneler alınmıştır. Referans numunelerden bir grup bu süre sonunda; bir grupta 10 D-Ç döngüsüne maruz bırakıldıktan sonra direkt kesme kutusu deneylerine tabi tutulmuştur. Benzer deneysel prosedür %5 CaO ve %5 MgO katkılı numunelerde uygulanmıştır. Tüm deneyler 1 mm/dk sabit kesme hızında yürütülmüş ve %10 yatay yer değiştirme değerine ulaşılıncaya kadar sürdürülmüştür. Deneyler sonucunda elde edilen kayma gerilmesi–yatay yer değiştirme eğrileri değerlendirilmiş; %10 yatay yer değiştirme aralığındaki maksimum kayma gerilmeleri esas alınarak zeminlerin kayma mukavemeti parametreleri belirlenmiştir (Şekil 8).

Referans numune ile D-Ç döngülerine maruz bırakılan katkısız numune genel olarak benzer bir davranış sergilemektedir. Eğrilerin genel trendi incelendiğinde, kayma gerilmesi–yatay yer değiştirme ilişkisinin karakterinin büyük ölçüde korunduğu görülmektedir. Bununla birlikte, D-Ç etkisi referans numunenin pik kayma gerilmesi değerlerinde belirgin bir azalmaya neden olmuştur. Donma–çözülme sonrası referans numunenin pik kayma gerilmesi değerleri; 50 kPa düşey gerilmede yaklaşık %28, 100 kPa'da %19 ve 200 kPa'da ise %13 oranında azalmıştır. Bu bulgular, D-Ç döngüleri sonrasında zemin bünyesinde meydana gelen yapısal bozulmalar ve zemin iskeletindeki değişimlerin mukavemet kayıplarına yol açtığını göstermektedir. Ancak, uygulanan düşey gerilmenin artmasıyla birlikte bu kayıpların azaldığı gözlenmiştir. Daha yüksek düşey gerilmeler altında zemin iskeletinin yeniden düzenlenmesi ve daneler arası temasın artması, donma–çözülmenin neden olduğu yapısal zayıflamaların etkisini kısmen azaltmaktadır. Bu durum, zeminin başlangıç koşullarına daha yakın bir mekanik davranış sergilemesine katkı sağlamaktadır.



Şekil 8. Direkt kesme kutusu deneyleri için gerilme-şekil değiştirme ilişkileri a) 50 kPa b) 100 kPa c) 200 kPa

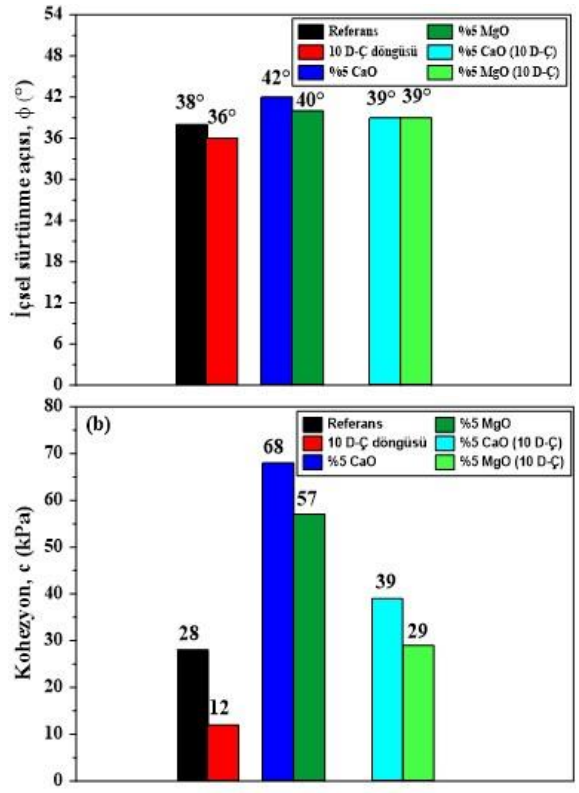
%5 CaO ve %5 MgO katkılı numunelere ait kayma gerilmesi–yatay yer değiştirme ilişkileri incelendiğinde, katkısız referans numunelerden farklı bir davranış sergilendiği görülmektedir. Katkı ilavesiyle numunelerin rijitliğinin artması sonucu, pik kayma gerilmesine daha düşük yatay yer değiştirme değerlerinde ulaşılmıştır. Buna göre, katkılı numuneler 50 kPa düşey gerilmede yaklaşık %2, 100 kPa'da %3–4 ve 200 kPa'da ise yaklaşık %4–5 yatay yer değiştirme seviyelerinde pik değere ulaşmaktadır. 50 kPa ve 100 kPa düşey gerilmeler altında pik kayma gerilmesi belirgin bir şekilde gözlenirken, düşey gerilmenin 200 kPa'a yükseltilmesi pik davranışının daha az belirgin hale gelmesine neden olmuştur. Kayma mukavemeti değerleri incelendiğinde, %5 CaO katkılı numunelerde 50, 100 ve 200 kPa düşey gerilmeler altında ölçülen kayma gerilmelerinin referans duruma kıyasla yaklaşık %40–%60 oranında arttığı belirlenmiştir. İyileşme oranının düşük düşey gerilmelerde daha yüksek olduğu, düşey gerilme arttıkça ise bu artışın azaldığı gözlenmiştir. %5 MgO katkılı numunelerde de benzer bir eğilim izlenmiş; ancak kayma mukavemetindeki artış CaO katkısına kıyasla daha sınırlı ve yaklaşık %22–40 aralığında gerçekleşmiştir.

Donma–çözülme döngüleri sonucunda tüm numunelerde mukavemet kayıpları meydana gelmiştir. Katkısız numunelerde bu kayıplar %13 ile %28 arasında değişmektedir. %5 CaO katkılı numunelerde donma–çözülme sonrası mukavemet kayıpları, uygulanan düşey gerilmeye bağlı olarak %21–33 aralığında gerçekleşmiştir. %5 MgO katkılı numunelerde ise bu oran %12–28 arasında belirlenmiştir. Bununla birlikte, katkılı numunelerin D-Ç döngüleri sonrasında ölçülen kayma gerilmesi değerleri, katkısız referans numunelerin değerlerinden daha yüksek kalmıştır. Bu bulgular, donma–çözülme kaynaklı mukavemet kayıplarının, bu çalışma kapsamında kullanılan CaO ve MgO katkıları ile önemli ölçüde sınırlandırılabildiğini göstermektedir.

%10 yatay şekil değiştirme düzeyinde elde edilen maksimum kayma gerilmeleri esas alınarak belirlenen kayma mukavemeti parametrelerinin değişimi Şekil 9'da özetlenmiştir. Şekil 9a'daki içsel sürtünme açısı değerleri incelendiğinde, referans numune için bu değer 38° olarak hesaplanmıştır. Numunenin 10 D-Ç döngüsüne maruz bırakılması sonucunda içsel sürtünme açısında yaklaşık 2°'lik bir azalma meydana gelmiştir. %5 CaO ilavesi ile içsel sürtünme açısı yaklaşık 4° artarken, %5 MgO katkısı ile bu artış yaklaşık 2° seviyesinde gerçekleşmiştir.

Donma–çözülme döngüleri sonrasında katkılı numunelerde içsel sürtünme açılarında 2–3° civarında azalmalar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, deneysel koşullar altında hem katkı ilavesinin hem de D-Ç döngülerinin içsel

sürtünme açısı üzerinde belirgin bir değişime yol açmadığını göstermektedir.



Şekil 9. Kayma mukavemeti parametrelerinin değişimi a) içsel sürtünme açısı b) kohezyon

Buna karşın, CaO ve MgO'nun su ile girdikleri reaksiyonlar sonucunda bağlayıcı özellik kazanmaları, kohezyon değerlerinde önemli artışlara neden olmuştur. Referans numune için 28 kPa olarak belirlenen kohezyon değeri, 10 D-Ç döngüsü sonrasında 12 kPa seviyesine düşmüştür. %5 CaO katkısı ile kohezyon yaklaşık 2,4 kat artarak 68 kPa değerine, %5 MgO katkısı ile ise yaklaşık 2 kat artarak 57 kPa değerine ulaşmıştır. Donma–çözülme döngüleri sonrasında, zeminde suyun donmasıyla oluşan yaklaşık %9'luk hacim artışına bağlı olarak bu değerler sırasıyla 39 kPa ve 29 kPa seviyelerine gerilemiştir. Ancak bu değerler dahi, katkısız referans numunenin kohezyon değerinin üzerinde olup, katkı maddelerinin donma–çözülme kaynaklı mukavemet kayıplarını önemli ölçüde sınırlandırdığını ortaya koymaktadır**.**

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında bir dolgu zemininin donma–çözülme döngülerine bağlı mukavemet değişimleri CBR (%) ve direkt kesme kutusu deneyleri ile değerlendirilmiştir. Donma–çözülme döngülerinden kaynaklı mukavemet kayıplarını minimize etmek ve iyileştirme sağlamak amacıyla %5 CaO ve %5 MgO katkı oranlarının kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

- Donma–çözülme etkisi: Katkısız MI sınıfı dolgu zemininde 10 donma–çözülme döngüsü sonrasında CBR (%) ve kayma mukavemeti değerlerinde belirgin azalmalar meydana gelmiştir. Bu durum, donma sırasında zemin iskeletinde oluşan yapısal bozulmaların ve çözülme sonrası kalıcı deformasyonların mukavemeti olumsuz etkilediğini göstermektedir.
- Katkıların başlangıç mukavemetine etkisi: %5 CaO ve %5 MgO katkı ilavesi, donma–çözülme uygulanmayan koşullarda zeminin CBR ve kayma mukavemetini iki kattan fazla artırmıştır. Bu artış, katkıların hidratasyon ve bağlayıcı faz oluşumu yoluyla daneler arası bağlanmayı güçlendirmesinden kaynaklanmaktadır.
- Donma–çözülme sonrası performans: Donma–çözülme döngüleri katkılı numunelerde de mukavemet kaybına neden olmuş; ancak bu kayıplar katkısız zemine kıyasla daha sınırlı kalmıştır. Katkılı numunelerin donma–çözülme sonrası CBR (%) ve kayma mukavemeti değerleri, katkısız referans zeminden belirgin şekilde daha yüksek bulunmuştur.
- CaO ve MgO'nun karşılaştırılması: CaO katkısı, MgO'ya kıyasla hem CBR (%) hem de kayma mukavemeti açısından daha yüksek iyileştirme sağlamıştır. MgO ise daha sınırlı artışlara rağmen donma–çözülme etkilerine karşı daha dengeli ve kararlı bir davranış sergilemiştir.
- Mühendislik uygulamaları açısından değerlendirme: Bulgular, %5 CaO ve %5 MgO ile yapılan zemin iyileştirmenin donma–çözülmeye maruz kalan dolgu zeminlerinde mukavemet kayıplarını önemli ölçüde azalttığını ve zeminlerin yol altyapısı ve benzeri mühendislik uygulamalarında güvenle kullanılabilirliğini artırdığını ortaya koymaktadır.

5. Kısıtlılıklar ve Öneriler

Bu çalışmadaki bulgular, belirli deneysel kabuller ve sınırlılıklar çerçevesinde değerlendirilmelidir. Deneysel programda yalnızca tek bir katkı oranı, sabit optimum su muhtevası ve sınırlı bir kür süresi ele alınmıştır. Farklı katkı oranları, değişken su muhtevaları ve daha kısa ya da uzun kür sürelerinin, özellikle donma–çözülme döngüleri altındaki mukavemet ve gerilme–şekil değiştirme davranışı üzerinde farklı etkiler oluşturabileceği açıktır. Ayrıca çalışma, tek bir zemin türü ve kontrollü laboratuvar koşulları ile sınırlandırılmış; arazi ölçeğindeki homojensizlikler ve uzun süreli çevresel etkiler dikkate alınmamıştır. Gelecekte yapılacak çalışmalarda katkı oranı ve kür koşullarının sistematik olarak incelenmesi, başlangıç su muhtevası ile farklı donma–çözülme senaryolarının etkilerinin değerlendirilmesi önerilmektedir**.**

Etik Standartlar Bildirgesi
Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı
Yazar 1: Kaynaklar, Fikir Sahibi, Araştırma, Metodoloji, Deney, Yazma – Orijinal Taslak, Görselleştirme

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

Verilerin Kullanılabilirliği
Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler. Veri kümeleri istek üzerine mevcuttur. Bu makalenin sonuçlarını destekleyen ham veriler, yazarlar tarafından herhangi bir çekince olmaksızın sunulacaktır.

6. Kaynaklar

Ahmadi, H., Janati, S., & Chenari, R. J. (2020). Strength parameters of stabilized clay using polypropylene fibers and nano-MgO: An experimental study. Geotechnical and Geological Engineering, 38, 2845–2858. https://doi.org/10.1007/s10706-019-01179-7

Al-Mukhtar, M., Lasledj, A., & Alcover, J.-F. (2010). Behaviour and mineralogy changes in lime-treated expansive soil at 20 °C. Applied Clay Science, 50(2), 191–198. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.023

Anisimov, O. A., Shiklomanov, N. I., & Nelson, F. E. (1997). Global warming and active-layer thickness: Results from transient general circulation models. Global and Planetary Change, 15(3–4), 61–77. https://doi.org/10.1016/S0921-8181(97)00009-X

Bilodeau, J.-P., Doré, G., & Pierre, P. (2008). Gradation influence on frost susceptibility of base granular materials. International Journal of Pavement Engineering, 9(6), 397–411. https://doi.org/10.1080/10298430701792108

Bui, B., Morel, J.-C., Tran, V.-H., Hans, S., & Oggero, M. (2016). How to use in-situ soils as building materials. Procedia Engineering, 145, 1119–1126. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.04.144

Chamberlain, E. J., Iskander, I., & Hunsiker, S. (1990). Effect of freeze–thaw on the permeability and macrostructure of soils. In Proceedings of the International Symposium on Frozen Soil Impacts on Agriculture, Range, and Forest Lands (Special Report 90-1, pp. 145–155). Cold Regions Research and Engineering Laboratory.

ClimPACT3.3. (n.d.). Indices for monitoring climate extremes. https://climpact-sci.org/indices/

Croudace, I. W., & Rothwell, R. G. (2015). Micro-XRF studies of sediment cores. Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5

de Abreu, V. H. S., Santos, A. S., & Monteiro, T. G. M. (2022). Climate change impacts on the road transport infrastructure: A systematic review on adaptation measures. Sustainability, 14(14), 8864. https://doi.org/10.3390/su14148864

Eigenbrod, K. D. (1996). Effects of cyclic freezing and thawing on volume changes and permeabilities of soft fine-grained soils. Canadian Geotechnical Journal, 33(4), 529–537. https://doi.org/10.1139/t96-079-301

Estabragh, R., Jahani, A., Javadi, A. A., & Babalar, M. (2022). Assessment of different agents for stabilisation of a clay soil. International Journal of Pavement Engineering, 23(2), 160–170. https://doi.org/10.1080/10298436.2020.1739667

Gençdal, H. B., & Kılıç, H. (2023). Effects of microencapsulated phase change material on the behavior of silty soil subjected to freeze–thaw cycles. Sustainability, 15(15), 1–17. https://doi.org/10.3390/su151512000

Gratchev, I. (2020). Rock mechanics through project-based learning. CRC Press/Balkema. https://doi.org/10.1201/9781003047028

Gülen, M., Aslan Fidan, A., Köşeli, A. S., & Kılıç, H. (2024). Effect of freeze–thaw on CBR in soils with different gradation and mineralogy. Turkish Journal of Civil Engineering, 35(4), 27–47. https://doi.org/10.18400/tjce.1349440

Gülen, M., Selçuk, M. E., & Koçan, M. (2025). Donma–çözülme döngülerinin İstanbul ili ve çevresinde yer alan kireçtaşının CBR (%) değerlerine etkisi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 25(5), 1126–1137. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1607298

Hazirbaba, K., & Güllü, H. (2010). California bearing ratio improvement and freeze–thaw performance of fine-grained soils treated with geofiber and synthetic fluid. Cold Regions Science and Technology, 63(1–2), 50–60. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.05.006

Hendry, M. T., Onwude, L. U., & Sego, D. C. (2016). A laboratory investigation of the frost heave susceptibility of fine-grained soil generated from the abrasion of a diorite aggregate. Cold Regions Science and Technology, 123, 91–98. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.12.004

Hou, S., Yue, Z., Wang, J., & Wang, B. (2026). Freeze–thaw effects on the mechanical behavior of the ice–soil interface in cultivated black soils of Northeast China. Water, 18(3), 378. https://doi.org/10.3390/w18030378

Karayolları Genel Müdürlüğü. (2020). Karayolu teknik şartnamesi (Yol altyapısı, sanat yapıları, köprü ve tüneller, üstyapı ve çeşitli işler). KGM. https://www.kgm.gov.tr

Kartal, V., Yavuz, V. S., Ariman, S., Kaya, K., Alkanjo, S., & Simsek, O. (2024). Climate change trends in the Southeastern Anatolia region of Türkiye: precipitation and drought. Journal of Water and Climate Change, 15(12), 5893-5919.

Kawabata, S., Ishikawa, T., & Kameyama, S. (2016). Effects of freeze–thaw history on bearing capacity of granular base course materials. Procedia Engineering, 143, 828–835. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.104

Klöffel, T., Larsbo, M., Jarvis, N., & Barron, J. (2024). Freeze–thaw effects on pore space and hydraulic properties of compacted soil and potential consequences with climate change. Soil and Tillage Research, 239, 106041. https://doi.org/10.1016/j.still.2024.106041

Kuba, M. (2018). Impact of climate changes on civil engineering structures (Master's thesis). Brno University of Technology.

Kum, G., & Çelik, M. A. (2014). Impacts of global climate change on the Mediterranean Region: Adana as a case study. Procedia-Social and Behavioral Sciences, 120, 600-608.

Kvealai, S., John, N. J., & Patel, A. (2023). Effects of climate change on geotechnical infrastructures: State of the art. Environmental Science and Pollution Research, 30(7), 16878–16904. https://doi.org/10.1007/s11356-022-24788-7

Li, W., Huang, K., Chen, F., Li, L., Cheng, Y., & Yang, K. (2024). Engineering Properties and Microstructure of Soils Stabilized by Red-Mud-Based Cementitious Material. Materials, 17(10), 2340. https://doi.org/10.3390/ma17102340

Li, J., Chang, D., & Yu, Q. (2016). Influence of freeze–thaw cycles on mechanical properties of a silty soil. Engineering Geology, 210, 23–32. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.06.006

Li, S.-Y., Cao, G.-H., Du, Y.-J., Zhang, H., & Wang, P. (2017). Engineering properties of carbonated reactive magnesia-stabilized silt under different activity index. Procedia Engineering, 189, 158–165. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.05.026

Little, D. N. (1999). Evaluation of structural properties of lime stabilized soils and aggregates. National Lime Association.

Liu, H., Shan, W., Guo, Y., Yang, L., & Sun, Y. (2009). The effect of freeze–thaw on shear strength of roadbed soil in different states of water content and soil density. In Proceedings of the 2nd International Conference on Transportation Engineering.

Liu, K., Ye, W., & Jing, H. (2021). Shear strength and microstructure of intact loess subjected to freeze–thaw cycling. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, Article 1234567. https://doi.org/10.1155/2021/1234567

Liu, X., Cheng, H., Chen, H., Guo, L., Fang, Y., & Wang, X. (2022). Theoretical study on freezing separation pressure of clay particles with surface charge action. Crystals, 12, 1304. https://doi.org/10.3390/cryst12091304

Mirzababaei, M., Karimiazar, J., Sharifi Teshnizi, E., Arjmandzadeh, R., & Bahmani, S. H. (2021). Effect of nano-additives on the strength and durability characteristics of marl. Minerals, 11(10), 1119. https://doi.org/10.3390/min11101119

Mosa, A. M., Salem, L. A., & Banyhussan, Q. S. (2022). Chemical influence of magnesium oxide on the engineering properties of clayey soils used as road subgrade. Journal of Engineering Science and Technology, 17(4), 2615–2630.

Nairn, J. R., & Fawcett, R. G. (2013). Defining heatwaves: Heatwave defined as a heat-impact event servicing all community and business sectors in Australia (CAWCR Technical Report No. 60). Centre for Australian Weather and Climate Research. https://www.cawcr.gov.au/technical-reports/CTR_060.pdf

Noorzad, R., & Motevalian, S. (2018). Improvement of clayey soil with lime and industrial sludge. Geotechnical and Geological Engineering, 36, 2957–2966. https://doi.org/10.1007/s10706-018-0515-x

Oghenero, A. E., Akpokodje, E. G., & Tse, A. C. (2014). Geotechnical properties of subsurface soils in Warri, Western Niger Delta, Nigeria. Journal of Earth Sciences and Geotechnical Engineering, 4(1), 89–102.

Özgan, E., Serin, S., Ertürk, S., et al. (2015). Effects of freezing and thawing cycles on the engineering properties of soils. Soil Mechanics and Foundation Engineering, 52, 95–99. https://doi.org/10.1007/s11204-015-9312-1

Pantoja Porro, R., Li, Z., & O'Donovan, J. (2025). The impact of climate change on underground transport infrastructure: A review. Geotechnical Research, 12(2), 85–101. https://doi.org/10.1680/jgere.24.00047

Peñuelas, J., & Sardans, J. (2021). Global change and forest disturbances in the Mediterranean Basin: Breakthroughs, knowledge gaps, and recommendations. Forests, 12(5), 603. https://doi.org/10.3390/f12050603

Pham, T. A. (2025). Climate change impacts on geotechnical infrastructure: Role of unsaturated soil mechanics for adaptation. Frontiers in Built Environment, 11, Article 1666334. https://doi.org/10.3389/fbuil.2025.1666334

Qi, J., Ma, W., & Song, C. (2008). Influence of freeze–thaw on engineering properties of a silty soil. Cold Regions Science and Technology, 53, 397–404. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2007.05.003

Qu, Y. L., Chen, G. L., Niu, F. J., Ni, W. K., Mu, Y. H., & Luo, J. (2019). Effect of freeze–thaw cycles on uniaxial mechanical properties of cohesive coarse-grained soils. Journal of Mountain Science, 16(9), 2159–2170. https://doi.org/10.1007/s11629-019-5561-3

Rolim Barbi, P. S., Tavassoti, P., & Tighe, S. L. (2023). Climate change impacts on frost and thaw considerations: Case study of airport pavement design in Canada. Applied Sciences, 13(13), 7801. https://doi.org/10.3390/app13137801

Salem, L. A., Taher, A. H., Mosa, A. M., & Banyhussan, Q. S. (2020). Chemical influence of nano-magnesium oxide on properties of soft subgrade soil. Periodicals of Engineering and Natural Sciences, 8(1), 533–541. https://doi.org/10.21533/pen.v8i1.1124

Sarker, D., & Wang, J. X. (2022). Moisture influence on structural responses of pavement on expansive soils. Transportation Geotechnics, 35, Article 100773. https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2022.100773

Sen, P. K. (1968). Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. Journal of the American Statistical Association, 63(324), 1379–1389. https://doi.org/10.1080/01621459.1968.10480934

Sendilvadivelu, A., Dhveapani, B., Vijayasimhan, S., & Kalaiselvi, S. P. P. (2025). Sustainable stabilization of clay soil using lime and Oryza sativa waste-derived dried solid digestate. Sustainability, 17(18), 8447. https://doi.org/10.3390/su17188447

Shao, L., Yu, W., You, Q., Wang, S., Du, X., He, B., ... & Bao, C. (2025). Effects of Carbon–Magnesium Reactions on the Physical and Mechanical Properties of Lightweight Carbonated Stabilized Soil. Buildings, 15(19), 3571.

Tang, L., Cong, S., Geng, L., Ling, X., & Gan, F. (2018). The effect of freeze–thaw cycling on the mechanical properties of expansive soils. Cold Regions Science and Technology, 145, 197–207. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2017.11.004

Tester, R., & Gaskin, P. (1996). The effect of fines content on the frost susceptibility of a crushed limestone. Canadian Geotechnical Journal, 33(4), 678–680. https://doi.org/10.1139/t96-079

Venäläinen, A., Tuomenvirta, H., Heikinheimo, M., Kellomäki, S., Peltola, H., Strandman, H., & Väisänen, H. (2001). Impact of climate change on soil frost under snow cover in a forested landscape. Climate Research, 17(1), 63–72. https://doi.org/10.3354/cr017063

Viklander, P. (1998). Permeability and volume changes in till due to cyclic freeze–thaw. Canadian Geotechnical Journal, 35(3), 471–477. https://doi.org/10.1139/t98-027

Wang, D., Ma, W., Niu, Y., Chang, X., & Wen, Z. (2007). Effects of cyclic freezing and thawing on mechanical properties of Qinghai–Tibet clay. Cold Regions Science and Technology, 48(1), 34–43. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2006.09.002

Wang, D., Wang, H., & Wang, X. (2017). Compressibility and strength behavior of marine soils solidified with MgO—A green and low-carbon binder. Marine Georesources & Geotechnology, 35(6), 878–886. https://doi.org/10.1080/1064119X.2016.1237582

Wang, D., Zhu, J., & He, F. (2019). CO_2 carbonation-induced improvement in strength and microstructure of reactive MgO–CaO–fly ash-solidified soils. Construction and Building Materials, 229, 116914. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116914

Wang, J., Qu, X. L., Wu, C. L., & Xiang, Y. M. (2013). Experimental research on shear strength of subgrade soil and plasticity index under different freeze–thaw cycles. Applied Mechanics and Materials, 256–259, 43–47. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.256-259.43

Wei, Z., Yang, W., Zhai, C., et al. (2023). Freezing characteristics and microstructural damage evolution of granular materials in cold regions under freezing–thawing cycles. Environmental Earth Sciences, 82, 191. https://doi.org/10.1007/s12665-023-10865-8

Xiang, B., Liu, E., & Yang, L. (2022). Influences of freezing–thawing actions on mechanical properties of soils and stress and deformation of soil slope in cold regions. Scientific Reports, 12(1), 5387. https://doi.org/10.1038/s41598-022-09387-2

Xie, S., Qu, J., Lai, Y., Zhou, Z., & Xu, X. (2015). Effects of freeze–thaw cycles on soil mechanical and physical properties in the Qinghai–Tibet Plateau. Journal of Mountain Science, 12, 999–1009. https://doi.org/10.1007/s11629-014-3355-8

Wentao, L., Junde, Q., & Yaolin, Y. (2024). Strength and leaching behavior of CaO- and MgO-treated Cd-contaminated soils subjected to partial and full carbonation. Journal of CO_2 Utilization, 88, 102953. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102953

Yang, B., Qin, Z., Zhou, Q., Li, H., Li, L., & Yang, X. (2020). Pavement damage behaviour of urban roads in seasonally frozen saline ground regions. Cold Regions Science and Technology, 174, Article 103035. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2020.103035

Yi, Y., Gu, L., & Liu, S. (2018). Microstructural and mechanical properties of soft soil stabilized by reactive MgO. Construction and Building Materials, 174, 168–177. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.109

Yu, Z., Fang, J., Xu, A., & Zhou, W. (2022). The study of influence of freeze–thaw cycles on silty soil in seasonally frozen soil regions. Geofluids, 2022, Article 9876543. https://doi.org/10.1155/2022/9876543

Zhang, F., Jing, R., Feng, D., & Lin, B. (2015). Mechanical properties and an empirical model of compacted silty clay subjected to freeze–thaw cycles. In Innovative materials and design for sustainable transportation infrastructure (pp. xx–xx).

Zhang, J. W., Murton, J., Liu, S. J., Sui, L. L., Zhang, S., Wang, L., et al. (2021). Sensitivity and regression analysis of acoustic parameters for determining physical properties of frozen fine soil with ultrasonic test. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 54(1), qjegh2020-021. https://doi.org/10.1144/qjegh2020-021

Zhou, Z., Ma, W., Zhang, S., Mu, Y., & Li, G. (2018). Effect of freeze–thaw cycles on mechanical behaviors of frozen loess. Cold Regions Science and Technology, 146, 9–18. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2017.11.009

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1929318
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 954-963

Investigation of the Combined Effect of Sandblasting Pressure and Angle on the Surface Characteristics of Titanium for Dental Implant Applications

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 13.04.2026
Kabul/Accepted: 06.07.2026
Yayımlandı/Published: 03.08.2026

Diş İmplantı Uygulamaları İçin Titanyumun Yüzey Özellikleri Üzerine Kumlama Basıncı ve Açısının Birleşik Etkisinin İncelenmesi

Ozan YILMAZ*

Dokuz Eylul University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Izmir, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

In this study, titanium surfaces used as dental implant materials were modified under different grit blasting pressures (2, 4, and 6 bar) and blasting angles (30°, 60°, and 90°). Al_2O_3 particles with a median particle size of D_{50} = 100 µm were used as the abrasive medium during the grit blasting process. The surface morphologies of the produced samples were examined by scanning electron microscopy (SEM), their phase structures were determined by X-ray diffraction (XRD), and their surface topographies were analyzed using a profilometer. In addition, surface wettability was evaluated by contact angle measurements using distilled water. The results showed that increasing the grit blasting pressure and applying the blasting angle more perpendicular to the surface markedly increased surface roughness and microtopographic complexity. The highest arithmetical mean height (S_a) value was obtained under the 6 bar 90° (B6-A90) condition as 2.58 µm, corresponding to an approximately 200% increase compared with the untreated titanium surface, which exhibited an S_a value of 0.86 µm. Contact angle measurements revealed that the lowest value was obtained for the 4 bar 90° (B4-A90) sample as 69.11°, which was approximately 23.4% lower than that of the 6 bar 30° (B6-A30) sample showing the highest contact angle. Overall, the B6-A90 condition was evaluated as the most suitable surface modification parameter for dental implant applications because it provided a combined balance of high surface roughness, complex microcrater formation, and hydrophilic behavior.

Keywords: *Titanium; Sandblasting; Surface Roughness; Contact Angle; Dental Implant; Surface Characterization.*

Öz

Bu çalışmada, dental implant malzemesi olarak kullanılan titanyum yüzeyler, farklı kumlama basınçları (2, 4 ve 6 bar) ve kumlama açıları (30°, 60° ve 90°) altında modifiye edilmiştir. Kumlama işlemlerinde aşındırıcı olarak ortalama partikül boyutu D_{50} = 100 µm olan Al_2O_3 partikülleri kullanılmıştır. Üretilen numunelerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş, faz yapıları X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemiyle belirlenmiş ve yüzey topografyaları profilometre ile analiz edilmiştir. Ayrıca, yüzey ıslanabilirliği, saf su kullanılarak gerçekleştirilen temas açısı ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kumlama basıncındaki artışın ve kumlama açısının yüzeye daha dik hâle gelmesinin yüzey pürüzlülüğünü ve mikrotopografik karmaşıklığı belirgin şekilde artırdığını göstermiştir. En yüksek aritmetik ortalama yüzey pürüzlülüğü (S_a) değeri 6 bar 90° (B6-A90) koşulunda 2.58 µm olarak elde edilmiş ve bu değer işlem görmemiş titanyum yüzeyine ait 0.86 µm değerine göre yaklaşık %200 artış göstermiştir. Temas açısı ölçümlerinde en düşük değer 4 bar 90° (B4-A90) numunesinde 69.11° olarak belirlenmiş ve bu değer en yüksek temas açısına sahip 6 bar 30° (B6-A30) numunesine göre yaklaşık %23.4 daha düşük bulunmuştur. Genel olarak, B6-A90 koşulu; yüksek yüzey pürüzlülüğü, kompleks mikrokrater oluşumu ve hidrofilik davranışın birlikte sağlanması bakımından dental implant yüzey modifikasyonu için en uygun işlem parametresi olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Titanyum; Kumlama; Yüzey Pürüzlülüğü; Temas Açısı; Dental İmplant; Yüzey Karakterizasyonu.*

1. Introduction

Dental implants have become the gold standard in modern dentistry for the functional and aesthetic rehabilitation of missing teeth. In these applications, titanium (Ti) and its alloys are accepted as "gold standard" materials due to their low elastic modulus, high corrosion resistance, and excellent biocompatibility (Ban et al., 2006, Gil et al., 2007, Chrcanovic et al., 2016). The biological success of titanium relies on the interaction between the thin, stable oxide layer (TiO2) that forms spontaneously on its surface and the surrounding tissues.

However, since titanium has a biologically inert structure, it may be difficult to establish a rapid integration with the bone tissue after implantation (Khan et al., 2016, Sykaras et al., 2000). In this context, the osseointegration process, which is the most fundamental criterion for implant success, is defined as the establishment of a functional connection between the implant surface and the alveolar

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ozan YILMAZ e-posta/e-mail: ozan.yilmaz@deu.edu.tr

bone (Sykaras et al., 2000). The success of osseointegration depends on the material's biocompatibility, its design, the surgical technique, and, most importantly, the implant's surface characteristics. In the literature, it has been determined that surface roughness and chemical composition have a direct effect on the proliferation and differentiation of bone cells (osteoblasts)(Sykaras et al., 2000, Rønold et al., 2003). It is known that rough surfaces, compared to smooth surfaces, increase protein adsorption and accelerate blood platelet activation by providing a larger effective surface area. To improve this mechanism, various surface modification methods, such as sandblasting, acid etching, anodizing, and plasma spraying, have been developed (Ban et al., 2006, Anbarzadeh and Mohammadi, 2023, Thakur et al., 2022).

The sandblasting method, based on striking hard abrasive particles onto the surface with compressed air, is one of the most frequently used techniques for creating macro-roughness on dental implants. In this process, aluminum oxide (Al_2O_3), silicon oxide (SiO_2), or titanium oxide (TiO_2) particles are generally used(Ghara et al., 2021). The surface topography obtained by sandblasting depends directly on particle size, blasting pressure, distance, and impact angle (Ghara et al., 2021). As surface roughness (Ra) increases, the removal torque of the implant increases, and mechanical interlocking is strengthened (Elias et al., 2008). Similarly, it has been found that acid-etching processes applied after sandblasting maximize the osseointegration potential by increasing surface microporosity (Akbas et al., 2025).

In addition to the physical structure of the surface, wettability is also a critical parameter for biological interactions (Gittens et al., 2014). Hydrophilic surfaces support the bone-healing process by facilitating the spread of biological fluids on the surface. The positive effects of hydrophilic surfaces on early-stage bone attachment(Rupp et al., 2006). Optimization of sandblasting parameters can ensure achieving ideal roughness values and obtaining super-hydrophilic characteristics by increasing surface energy (Rupp et al., 2006). Although there are numerous studies in the current literature on the effect of sandblasting pressure on roughness, systematic investigations into the combined effects of sandblasting angle together with pressure on surface morphology and wettability are observed to be limited (Kırman et al., 2023, Akbas et al., 2025). Especially in ductile materials such as Grade 2 commercially pure titanium, the impact angle's effect on particle penetration and surface deformation is a key factor in topographic optimization.

The aim of this study is to comprehensively investigate the effects of sandblasting pressure (2, 4, and 6 bar) and sandblasting angle (30°, 60°, and 90°) on the surface characteristics of titanium surfaces used as dental implant materials. Within the scope of the study, the effects of different parameter combinations on average surface roughness (Ra), surface morphology (SEM), phase structure (XRD), and wettability are determined, aiming to identify the most favorable surface preparation conditions for biological performance.

2. Materials and Methods

2.1. Sample Preparation

In this study, Grade 2 titanium (Ti) discs with a diameter of 10 mm and a thickness of 3 mm, possessing suitable properties for dental implant applications, were used. To ensure standardization of the initial surface roughness prior to sandblasting, the sample surfaces were mechanically ground using SiC-based abrasive papers with mesh sizes of 400, 600, 800, 1000, and 1200, respectively. Following the grinding process, the samples were ultrasonically cleaned in ethanol, acetone, and distilled water for 10 minutes at each stage to completely remove metallic residues and potential surface oils. After the cleaning stage, all samples were dried under compressed air at room temperature.

2.2. Sandblasting Process and Experimental Design

Surface modification processes were performed using a Reitel Sanduret 2K (Reitel, Germany) model sandblasting device, a standard in dental laboratory applications. The experimental setup and the internal configuration of the sandblasting chamber are illustrated in Figure 1.

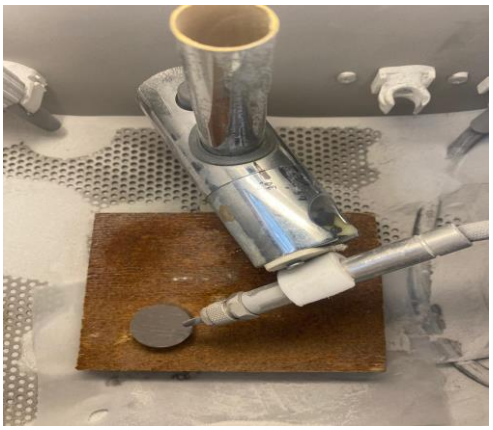


Figure 1. Detailed view of the experimental sandblasting setup and the surface modification process.

The figure demonstrates the internal working environment of the abrasive chamber, where the titanium sample is precisely positioned relative to the blasting nozzle tip. The setup was designed to ensure a constant blasting distance of 10 mm between the nozzle

and the titanium surface. As shown in the visual, the abrasive particles were projected through a specialized nozzle within a sealed chamber, ensuring uniform distribution of kinetic energy across the target area. This configuration enabled the systematic adjustment of the blasting angle (30°, 60°, or 90°) and pressure (2, 4, or 6 bar) to effectively modify the surface topography. Angular aluminum oxide (Al_2O_3) particles with a median particle size of D50 = 100 µm were used as the abrasive medium. For all experimental conditions, the blasting distance was kept constant at 10 mm and the processing duration was fixed at 1 min. This constant processing time was used for all samples to isolate the effects of pressure and angle on surface morphology, roughness, and wettability.

After sandblasting, all samples were recleaned in an ultrasonic bath for 10 minutes to remove loosely attached abrasive residues. The primary experimental parameters are summarized in Table 1, and the specific sample identification codes are presented in Table 2.

Table 1. Experimental parameters for the sandblasting process.

Parameter	Value / Description
Abrasive Material	Aluminum Oxide (Al_2O_3)
Particle size	D50 = 100 µm
Blasting Pressures	2 bar, 4 bar, 6 bar
Blasting Angles	30^o,60^o,90^o
Blasting Distance	10 mm (Constant)
Processing Duration	1 minute (Constant)
Surface Cleaning Method	Ultrasonic Bath (Ethanol, Acetone, Distilled Water)

Table 2. Sample identification codes and parameters. In the sample codes, "B" represents the blasting pressure and "A" represents the blasting angle.

Sample Code	Pressure (bar)	Angle (°)
B2-A30	2	30
B2-A60	2	60
B2-A90	2	90
B4-A30	4	30
B4-A60	4	60
B4-A90	4	90
B6-A30	6	30
B6-A60	6	60
B6-A90	6	90
Pure Ti	0	0

2.3. Surface Characterization Techniques

To determine the topographic changes of the modified surfaces, average surface roughness (Ra) values were measured using a Surftest SJ-301 (Mitutoyo, Japan) profilometer. Measurements were taken from three different directions on the surface of each sample, and the average of these values was reported. The surface morphology and particle-surface interaction were analyzed using a Carl Zeiss 300VP model Scanning Electron Microscope (SEM). The crystal structures of the particles were determined using a Rigaku ULTIMA 3-Rint 2200/PC X-ray diffractometer (XRD) in the 2h range of 3–90 o, with Cu Ka radiation (0.1542 nm) at 40 kV and 36 mA. The wettability properties of the samples were evaluated by contact angle measurements using distilled water at room temperature. During the measurement, a distilled water droplet was placed on the sample surface, and the angle formed between the droplet and the surface was recorded using a contact angle measurement system. The obtained contact angle values were used to classify the surface behavior as hydrophilic or hydrophobic. Micro-Vickers hardness measurements were also performed on the untreated and grit-blasted titanium surfaces to evaluate the near-surface hardening effect induced by particle impact. The measurements were carried out under a load of 1 kgf and reported as HV_1. Representative hardness values were calculated from stable indentation measurements; non-representative indentations affected by local peaks, crater edges, or inclined roughness features were excluded from the final evaluation.

3. Results and Discussions

3.1. XRD analysis

The XRD patterns of untreated titanium (Pure Ti) and titanium samples sandblasted under different pressure and angle combinations are presented in Figure 2. For all samples, the major diffraction peaks observed at approximately 2θ = 35.1°, 38.4°, 40.2°, 53.0°, 62.9°, 70.6°, 76.2°, and 77.4° correspond to the (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), and (201) planes of the hexagonal close-packed (HCP) α-Ti phase, respectively (JCPDS Card No: 44-1294) (Low et al., 2019). These results indicate that the fundamental crystal structure of titanium was preserved after the sandblasting treatment.

No additional peaks associated with newly formed phases were detected in the XRD patterns after grit blasting. In particular, the absence of distinct diffraction peaks related to titanium oxide phases or residual Al_2O_3 particles used as the abrasive medium suggests that the applied surface treatment did not alter the phase constitution of the material and did not leave crystallographically detectable residues on the surface.

However, when the untreated Pure Ti sample is compared with the grit-blasted specimens, slight reductions in peak intensity and limited peak broadening can be observed for some reflections. This behavior may be attributed to the high-velocity impact of Al_2O_3 particles on the titanium surface, which can induce plastic deformation, lattice distortion, and residual stress in the surface and near-surface regions.

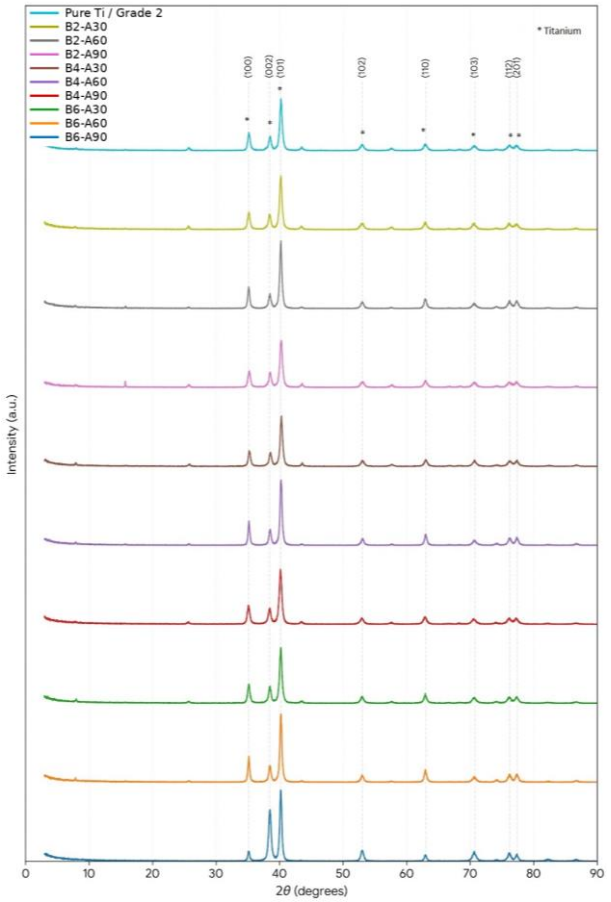


Figure 2. XRD patterns of untreated titanium (Pure Ti, Grade 2) and titanium samples sandblasted under different pressures (2, 4, and 6 bar) and angles (30°, 60°, and 90°) conditions.

This interpretation is further supported by the micro-Vickers hardness results presented in Section 3.5, where all grit-blasted surfaces exhibited higher hardness values than Pure Ti and the highest hardness value was obtained for B6-A90. Nevertheless, since no significant peak shift or phase transformation was observed, these changes are mainly attributed to microstructural disorder confined to the near-surface region.

Overall, the XRD results demonstrate that the grit blasting process did not impair the phase stability of titanium, but rather introduced deformation-related microstructural modifications in the surface and subsurface regions. These changes are directly associated with the variations in surface roughness, wettability, morphology, and hardness discussed in the following sections.

3.2. Surface Morphology (SEM Analysis)

The effects of sandblasting parameters on the titanium surface topography were investigated at different magnifications (500x and 5000x), and the recorded SEM images are presented between Figure 3 and Figure 8. The morphological examinations revealed that the sandblasting pressure and angle shaped the surface modification through "plowing" and "impact" mechanisms.

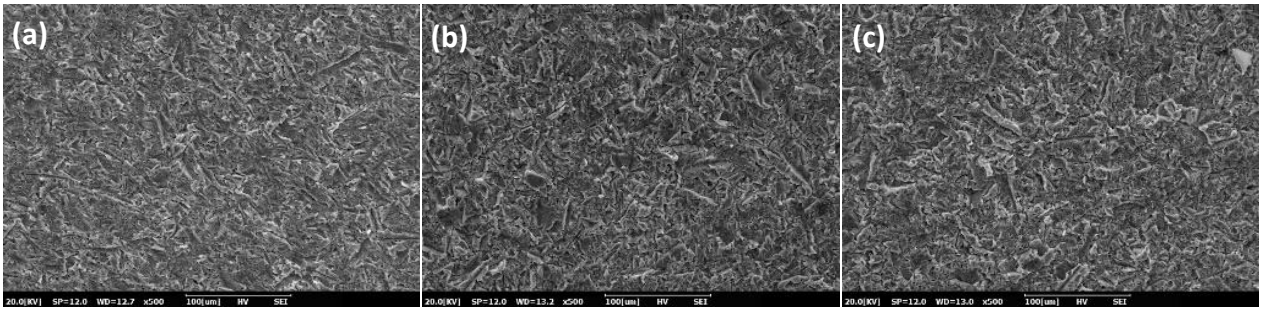


Figure 3. SEM images of a) B2-A30, b) B2-A60, and c) B2-A90 samples prepared under 2 bar constant pressure (500×). Scale bars are indicated in the micrographs

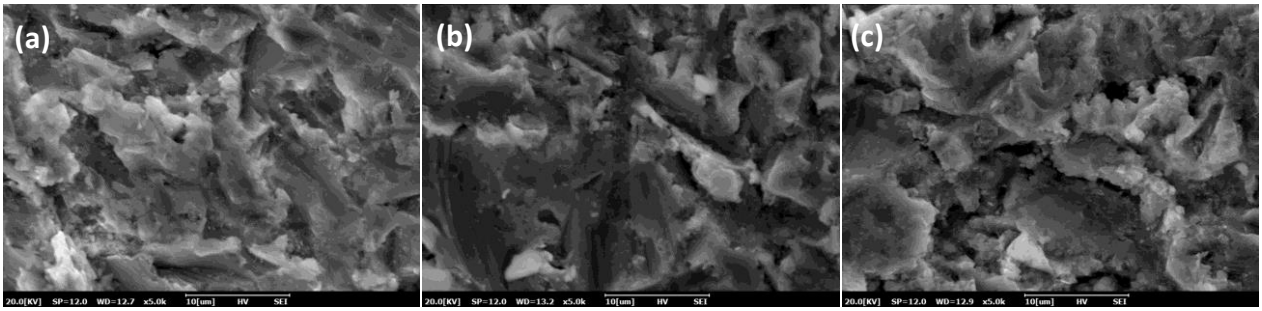


Figure 4. High-resolution SEM images of a) B2-A30, b) B2-A60, and c) B2-A90 samples prepared under 2 bar constant pressure (5000×).

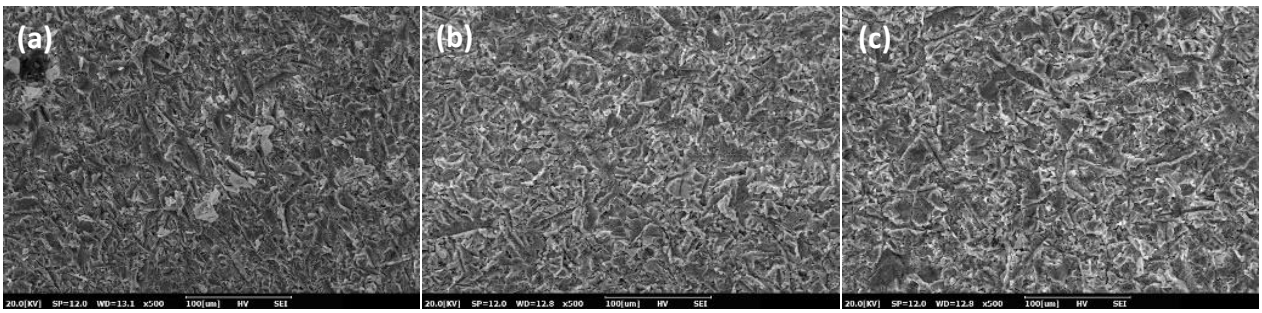


Figure 5. SEM images of a) B4-A30, b) B4-A60, and c) B4-A90 samples prepared under 4 bar constant pressure (500×).

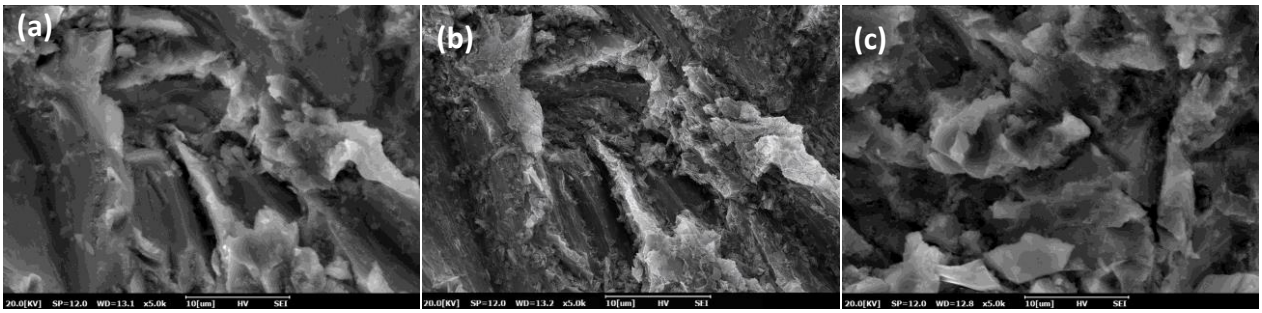


Figure 6. High-resolution SEM images of a) B4-A30, b) B4-A60, and c) B4-A90 samples prepared under 4 bar constant pressure (5000×).

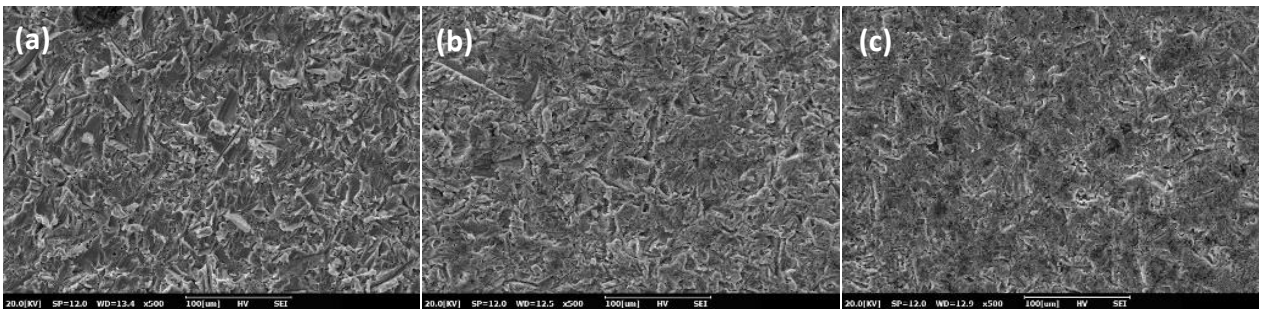


Figure 7. SEM images of a) B6-A30, b) B6-A60, and c) B6-A90 samples prepared under 6 bar constant pressure (500×).

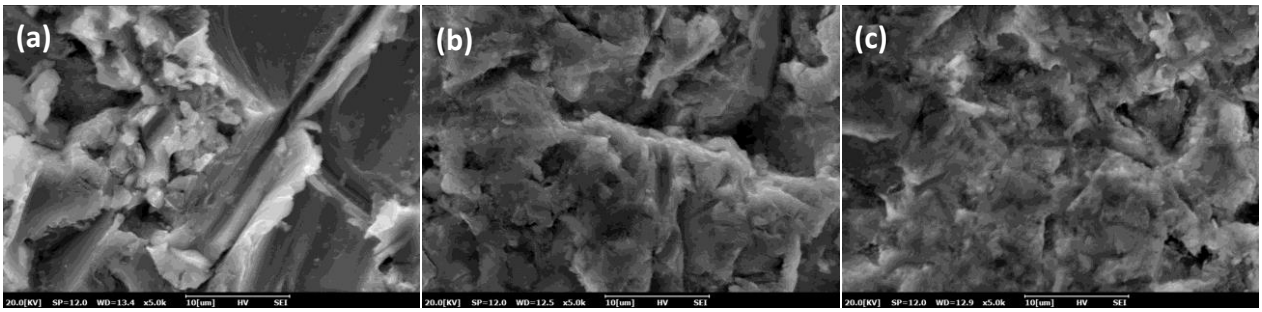


Figure 8. High-resolution SEM images of a) B6-A30, b) B6-A60, and c) B6-A90 samples prepared under 6 bar constant pressure (5000×).

In treatments performed under a constant pressure of 2 bar, the particles mainly skimmed the surface, leading to the formation of shallow micro-channels, especially at the low blasting angle in B2-A30 (Fig. 3.a). High-resolution images at 5000× magnification (Fig. 4.) indicated that this low-energy contact induced limited plastic flow on the ductile titanium surface, leaving a micro-texture with smoother transitions. With the increase in blasting angle to 90° in B2-A90 (Fig. 3.c), circular micro-depressions began to form as a result of more perpendicular particle impact; however, the severity of deformation remained limited due to the low pressure. Increasing the blasting pressure to 4 bar enhanced the depth and complexity of crater-like surface features due to the increase in kinetic energy (Fig. 5). In B4-A90 (Fig.5.c. and Fig. 6.c.), overlapping micro-craters formed a more complex morphology compared with the 2 bar group. This finding is consistent with the literature reporting that increasing blasting pressure increases the extent of surface deformation and roughness (Elias et al., 2008). The most pronounced morphological changes were recorded under the highest pressure of 6 bar (Fig. 7). Particularly for B6-A90 (Fig. 7c and Fig. 8c), a highly complex micro-topography consisting of crater-like depressions and sharp-edged features was obtained. Such a micro-architecture can promote mechanical interlocking and

facilitate early biological attachment processes by providing a larger and more complex surface area (Le Guéhennec et al., 2007). Overall, increasing the blasting angle transformed the dominant wear mode from plowing toward direct impact, while increasing pressure intensified the deformation response. The combination of high roughness, complex microcrater morphology, hydrophilic behavior, and increased hardness supports the selection of B6-A90 as the most favorable overall surface modification condition in this study.

3.3. Surface Roughness and Topographic Analysis

The quantitative impact of sandblasting pressure and angle on the titanium surface architecture was evaluated using areal profilometry over a 1 × 1 mm scan area, with the results detailed in Table 3. The three-dimensional (3D) topographic maps presented in Figure 9. correlate the textural anisotropy and peak-to-depression distribution with the quantitative roughness parameters.

Table 3. Surface roughness parameters of titanium samples modified at different sandblasting pressures and angles.

Map label	Parameter	Sa (µm)	Sq (µm)	St (µm)	Sp (µm)	Sv (µm)
a	B2-A30	1.72	2.07	12.61	7.43	5.18
b	B2-A60	1.68	2.01	12.41	6.57	5.84
c	B2-A90	1.03	1.28	10.31	5.22	5.10
d	B4-A30	2.03	2.44	15.83	7.47	8.36
e	B4-A60	1.29	1.61	14.13	5.93	8.21
f	B4-A90	1.04	1.38	21.59	8.04	13.54
g	B6-A30	1.97	2.47	20.67	11.73	8.93
h	B6-A60	1.43	1.89	29.69	19.13	10.56
i	B6-A90	2.58	3.09	17.91	8.93	8.98
j	Pure Ti	0.86	1.08	7.38	4.01	3.37

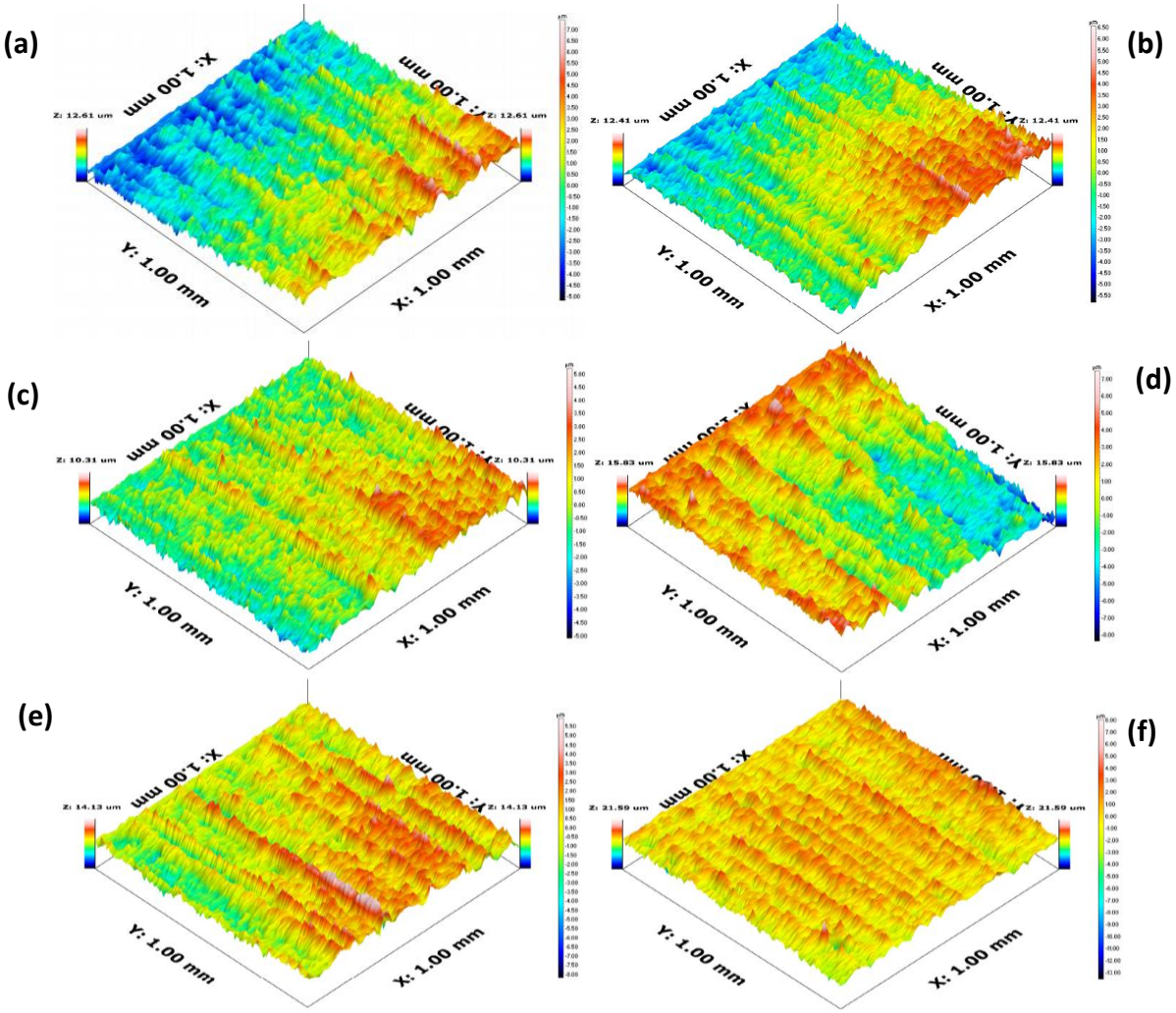


Figure 9. Three-dimensional (3D) topographic maps and surface roughness parameters of titanium surfaces modified under different sandblasting pressure and angle conditions: (a) B2-A30, (b) B2-A60, (c) B2-A90, (d) B4-A30, (e) B4-A60, (f) B4-A90, (g) B6-A30, (h) B6-A60, (i) B6-A90, and (j) untreated Pure Ti control sample.

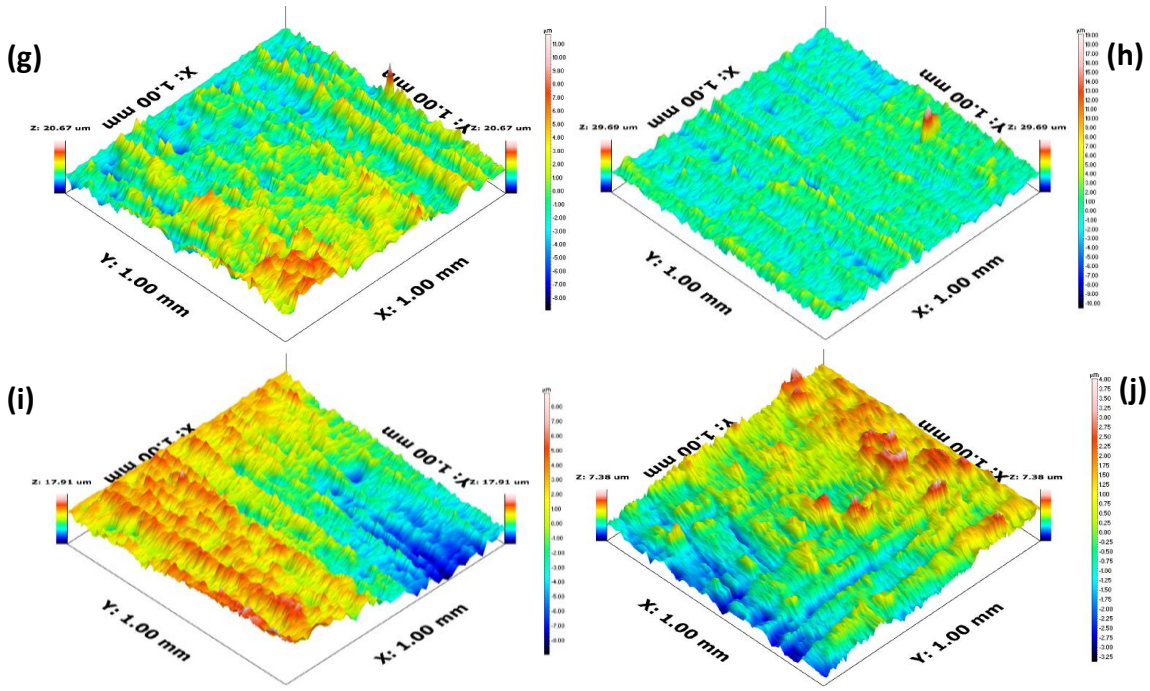


Figure 9 (continued). Three-dimensional (3D) topographic maps and surface roughness parameters of titanium surfaces modified under different sandblasting pressure and angle conditions: (a) B2-A30, (b) B2-A60, (c) B2-A90, (d) B4-A30, (e) B4-A60, (f) B4-A90, (g) B6-A30, (h) B6-A60, (i) B6-A90, and (j) untreated Pure Ti control sample.

Analysis of the topographic maps in Figure 9 reveals that the relatively smooth surface of the Pure Ti sample was transformed into a higher-frequency topography after sandblasting. Among the areal roughness parameters, Sa represents the arithmetical mean height of the surface, Sq denotes the root mean square height, St corresponds to the total height of the surface, Sp indicates the maximum peak height, and Sv represents the maximum depth of surface depressions (Sushil et al., 2025; Webb et al., 2012). Therefore, Sp and Sv provide complementary information on the peak-like protrusions and crater-like depressions generated by sandblasting.

The increase in Sa observed in B2-A30 and B4-A30 is mainly related to the linear heterogeneity created by plowing channels formed during oblique particle impact. In contrast, B6-A90 exhibited a more isotropic topography consisting of randomly distributed microcraters without a dominant directionality. The high correlation between Sa and Sq values indicates a relatively homogeneous distribution of surface height variations. B6-A90 exhibited the highest roughness value of the series, with an Sa value of 2.58 µm, representing an approximately 200% increase compared with untreated Pure Ti (0.86 µm).

When examining St (total profile height), a volumetric indicator, the value of 29.69 µm for the B6-A60 (h) sample is particularly noteworthy. This high amplitude confirms the presence of micron-scale peaks (Sp: 19.13 µm) generated by the impacts of the blasting media, which act as mechanical anchors in biological environments, contributing to peri-implant tissue integration (Le Guéhennec et al., 2007).

The relatively high Sv value of 13.54 µm detected in B4-A90 indicates the formation of deep crater-like surface depressions. These local depressions may contribute to liquid retention and help explain the low contact angle measured for this sample. Thus, the wettability behavior should be evaluated not only in terms of average roughness but also considering the local crater geometry, peak distribution, and surface depression characteristics.

3.4. Wettability Analysis

The effects of sandblasting parameters on the wettability behavior of titanium surfaces were evaluated by contact angle measurements using distilled water. Representative water droplet images obtained from selected samples are presented in Figure 10 to visually support the contact angle values listed in Table 4. The selected images include B2-A90, B4-A90, and B6-A30, representing different wettability responses observed in the study. The B2-A90 sample exhibited hydrophilic behavior with a contact angle of 71.68°, while B4-A90 showed the lowest contact angle value of 69.11°, corresponding to the highest wettability among the tested conditions. In contrast, B6-A30 exhibited a contact angle of 90.17°, indicating a borderline hydrophobic response.

The contact angle results show that most of the sandblasted titanium surfaces exhibited hydrophilic

behavior, with contact angle values below 90°. However, the wettability variation was not strictly linear with sandblasting pressure or angle. This indicates that wettability was not governed solely by the average surface roughness value, but was also influenced by crater-like surface morphology, local liquid retention, surface depressions, and plowing-induced surface features.

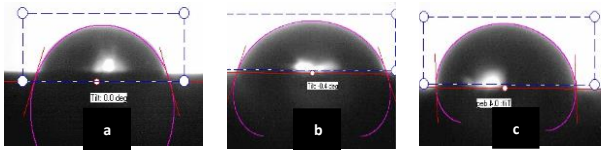


Figure 10. Representative water droplet images obtained from selected sandblasted titanium surfaces: (a) B2-A90, showing hydrophilic behavior with a contact angle of 71.68°; (b) B4-A90, exhibiting the lowest contact angle value of 69.11° and therefore the highest wettability among the tested conditions; and (c) B6-A30, showing a borderline hydrophobic response with a contact angle of 90.17°.

Table 4. Contact angle values and wettability classifications of titanium surfaces sandblasted under different pressure and angle conditions.

Sample Condition	Contact Angle (°)	Wettability Classification
B2-A30	81.17	Hydrophilic
B2-A60	89.35	Borderline hydrophilic
B2-A90	71.68	Hydrophilic
B4-A30	72.87	Hydrophilic
B4-A60	82.16	Hydrophilic
B4-A90	69.11	Hydrophilic / highest wettability
B6-A30	90.17	Borderline hydrophobic
B6-A60	79.16	Hydrophilic
B6-A90	76.45	Hydrophilic

The lowest contact angle was obtained for B4-A90, although this sample did not exhibit the highest arithmetical mean height, S_a. This behavior may be associated with the formation of crater-like surface depressions under perpendicular particle impact, which can promote local liquid retention and facilitate spreading of the water droplet over the modified titanium surface. On the other hand, B6-A30 showed a borderline hydrophobic response despite its relatively high roughness. This result may be related to the formation of plowing-induced surface channels and possible air retention effects, which can partially restrict droplet spreading on the surface. According to the general contact angle criterion, surfaces with contact angle values below 90° are considered hydrophilic, whereas values slightly above 90° indicate a borderline hydrophobic response. From this perspective, the majority of the sandblasted titanium surfaces can be classified as hydrophilic. For dental implant applications, such hydrophilic behavior is advantageous because it can facilitate the spreading of biological fluids, protein adsorption, and early-stage cell attachment. Although B4-A90 exhibited the highest wettability, B6-A90 provided a more balanced overall surface condition by combining the highest S_a value, complex microcrater morphology, hydrophilic behavior, and enhanced surface hardness, as discussed in the following section.

3.5. Micro-Vickers Hardness Analysis

Micro-Vickers hardness measurements were performed to support the interpretation of sandblasting-induced near-surface plastic deformation and the associated peening effect. The obtained HV_1 values are presented in Table 5. Compared with untreated Pure Ti, all sandblasted samples exhibited higher hardness values, confirming that particle impact induced surface hardening to varying degrees. However, the hardness variation was not strictly linear with sandblasting pressure or angle, suggesting that the indentation response was also affected by local surface morphology, crater distribution, and plowing-induced deformation. Among all tested conditions, B6-A90 exhibited the highest hardness value of 239.5 HV_1. This result supports the interpretation that high-pressure particle impact at a perpendicular angle produced a more pronounced near-surface hardening effect. In contrast, B2-A90 showed the lowest hardness value among the sandblasted samples, which is consistent with its relatively lower roughness and topographic amplitude. Overall, the micro-Vickers hardness results provide additional evidence for the peening-related surface modification effect induced by sandblasting, particularly under high-pressure conditions.

Table 5. Micro-Vickers hardness values of untreated and sandblasted titanium surfaces.

Sample Code	Micro-Vickers Hardness, HV_1
Pure Ti	190.0
B2-A30	214.9
B2-A60	211.2
B2-A90	207.3
B4-A30	229.1
B4-A60	229.4
B4-A90	228.5
B6-A30	234.9
B6-A60	226.1
B6-A90	239.5

Note: Values represent the mean of representative stable indentations. Non-representative indentations affected by local surface irregularities were excluded.

4. Conclusions

The XRD results confirmed that the sandblasting process did not alter the characteristic HCP α-Ti phase structure

of Grade 2 titanium, and no additional crystalline phases or crystallographically detectable Al_2O_3 residues were observed. The slight changes in peak intensity and broadening were attributed to near-surface plastic deformation and microstructural disorder caused by particle impact, which was further supported by the micro-Vickers hardness results.

SEM and profilometry analyses demonstrated that the surface modification mechanism changed from plowing-dominated deformation at lower blasting angles to impact-dominated crater formation at higher angles. Sandblasting increased the surface roughness compared with untreated Pure Ti, and B6-A90 exhibited the highest Sa value of 2.58 µm, corresponding to an approximately 200% increase relative to Pure Ti (0.86 µm). The balanced Sp/Sv distribution and complex microcrater morphology of B6-A90 indicate a favorable surface structure for mechanical interlocking.

Contact angle measurements showed that most sandblasted surfaces exhibited hydrophilic behavior. B4-A90 showed the lowest contact angle value of 69.11°, indicating the highest wettability among the tested conditions, whereas B6-A30 exhibited a borderline hydrophobic response with a contact angle of 90.17°. These findings indicate that wettability is governed not only by average roughness but also by crater geometry, surface depression characteristics, and local liquid retention behavior.

Micro-Vickers hardness measurements further confirmed that sandblasting produced a near-surface hardening effect compared with untreated Pure Ti. The highest hardness value was obtained for B6-A90, supporting the interpretation that high-pressure perpendicular particle impact promoted a more pronounced peening-related hardening effect. Overall, B6-A90 was determined as the most favorable surface modification condition because it combined the highest roughness, complex microcrater morphology, hydrophilic behavior, and the highest micro-Vickers hardness response. For dental implant manufacturers, the B6-A90 condition can be considered a practical surface preparation parameter when a rough, mechanically stable, and hydrophilic titanium surface is targeted. Future studies should quantitatively determine the residual stress state of the modified surfaces to further clarify the relationship between sandblasting parameters and subsurface deformation.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards. This study was conducted only on commercially pure titanium samples and did not involve human participants, animal experiments, biological tissues, or clinical data. Therefore, ethical committee approval was not required.

Credit Authorship Contribution Statement

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

Declaration of Competing Interest

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

Data Availability Statement

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

5. References

Akbas, O., Reck, L., Jahn, A., Hermsdorf, J., Stiesch, M. & Greuling, A. 2025. Effect of different sandblasting parameters on the properties of additively manufactured and machined titanium surfaces. *In Vivo*, 39 (3), 1767-1785.

Anbarzadeh, E. & Mohammadi, B. 2023. Investigation of the effects of sandblasting, acid etching, and anodizing parameters in the SLA+ anodizing on the surface treatment of titanium dental implant fixtures. *Physics of Metals and Metallography*, 124 (13), 1606-1619.

Ban, S., Iwaya, Y., Kono, H. & Sato, H. 2006. Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid. *Dental materials*, 22 (12), 1115-1120.

Chrcanovic, B., Kisch, J., Albrektsson, T. & Wennerberg, A. 2016. Factors influencing early dental implant failures. *Journal of dental research*, 95 (9), 995-1002.

Elias, C. N., Oshida, Y., Lima, J. H. C. & Muller, C. A. 2008. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 1 (3), 234-242.

Ghara, T., Paul, S. & Bandyopadhyay, P. 2021. Effect of grit blasting parameters on surface and near-surface properties of different metal alloys. *Journal of Thermal Spray Technology*, 30 (1), 251-269.

Gil, F. J., Planell, J. A., Padrós, A. & Aparicio, C. 2007. The effect of shot blasting and heat treatment on the fatigue behavior of titanium for dental implant applications. *Dental Materials*, 23 (4), 486-491.

Gittens, R. A., Scheideler, L., Rupp, F., Hyzy, S. L., Geis-Gerstorfer, J., Schwartz, Z. & Boyan, B. D. 2014. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. *Acta biomaterialia*, 10 (7), 2907-2918.

Khan, A. A., Al Kheraif, A. A., Alhijji, S. M. & Matinlinna, J. P. 2016. Effect of grit-blasting air pressure on adhesion strength of resin to titanium. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 65, 41-46.

Kırman, M., Dikici, T. & Doğan, H. 2023. Dental implantlar için farklı yüzey modifikasyon tekniklerinin

titanyumun yüzey özelliklerine etkilerinin karşılaştırılması. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 14 (3), 449-454.

Le Guéhennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P. & Amouriq, Y. 2007. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental materials*, 23 (7), 844-854.

Liu, T. L., Chen, Z. & Kim, C.-J. 2015. A dynamic Cassie–Baxter model. *Soft Matter*, 11 (8), 1589-1596.

Low, J., Dai, B., Tong, T., Jiang, C. & Yu, J. 2019. In situ irradiated X-ray photoelectron spectroscopy investigation on a direct Z-scheme TiO2/CdS composite film photocatalyst. *Advanced Materials*, 31 (6), 1802981.

Rønold, H. J., Lyngstadaas, S. P. & Ellingsen, J. E. 2003. A study on the effect of dual blasting with TiO2 on titanium implant surfaces on functional attachment in bone. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 67 (2), 524-530.

Rupp, F., Scheideler, L., Olshanska, N., De Wild, M., Wieland, M. & Geis-Gerstorfer, J. 2006. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 76 (2), 323-334.

Sushil, K., Ramkumar, J. & Chandraprakash, C. 2025. Surface roughness analysis: A comprehensive review of measurement techniques, methodologies, and modeling. *Journal of Micromanufacturing*, 25165984241305225.

Sykaras, N., Iacopino, A. M., Marker, V. A., Triplett, R. G. & Woody, R. D. 2000. Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 15 (5).

Thakur, A., Kumar, A., Kaya, S., Marzouki, R., Zhang, F. & Guo, L. 2022. Recent advancements in surface modification, characterization and functionalization for enhancing the biocompatibility and corrosion resistance of biomedical implants. *Coatings*, 12 (10), 1459.

Webb, H. K., Truong, V. K., Hasan, J., Fluke, C., Crawford, R. J. & Ivanova, E. P. 2012. Roughness parameters for standard description of surface nanoarchitecture. *Scanning*, 34 (4), 257-263.

Wennerberg, A. & Albrektsson, T. 2009. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clinical oral implants research*, 20, 172-184.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1915391
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 964-977

PVA Tabanlı Kompozit Filmlerin Nanoindentasyon ile Enerji Sönümleme Davranışlarının İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 24.03.2026
Kabul/Accepted: 06.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Investigation of the Energy Absorption Behaviour of PVA-Based Composite Films by Nanoindentation

Özge BİLDİ CERAN*

Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çankırı, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada aloe vera tozu, grafen oksit ve grafen nano plakalar içeren PVA tabanlı kompozit filmlerin enerji sönümleme davranışları analiz edilmiştir. Sentezlenen filmlerin kalite kriterleri olarak elastik geri kazanım oranı (R) ve normalize toplam deformasyon enerjisi ($W_t/W_{t,1}$) seçilmiş ve TOPSIS yöntemi kullanılarak optimum karışım oranları belirlenmiştir. Sonuçlar elastik geri kazanım oranı değerlerinin %44,74-%57,08 aralığında değiştiğini, normalize toplam deformasyon enerjisinin ise katkı türü ve miktarına bağlı olarak 0,12'ye kadar düştüğünü göstermiştir. Normalize toplam deformasyon enerjisi sonuçları grafen oksit ve grafen nano plakaların enerji sönümleme kapasitesi üzerinde belirgin bir rol oynadığını açığa çıkarmıştır. Aloe vera katkısının ise elastik geri kazanım oranlarını düşürerek esnekliği desteklerken yüksek oranlarda kullanıldığında mekanik dayanımı sınırladığı görülmüştür. Optimum olarak belirlenen A1 (%1 aloe vera), A3 (%3 aloe vera, 0,024 g grafen oksit, 0,024 g grafen nano plakalar) ve A5 (%2 aloe vera, 0,024 g grafen oksit) numuneleri dikkate alındığında elastik toparlanma ve enerji sönümleme kapasitesi arasında dengeli bir mekanik davranış elde edilebildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Kompozit film; Nanoindentasyon; Elastik geri kazanım oranı; Enerji tabanlı analiz.*

Abstract

This study analyzed the energy absorption behaviour of PVA-based composite films containing aloe vera powder, graphene oxide and graphene nanoplatelet. The elastic recovery ratio (R) and the normalized total deformation energy (Wt/Wt,1) were selected as quality criteria for the synthesized films. Optimal mixing ratios were then determined using the TOPSIS method. The results showed that the elastic recovery ratio values ranged from 44.74% to 57.08%, while the normalized total deformation energy decreased to as little as 0.12, depending on the type and quantity of additive used. Normalized total deformation energy results revealed that graphene oxide and graphene nanoplates play a significant role in energy absorption capacity. It was observed that the aloe vera additive supports flexibility by reducing elastic recovery rates but limits mechanical strength at high concentrations. Optimal samples (A1, A3 and A5) were found to be those containing 1%, 3% and 2% aloe vera, respectively, alongside 0.024 g of graphene oxide and 0.024 g of graphene nanoplatelet. These samples exhibited balanced mechanical behavior between elastic recovery and energy absorption capacity.

Keywords: *Composite film; Nanoindentation; Elastic recovery ratio; Energy-based analysis.*

1. Giriş

Nano dolgu maddeleri içeren polimer bazlı kompozit filmler, iyileştirilmiş mekanik özellikleri ve üstün fonksiyonel performansları nedeniyle umut vadeden bir araştırma alanı haline gelmiştir. Son yıllarda grafen ve grafen türevi nano dolgular benzersiz mekanik özellikleri, yüksek yüzey alanları ve polimer matrisi ile güçlü etkileşimleri sayesinde polimer kompozitlerin mekanik performanslarını artırmada öne çıkan katkı maddeleri olarak raporlanmaktadır (Deshmukh vd. 2026). Literatürde, grafen türevi katkıların düşük oranlarda (örneğin ağırlıkça yaklaşık %0,2) ilave edildiğinde elastisite modülü ve çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerde belirgin artışlar sağladığı; ancak katkı miktarı yükseldiğinde, parçacıkların kümelenmesi nedeniyle bu iyileşmenin sınırlanabileceği bildirilmektedir (Malik vd. 2024). Zhu vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada nanoindentasyon testi sonucunda %0,5 grafen oksit içeren PVA nanokompozit filmlerde elastisite modülünün saf PVA'ya kıyasla yaklaşık %120 oranında arttığı, sertlik değerinin ise %60-65 seviyelerinde iyileştiği belirtilmiştir. Benzer şekilde, grafen oksitin iki boyutlu yapısı ve yüksek özgül yüzey alanı sayesinde, matris ile takviye arasında güçlü hidrojen bağlarının oluşması sebebiyle yük transferi kolaylaşarak polimer zincirlerinin hareketinin sınırlandığı literatürde vurgulanmıştır (Sharma 2020). Grafen nano plakaların, daha yüksek özgül yüzey alanı ve matris-takviye arayüzünde daha iyi yapışma/kilitlenme sayesinde sertliği ve Young modülünü iyileştirmede üstünlük gösterdiği raporlanmıştır (Bazzi vd. 2022, Jailani vd. 2026).

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özge BİLDİ CERAN e-posta/e-mail: ozgebildi@gmail.com

Sertleştirici etki gösteren bu tür nano dolguların yanı sıra bitkisel kökenli doğal katkılar polimer bazlı kompozitlerde mekanik özelliklerin dengelenmesine yönelik alternatif bir yaklaşım sunmaktadır. Aloe vera gibi doğal katkılar polimer matrisine ilave edildiklerinde plastikleştirici benzeri etki yaparak zincir hareketliliğini kolaylaştırır ve kompozit filmlerin esneklik ve deformasyon kapasitesini artırabilir (Caicho-Caranqui vd. 2025, Vieira vd. 2011). Güncel araştırmalarda, aloe vera ilavesi yapılan PVA kompozit filmlerinde kopma uzaması ve toplam deformasyon kapasitesinde artışlar kaydedilmiş, buna karşın elastisite modülü ve sertlikte yalnızca sınırlı bir düşüş gözlemlenmiştir (Alves vd. 2024, Koçak vd. 2025). Bu bulgular, aloe veranın polimer matris üzerinde plastikleştirici benzeri bir etkisi olduğunu doğrulamaktadır.

Bu bağlamda iyi film oluşturma yeteneğine sahip, biyolojik sistemlerle uyumlu, çevre dostu ve mekanik özellikleri katkı maddelerine duyarlı olması sebebiyle PVA hem sertleştirici nano dolguların hem de plastikleştirici etki gösteren doğal katkıların birlikte değerlendirilebilmesi açısından uygun bir polimer matris olarak öne çıkmaktadır (Sobhiga vd. 2024).

Polimer kompozit filmlerin dayanıklılık ve performans özellikleri mekanik özelliklerinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Humood vd. 2021). Nanoindentasyon, bu tür kompozit filmlerin yerel ölçekte deformasyon davranışını incelemek için kullanılan güvenilir ve kullanışlı bir yöntem olarak bilinmektedir (Anagri vd. 2022). Literatürde nanoindentasyon çalışmalarının çoğu sertlik ve elastisite modülü gibi mekanik özelliklere odaklanırken, bu çalışma PVA bazlı kompozit filmlerin deformasyon mekanizmalarını ayırt etmek için yük-derinlik eğrisi özelliklerinin yorumlanmasına ve özellikle yapı sektörü için önemli olabilecek enerji sönümleme potansiyeli üzerine odaklanmaktadır. Bununla birlikte, literatürde grafen oksit ve grafen nano plakaların yanı sıra doğal bitkisel katkı maddelerinin birlikte kullanıldığı birçok çalışma yer alsa da, bu çok bileşenli sistemlerin nanoindentasyon yöntemiyle belirlenen elastik-plastik deformasyon davranışını ayrıntılı biçimde ele alan çalışmaların sayısı halen sınırlıdır.

Bu çalışmada literatürdeki çalışmalardan farklı olarak grafen oksit ve/veya grafen nano plakalar katkılı PVA kompozit filmler, aloe vera ilavesiyle birlikte ele alınarak incelenmiş ve nanoindentasyon analizi yoluyla deformasyon davranışı analiz edilmiştir. Elastik geri kazanım oranı, maksimum girinti derinliği, toplam deformasyon enerjisi gibi parametreler üzerinden enerji sönümleme kapasitesi detaylı bir biçimde ortaya konmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Polivinil alkol (Mw~145.000, tamamen hidrolize) Sigma Aldrich firmasından, grafen oksit (D/G yoğunluğu: 0,9, spesifik yüzey alanı: 180 m^2/g, kalınlık: 10-15 nm; ortalama parçacık boyutu: 1,5-2 µm) ve grafen nano plakalar (%99,9 saflıkta, ortalama partikül boyutu: 5 nm, çapı: 30 µm, spesifik yüzey alanı: 170 m^2/g) Nanografi Nanotechnology firmasından temin edilmiştir. Aloe vera tozu (%100 Organik 7 Kez Elenmiş Saf Aloe Vera Tozu) ise Organicco firmasından satın alınmıştır.

2.2 Deneysel Prosedür

Deneylerde grafen oksit, grafen nano plakalar ve aloe vera tozu kullanılarak PVA tabanlı kompozit filmler çözelti döküm tekniği ile hazırlanmıştır. PVA 40 mL deiyonize su içinde 80°C'de 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra 2 damla gliserol eklenmiş (tüm numunelerde sabit miktarda kullanılmıştır) ve ardından belirlenen miktarlarda grafen oksit ve/veya grafen nano plakalar ilave edilerek 20 dakika daha karıştırılmıştır. 20 dakikanın sonunda çözeltinin 30°C'ye soğuması için beklenmiş ve ardından aloe vera tozu eklenerek 30 dakika daha karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler petri kabına 15 mL olarak dökülmüş ve oda sıcaklığında 3 gün kurumaya bırakılmıştır (Ceran vd. 2020).

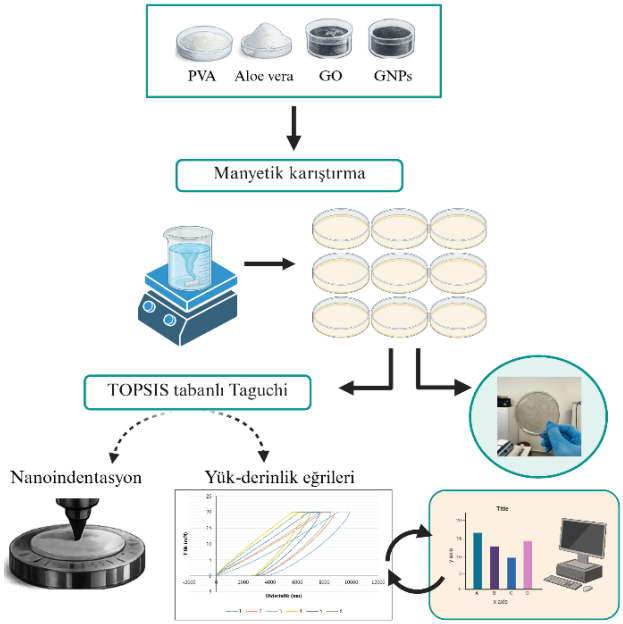
2.3 Metot

PVA tabanlı kompozit filmler için yapılan deneylere ait karışım detayları EK 1'de yer almaktadır. Kompozit filmler hazırlanırken her biri 3 seviyeli olacak şekilde PVA (1 g, 1,2 g, 1,4 g), aloe vera (%1, %2, %3), grafen oksit (0 g, 0,012 g, 0,024 g) ve grafen nano plakalar (0 g, 0,012 g, 0,024 g) faktör olarak seçilmiş ve belirlenen oranlarda kullanılmıştır. Aloe vera ağırlıkça PVA üzerinden tanımlanmış ve verilen gram cinsinden değerler bu oranlara karşılık gelecek şekilde hesaplanmıştır (%1, %2 ve %3 seviyeleri 1 g PVA için sırasıyla 0,01, 0,02 ve 0,03 g'a karşılık gelmektedir). Deney sonuçlarını kaydetmek için deney tasarım matrisi olarak Çizelge 1'e aktarılan $L_9(3^4)$ Taguchi ortogonal dizini seçilmiştir. Çizelgede verilen A PVA miktarını, B aloe vera miktarını, C grafen oksit miktarını ve D grafen nano plakaların miktarını temsil etmektedir. Bu verilerden yararlanarak filmlerin kalite kriterleri, girinti sırasında tüketilen toplam mekanik işi değerlendirmek için enerji sönümleme kapasitesini temsil eden normalize toplam deformasyon enerjisi ($W_t/W_{t,1}$) ile geri kazanılabilir deformasyonu temsil eden elastik geri kazanım oranı (R) olarak belirlenmiştir. Böylece PVA tabanlı kompozit filmlerin şekil geri kazanma ve esneklik performansı ile enerji sönümleme ve tokluk kapasiteleri

değerlendirilmiştir. Faktörlerin yukarıda belirtilen kalite kriterleri üzerindeki etkileri Minitab17 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Elastik geri kazanım oranı ve normalize toplam deformasyon enerjisini optimize eden tasarım TOPSIS (Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution - İdeal Çözüme Benzerlik Yoluyla Tercih Sıralama Tekniği) tabanlı Taguchi yöntemiyle belirlenmiş ve verilerin etkileri ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Her bir kompozit filmden en az 4 örnek alınarak toplam veri sayısı 49 olarak hesaplanmıştır. İlgili kriterlere ait ortalama ve standart sapmalar Çizelge 2 ile, kompozit filmler için oluşturulan akış diyagramı Şekil 1 ile verilmiştir. Kompozit filmlerin karakterizasyonu için FTIR ve XRD analizleri yapılmış ve elde edilen spektrumlar EK 2'de sunulmuştur.

Çizelge 1. L_9 deney tasarım matrisi

	Kodlanmış değişkenler			
Deney No.	**A**	**B**	**C**	**D**
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	2	2	1
4	1	3	3	3
5	2	1	2	3
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1



Şekil 1. Kompozit filmlerin hazırlanması, nanoindentasyon ile karakterizasyonu ve sonuçların değerlendirilmesini gösteren akış diyagramı

Nanoindentasyon testi

Nanoindentasyon testleri 0,1-400 mN nano indentasyon yükü aralığına sahip bir Berkovich tipi indenter kullanılarak yük kontrollü modda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında maksimum girinti derinliği uygulanan yük ve numunelerin mekanik özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Yükleme ve boşalma sürelerinin her ikisi de 10 s ve indenterin yer değiştirme hızı 20 nm/s olarak alınmıştır.

Yük-derinlik eğrisi analizi

Yük-derinlik eğrisinin yükleme bölgesi altında kalan alan, malzemenin uygulanan yük sırasında harcadığı toplam mekanik enerjiyi ifade etmektedir. Bu yaklaşım ince film ve kaplama sistemlerinde yük altında gerçekleşen enerji sönümleme davranışının değerlendirilmesinde literatürde yaygın olarak tercih edilmektedir (Almarri vd. 2025). Yükleme sırasında sönümlenen enerjinin geri kazanılamayan kısmı olarak tanımlanan plastik deformasyon enerjisi, malzeme içerisinde meydana gelen kalıcı şekil değişimlerinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Boşaltma aşamasına karşılık gelen yük-derinlik eğrisi altı alanlardan hesaplanan elastik geri kazanım enerjisi, filmin deformasyon sonrası elastik toparlanma kapasitesini yansıtmaktadır.

Enerji temelli parametreler

Yük-derinlik eğrisi kullanılarak harcanan mekanik enerjinin hesaplanabilmesi mümkündür. Elastik geri kazanım enerjisi ile plastik deformasyon enerjisinin analizi bir malzemenin mekanik özellikleri ve mikro yapısı arasındaki ilişkileri belirlemenin değerli bir yoludur. Yükleme aşamasında eğrinin altında kalan alan indentasyonda elastik ve plastik deformasyon mekanizmalarına harcanan toplam deformasyon enerjisini temsil etmektedir. Enerjiyi hesaplamak için yük derinlik eğrisi integre edilerek (Eşitlik 1) toplam deformasyon enerjisi elde edilir.

$$W_t = \int_0^{h_{max}} P_{yükleme}\,(h)\,dh \qquad (1)$$

Burada W_t, toplam deformasyon enerjisini, h_{max} maksimum derinliği, P ise girinti kuvvetini temsil etmektedir. Numuneler arası karşılaştırmayı kolaylaştırmak amacıyla, her bir numune için hesaplanan W_t değerleri referans numunenin enerjisine bölünerek normalize edilmiştir ($W_t/W_{t,1}$). Elastik geri kazanım enerjisi (W_e) ise yük-derinlik eğrisinin boşaltma aşamasında eğri altında kalan alanın kalıcı derinlikten (h_f) maksimum derinliğe kadar integre edilmesi ile (Eşitlik 2) hesaplanır.

$$W_e = \int_{h_f}^{h_{max}} P_{boşaltma}\,(h)\,dh \qquad (2)$$

Plastik deformasyon enerjisi (W_p) toplam deformasyon enerjisinden elastik geri kazanım enerjisinin çıkarılmasıyla (Eşitlik 3) belirlenebilir.

$$W_p = W_t - W_e \quad (3)$$

Kalıcı girinti derinliği (h_f)

Yük-derinlik eğrisindeki boşaltma eğrisi kullanılarak boşaltma eğrisinin sıfır yüke grafiksel olarak ekstrapolasyonu yoluyla kalıcı girinti derinliği (h_f) tahmin edilmiştir. Boşaltma kademesine doğrusal uydurulan regresyon doğruları katsayısının 0,95'in üzerinde çıktığı belirlenmiş ve bu doğrultuda doğrusal meta modeller ile ifade edilmiştir. Örnek hesaplama EK 3'te verilmiştir. Numuneler için yaklaşık h_f değerleri Çizelge 2 ile gösterilmiştir.

Elastik geri kazanım oranı

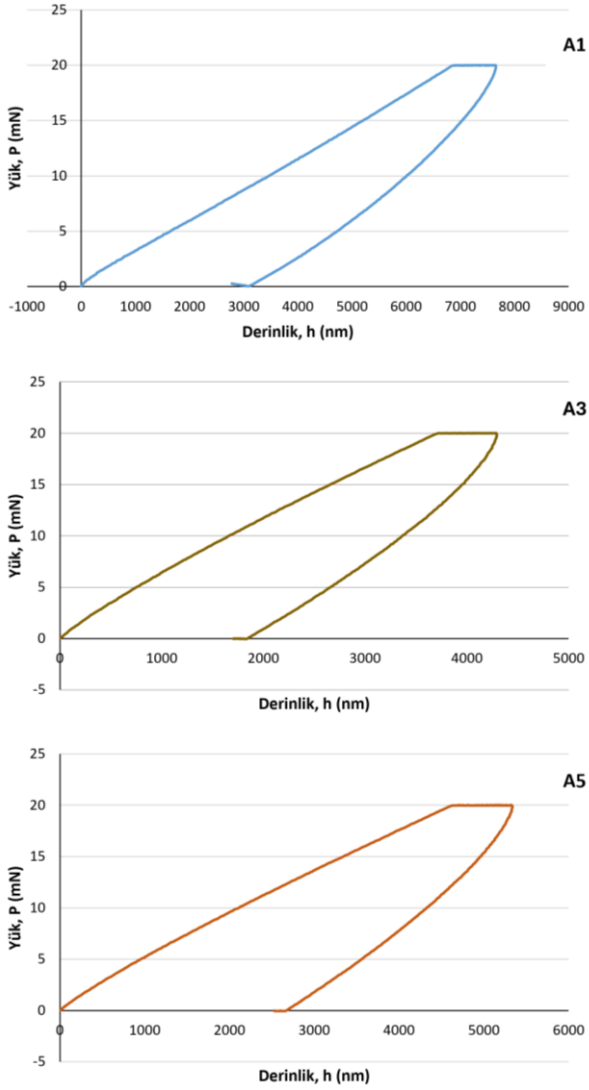
Elastik geri kazanım oranı, maksimum girinti derinliği ile boşaltma sonrası kalan kalıcı derinlik arasındaki fark kullanılarak hesaplanmakta ve malzemenin yük kaldırıldığında deformasyonun ne kadarını elastik olarak geri kazanabildiğini göstermektedir. Yük-derinlik eğrisinden yararlanılarak elde edilen bu parametre, elastik ve plastik deformasyon katkılarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan temel göstergelerden biridir (Oliver ve Pharr 1992). Elastik geri kazanım oranları aşağıda verilen Eşitlik 4 ile belirlenmiş ve % olarak ifade edilmiştir.

$$R = \left\{\left(1 - \frac{h_f}{h_{max}}\right) x100\right\} \quad (4)$$

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmada, her bir numune için farklı noktalardan elde edilen 4-6 yük-derinlik eğrisi arasından, genel davranışı en iyi yansıtan eğriler 3 farklı numune (optimum numuneler) için temsili olarak seçilmiştir. Mekanik yanıtı göstermek amacıyla referans olarak kabul edilen A1, elastik geri kazanımın belirgin olduğu durumu ortaya koymak amacıyla A3 ve yüksek enerji sönümleme davranışını temsil etmesi amacıyla A5'in yük-derinlik eğrileri alınmış ve ortalama değerlere en yakın olanları Şekil 2'de verilmiştir. Yükleme boşaltma eğrileri incelendiğinde eğrilerin süreklilik gösterdiği ve eğrilerde belirgin bir basamak bulunmadığı görülmüştür. Bu durum deformasyonun kararlı bir şekilde ilerlediğini göstermiştir. Eğrilerde ani düşüş ya da sıçramanın görülmemesi lokal kırılmanın ya da nano dolguların kümelenmesine bağlı mikro hasarların baskın olmadığını düşündürmüştür (Zhu vd. 2015).

Yük-derinlik eğrisinin altında kalan alan kullanılarak hesaplanan toplam deformasyon enerjisi (W_t), elastik geri kazanım enerjisi (W_e) ve plastik deformasyon enerjisi (W_p) verileri Çizelge 2 ile sunulmuştur. Yük-derinlik eğrilerinin sürekli bir karakter sergilemesi ve boşaltma eğrisinin eğimi dikkate alındığında, W_e değerlerinin numuneler arasında değişkenlik gösterdiği görülmüştür.

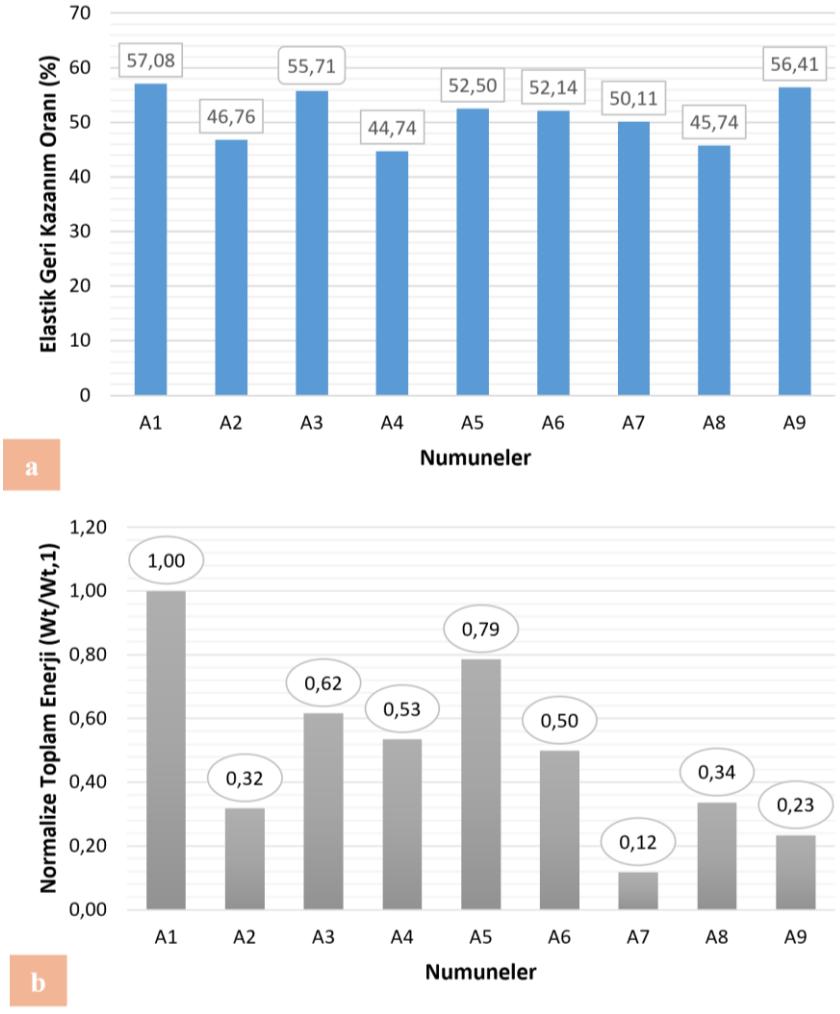


Şekil 2. Kompozit filmlerin nanoindentasyon deneylerinden elde edilen yük-derinlik eğrileri

Çizelge 2. Nanoindentasyon testleriyle elde edilen W_t, W_e, W_p, h_{max} ve h_f 'nin ortalama değerleri

Numune	W_t x 10^{-8} (J)	W_e x 10^{-8} (J)	W_p x 10^{-8} (J)	h_{max} (nm)	h_f (nm)
A1	8,74±0,84	3,84±0,64	4,90±0,20	8036,07±1259	3436,87±460,34
A2	2,77±0,54	1,01±0,32	1,76±0,23	2432,08±505,21	1274,17±142.11
A3	5,39±0,61	2,16±0,41	3,23±0,29	4521,87±574,46	1990,89±184,64
A4	4,67±1,00	1,53±0,59	3,14±0,43	4021,53±950,26	2169,99±300,80
A5	6,86±2,50	2,70±0,89	4,16±1,65	6256,53±2632,90	3026,35±1456,03
A6	4,36±0,83	1,64±0,55	2,72±0,31	3690,46±810,77	1735,25±193,80
A7	1,03±0,07	0,38±0,06	0,65±0,06	1753,67±117,13	874,45±116,02
A8	2,94±0,28	0,94±0,07	2,00±0,22	2459,60±250,60	1338,26±183,46
A9	2,04±0,11	0,87±0,10	1,17±0,09	1743,55±90,71	758,2±85,23

Özellikle A7, A8 ve A9 numunelerinde W_e değerlerinin sırasıyla 0,38x10^{-8} J, 0,94×10^{-8} J ve 0,87×10^{-8} J seviyelerine düştüğü görülmektedir. Bu numunelerde W_p değerlerinin düşük kalması da kalıcı deformasyonun sınırlı olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, A1 ve A5 numunelerinde W_t'nin yanında W_p değerlerinin de yüksek olması (örneğin A1 için W_t = 8,74×10^{-8} J, W_p = 4,90×10^{-8} J), deformasyon sırasında enerjinin önemli bir kısmının plastik mekanizmalar yoluyla harcandığını ortaya koymaktadır. Bu numunelerde boşaltma sonrası kalıcı girinti derinliğinin artması, W_p değerlerindeki yükselişle örtüşmektedir. W_t değerleri ise nano dolguların ilavesiyle 1,03 x 10^{-8} J'a kadar düşmüştür. En yüksek W_t değeri sadece aloe vera içeren referans kompozit filmde görülürken, en düşük W_t değeri %1 aloe vera, 0,024 g grafen oksit ve 0,012 g grafen nano plakalar içeren kompozit filmde (A7) görülmüştür. W_t değerlerindeki azalma nano dolguların malzemenin girintiye karşı daha dirençli bir davranış sergilediğini ve deformasyonun daha sınırlı gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, enerji temelli parametrelerin yük-derinlik eğrilerinden elde edilen nitel yorumları sayısal olarak desteklediğini ortaya koymuştur.

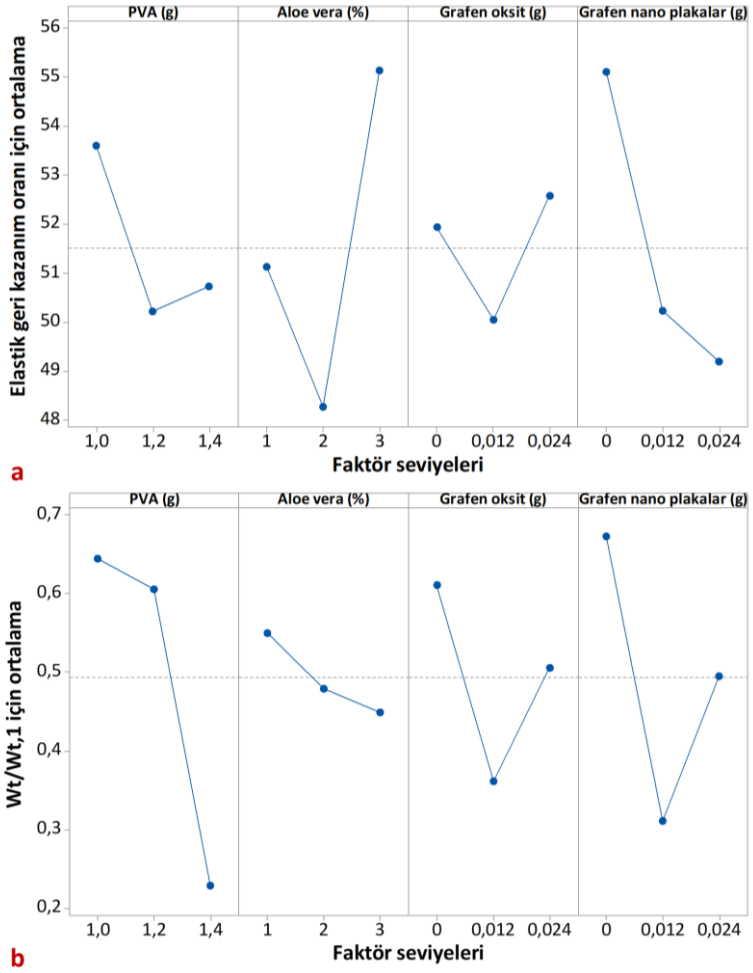


Şekil 3. Kompozit filmlere ait a) Elastik geri kazanım oranları, b) Normalize toplam deformasyon enerjileri

Elastik geri kazanım oranı (R), bir malzemenin deforme olduktan sonra orijinal şekline geri dönme yeteneği olarak tanımlanır. Çizelge 2'de özetlenen maksimum (h_{max}) ve kalıcı (h_f) girinti derinlikleri kullanılarak elastik geri kazanım oranları hesaplanmış ve kompozit filmlerin deformasyon davranışını göstermek amacıyla Şekil 3(a)'da grafiksel olarak sunulmuştur. A1 ve A5 kompozit filmleri daha yüksek maksimum girinti derinliği (sırasıyla 8036,07 nm ve 6256,53 nm) ve daha yüksek kalıcı girinti derinliği (sırasıyla 3436,87 nm ve 3026,35 nm) gösterirken; A7, A8 ve A9 kompozit filmlerinin maksimum girinti derinliği ve kalıcı girinti derinliğinin daha düşük olduğu görülmüştür. En düşük h_{max} ve h_f değerleri %3 aloe vera ve 0,012 g grafen oksit içeren A9 kompozit filmine aittir. Elastik geri kazanım oranları incelendiğinde referans numune olan A1 numunesinde %57,08 değeri elde edilirken bazı nano katkı içeren numunelerde bu değerin daha düşük seviyelere indiği belirlenmiştir. Bununla birlikte katkı türü ve oranına bağlı olarak elastik geri kazanım oranının her numune için aynı yönde değişmediği ve bazı katkı kombinasyonlarında (örneğin A9 numunesinde) referans değere oldukça yakın sonuçlar

elde edildiği dikkati çekmiştir. Bu durum nano dolguların elastik geri kazanım üzerindeki etkisinin tek yönlü olmadığını, katkı miktarı ve katkının dağılımına bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur.

Literatürde, elastik ve plastik deformasyon bileşenlerinin enerji temelli oranlar aracılığıyla değerlendirilmesinin, farklı malzemelerin nanoindentasyon yanıtlarını karşılaştırmada etkili bir yaklaşım olduğu gösterilmiştir. Bu çerçevede, numuneler arasındaki davranış farklarını daha net ortaya koymak ve deneysel koşullara bağlı olası sapmaları sınırlamak amacıyla, bu çalışmada toplam deformasyon enerjisi referans numune olarak kabul edilen A1 numunesi esas alınarak normalize edilmiştir ($W_t/W_{t,1}$) (Yamamoto vd. 2021). Normalize toplam deformasyon enerjisi değerleri (Şekil 3(b)), farklı nano dolgu içeriğine sahip numunelerin enerji sönümleme davranışı üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Referans numuneye kıyasla daha yüksek $W_t/W_{t,1}$ değerleri, indentasyon sırasında artan plastik deformasyon ve mikro hasar oluşumu ile ilişkilendirilebilirken, daha düşük oranlar daha sınırlı enerji tüketimi ve elastik tepkinin baskın olduğunu göstermektedir. Enerji temelli elde edilen sonuçların, kompozit filmlerin derinliğe dayalı elastik geri kazanım oranı ile genel eğilim açısından uyumlu olduğu belirlenmiş ve gözlenen mekanik davranışı desteklediği görülmüştür.



Şekil 4. Kompozit filmlere ait ana etki grafikleri a) elastik geri kazanım oranı, b) normalize toplam deformasyon enerjisi

3.1 Faktör Etkileri Analizi

Elastik geri kazanım oranı ve normalize toplam deformasyon enerjisinin faktörlere bağlı ana etki grafikleri Şekil 4 ile verilmiştir. Elastik geri kazanım oranı için ana etki grafiği incelendiğinde PVA, aloe vera ve grafen oksitin orta seviyeye kadar ilave edilmesinin elastik geri kazanım oranını düşürdüğü, orta seviyeden sonra ise artırdığı açıkça görülmüştür. Bu durum orta seviyede PVA içeriğinin zincir hareketliliğini kısmen sınırlandırırken, daha yüksek PVA miktarlarında elastik toparlanmayı yeniden desteklediğini göstermiştir. En yüksek elastik geri kazanım oranı değeri sadece aloe vera katkılı kompozit filmlere (A1) aittir. Aloe vera düşük oranlarda kullanıldığında matrise yeterince homojen dağılmadığı için plastikleştirici etkisini tam olarak gösterememiştir. Aloe vera ilavesinin %2'yi aşmasıyla birlikte elastik geri kazanım oranında ciddi şekilde artış görülmüştür. %3 seviyesinde aloe vera kullanılması zincir hareketliliğini artırarak elastik toparlanmayı belirgin bir şekilde artırmıştır. Orta seviyede grafen oksit kullanılması zincir

hareketini kısıtlayarak elastik toparlanmayı azaltmış fakat daha sonra elastik geri kazanım tekrar artışa geçmiştir. Yüksek rijitliğe sahip olan grafen nano plakaların ilavesinde ise matriste plastik deformasyon artmış ve elastik toparlanma miktarın artmasıyla baskılanmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde elastik geri kazanım oranı için PVA miktarının etkisinin tek yönlü olmadığı, katkı bileşenleri ile birlikte değişen bir davranış sergilediği görülmüştür.

Normalize toplam deformasyon enerjisi için elde edilen ana etki grafikleri, kompozit filmlerin enerji sönümleme kapasitesinin belirlenen faktörlerin içeriklerine duyarlı olduğunu göstermiştir. PVA miktarının artmasıyla birlikte polimer matrisin yoğunluğu artmış ve bu da girinti derinliğini sınırlayarak deformasyona karşı daha dirençli bir yapı oluşmasını sağlamıştır. Aloe vera miktarının artması, normalize toplam deformasyon enerjisinde kademeli bir azalmaya neden olmuştur. Bu durum, plastikleştirici etkinin belirli bir seviyeden sonra zincirler arası etkileşimleri zayıflatarak malzemenin yük taşıma ve enerji sönümleme kapasitesini düşürdüğünü ortaya koymuştur.

Grafen oksit içeriği incelendiğinde, orta katkı seviyesinde normalize toplam deformasyon enerjisinin en düşük değerine ulaştığı, daha yüksek oranlarda ise bu değerin yeniden arttığı görülmüştür. Düşük ve orta seviye grafen oksit miktarlarında zincir hareketliliğinin kısıtlanması enerji sönümleme kapasitesini sınırlandırırken, grafen oksit miktarının artmasıyla birlikte dolgunun daha etkin dağılması ve yük transferinin iyileşmesi sonucu tokluk katkısının belirginleştiği düşünülmüştür. Grafen nano plakaların miktarı da normalize deformasyon enerjisi üzerinde güçlü bir etki göstermekte olup, orta seviyede minimum değer gösterirken, yüksek seviyede artan bir eğilim sergilemiştir. Bu sonuçlar, grafen nano plakaların düşük oranlarda deformasyonu sınırlayıcı bir rol üstlendiğini, daha optimum dozajlarda ise enerji sönümleme kapasitesini artırarak kompozit filmlerin tokluğuna katkı sağladığını ortaya koymuştur.

Çizelge 3. Kalite kriterleri üzerinde yanıtların etkisi

	R			$W_t/W_{t,1}$		
	Katkı	T-değeri	p-değeri	Katkı	T-değeri	p-değeri
A	%1,81	1,86 (1.seviye)* -0,93 (2.seviye)** -0,93 (3.seviye)	0,206	%44,69	7,29 (1.seviye) 6,29 (2.seviye) -13,58 (3.seviye)	0,000
B	%42,48	3,45 (1.seviye) -8,93 (2.seviye) 5,48 (3.seviye)	0,000	%4,45	4,19 (1.seviye) -1,32 (2.seviye) -2,87 (3.seviye)	0,002
C	%13,77	0,90 (1.seviye) -4,82 (2.seviye) 3,92 (3.seviye)	0,000	%15,32	6,99 (1.seviye) -6,79 (2.seviye) -0,21 (3.seviye)	0,000
D	%32,52	7,76 (1.seviye) -5,08 (2.seviye) -2,68 (3.seviye)	0,000	%31,19	9,41 (1.seviye) -10,21 (2.seviye) 0,80 (3.seviye)	0,000

***** Sinerjistik etki.

** Antagonistik etki.

3.2 İstatistiksel Analiz

Faktörlerin kalite kriterleri üzerindeki etkisini istatistiksel olarak belirlemek için ANOVA yöntemi kullanılmıştır. Faktör etkilerine ilişkin analiz sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Elastik geri kazanım oranı bakımından sonuçlar incelendiğinde en yüksek katkının %42,48 (B) ile aloe veradan ve %32,52 (D) ile grafen nano plakalardan geldiği görülmüştür. Bu iki faktör istatistiksel olarak anlamlıdır (p=0,000). C faktörü (grafen oksit) de istatistiksel olarak anlamlı (p=0,000) olmakla birlikte %13,77 ile orta düzeyde bir katkı sağlamıştır. A faktörü (PVA) düşük katkı oranına sahip olup istatistiksel olarak anlamlı değildir (p=0,206). Bu durum elastik geri kazanım oranı üzerinde PVA miktarının belirgin bir etkisi olmadığını göstermiştir.

Normalize toplam deformasyon enerjisi için ise en yüksek katkıyı %44,69 ile A faktörü (PVA) ve %31,19 ile D faktörü (grafen nano plakalar) sağlamıştır ve her ikisi de istatistiksel olarak anlamlıdır (p=0,000). C faktörü de %15,32 katkı oranıyla istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (p=0,000). B faktörünün ise düşük katkı oranına (%4,45) rağmen istatistiksel olarak anlamlı (p=0,002) olduğu görülmüştür.

Sonuçlar faktörlerin yalnızca büyüklük olarak değil etkilerin yönü açısından da farklı davrandığını göstermiştir. Elastik geri kazanım oranı açısından A ve D faktörleri 1. seviye için sinerjistik etki gösterirken, 2. ve 3. seviyeler için antagonistik etki göstermiştir. B ve C faktörleri ise 1. ve 3. seviyeler için sinerjistik etki gösterirken 2. seviye için antagonistik etki sergilemiştir. Normalize toplam deformasyon enerjisi açısından bakıldığında ise A faktörü 1. ve 2. seviye için sinerjistik, 3. seviye için antagonistik etki göstermiş; B ve C faktörleri 1. seviye için sinerjistik, 2. ve 3. seviyeler için antagonistik etki göstermiştir. D faktörü ise 1. ve 3. seviyeler için

sinerjistik, 2. seviyede antagonistik etki sergilemiştir. Bu sonuçlar faktörlerin kalite kriterlerini farklı seviyelerde artırıcı veya azaltıcı yönde etkileyebildiğini ortaya koymuştur.

3.3 Optimum Tasarım

Kompozit filmlerin kalite kriterleri olarak seçilen elastik geri kazanım oranı ve normalize toplam deformasyon enerjisi eş zamanlı olarak TOPSIS yöntemi kullanılarak Minitab17 programı yardımıyla optimize edilmiş ve optimum karışım oranları belirlenmiştir (Çizelge 4). TOPSIS analizinde karar matrisi Taguchi yönteminde kullanılan S/N oranları üzerinden oluşturulmuştur. Taguchi TOPSIS ile bütünleşik uygulandığı zaman hem deney tasarımının verdiği avantajlar ile veri analizi yapılmasına hem de hesaplanan S/N oranları ile çok yanıtlı optimizasyon problemini tek yanıtlı hale getirerek çözülmesine yardımcı olur (Şimşek vd. 2013). Elastik geri kazanım oranı ve normalize toplam deformasyon enerjisi eşit derecede önemli performans kriterleri olarak ele alındığından, ağırlık katsayısı her ikisi için de 0,5 olarak belirlenmiştir. TOPSIS yönteminin uygulanma basamakları kompozit filmler için örnek hesaplama olarak EK 4'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar A1, A3 ve A5'in optimum parametre tasarımına sahip olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4. Kompozitler filmler için TOPSIS yönteminin uygulanması

	Karar matrisi (S/N oranları)			**Ağırlıklandırılmış normalize karar matrisi**				
	R	$W_t/W_{t,1}$		vi1	vi2	Si*	Si-	Ci*
Ağırlık	*0,50*	*0,50*						
A1	35,15	0,00		0,171	0,000	0,000	0,333	**1,000***
A2	33,55	-9,97		0,163	-0,178	0,178	0,154	0,464
A3	34,96	-4,20		0,170	-0,075	0,075	0,257	**0,774***
A4	33,26	-5,45		0,162	-0,097	0,098	0,235	0,706
A5	34,26	-2,10		0,167	-0,037	0,038	0,295	**0,887***
A6	34,48	-6,05		0,168	-0,108	0,108	0,224	0,675
A7	34,00	-18,61		0,166	-0,332	0,332	0,004	0,012
A8	33,18	-9,47		0,162	-0,169	0,169	0,163	0,491
A9	35,04	-12,64		0,171	-0,226	0,226	0,107	0,321
Rij	***102,65***	***27,99***	***A****	***0,171***	***0,000***			
			A-	***0,162***	***-0,332***			

*İdeal çözüme en yakın deney koşumudur (optimum deney).

4. Sonuçlar

Bu çalışmada aloe vera tozu, grafen oksit ve grafen nano plakalar katkılı PVA kompozit filmlerinin yerel mekanik özellikleri üzerinde katkı türü ve miktarının etkisi analiz edilmiş ve TOPSIS tabanlı Taguchi yöntemi kullanılarak optimum karışım oranları belirlenmiştir. Elde edilen yük-derinlik eğrilerinden hesaplanan toplam deformasyon enerjisi, elastik deformasyon enerjisi ve elastik geri kazanım oranı değerleri, kompozit filmlerin deformasyon davranışının katkı içeriğine bağlı olarak belirgin şekilde değiştiğini göstermiştir.

Elastik geri kazanım oranları %44,74 ile %57,08 arasında değişmekte olup, en yüksek geri kazanım oranına sahip numune nano parçacık katkısı bulunmayan %1 aloe vera içeren A1 (referans) numunesi olmuştur. Normalize toplam deformasyon enerjisi sonuçları grafen oksit ve grafen nano plakaların enerji sönümleme kapasitesi üzerinde belirgin bir rol oynadığını göstermiştir. Yüksek katkı oranında grafen oksit ve grafen nano plakalar içeren numunelerde elastik geri kazanım oranının katkı türü ve oranına bağlı olarak değiştiği, buna karşılık toplam deformasyon enerjisinin genel olarak azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar grafen oksit ve grafen nano plakaların uygun oranlarda kullanılması durumunda kompozit filmlerin elastik toparlanma kabiliyetinin tamamen kaybolmadığını ve belirli seviyelerde korunabildiğini göstermiştir. Aynı zamanda nano parçacıkların polimer matriste deformasyon sırasında uygulanan enerjinin bir kısmının elastik olarak geri kazanılmasına katkı sağladığını da açığa çıkarmıştır. Buna karşılık bazı numuneler için elastik geri kazanım oranında meydana gelen azalma ile toplam deformasyon enerjisindeki değişimin birlikte değerlendirilmesi bu numunelerde plastik deformasyon mekanizmalarının daha baskın olduğunu ortaya koymuştur.

TOPSIS yöntemi kullanılarak elastik geri kazanım oranı %57,08, normalize toplam deformasyon enerjisi 1 olan A1 (%1 aloe vera) numunesi, elastik geri kazanım oranı %55,71, normalize toplam deformasyon enerjisi 0,62 olan A3 numunesi (%3 aloe vera, 0,024 g grafen oksit, 0,024 g

grafen nano plakalar) ve elastik geri kazanım oranı %52,50, normalize toplam deformasyon enerjisi 0,79 olan A5 numunesi (%2 aloe vera, 0,024 g grafen oksit) optimum numuneler olarak belirlenmiştir. Toplam deformasyon enerjisi ve elastik geri kazanım oranı birlikte değerlendirildiğinde aloe vera katkısının sistemde önemli bir rol oynadığı, ancak mekanik davranışın katkı türü ve oranlarının birlikte etkisiyle şekillendiği görülmüştür. Bu sonuçlarla elastik toparlanma kapasitesi ile enerji sönümleme yeteneği arasında dengeli bir performans sağlanmıştır. Elde edilen bulgular kompozit filmlerin yerel ölçekte enerji sönümleme kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ancak bu davranışın makro ölçekli uygulamalara genellenebilmesi için ilave mekanik testlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazar tüm etik standartlara uyduğunu beyan eder.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Fikir sahibi, Deney tasarımı, Yazma – orijinal taslak, Görselleştirme, Analiz ve yorumlama.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edeceği hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

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

Teşekkür

Bu araştırma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: MF240223B02).

5. Kaynaklar

Almarri, S., Lloyd, M., Darnbrough, E., and Armstrong, D. 2025. Quantifying delamination energy in tungsten on silicon thin films through nanoindentation and nanoscratch. *Materials & Design*, 253, 113873. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.113873

Alves, F. M. S., El Zein, A. K., Cobre, A. d. F., Lazo, R. E. L., Reolon, J. B., Marchiori, C., Costa, J. S. d., Pontarolo, R., Fajardo, A. R., Sari, M. H. M., and Ferreira, L. M. 2024. Aloe vera Miller extract as a plasticizer agent to polymeric films: A structural and functional component. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 99, 105982. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2024.105982

Anagri, A., Zgheib, E., Pulpytel, J., Mai Tran, T. T., Alhussein, A., and Arefi-Khonsari, F. 2022. Nanoindentation characterization of nanocomposites coating based on graphene and siloxane matrix deposited by dielectric barrier discharge plasma. *Surfaces and Interfaces,* 32, 102093. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102093

Bazzi, M., Shabani, I., and Mohandesi, J. A. 2022. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity of Chitosan/Polyvinyl Alcohol electrospun nanofibers by incorporation of graphene nanoplatelets. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* 125, 104975. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104975

Caicho-Caranqui, J., Taipe, L. A., Mena, K. A., Ponce, S., Mora, J. R., Negrete-Bolagay, D., Zamora-Mendoza, L., Guerrero, V. H., Ponton Bravo, P. I., Pasquel, D., Paredes, J., Alvarez Barreto, J. F., Zambrano, C., and Alexis, F. 2025. Towards sustainable bioplasticizers from biomass to polymers applications: A review. *Sustainable Materials and Technologies,* 43, e01194. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01194

Ceran, Ö. B., Şimşek, B., and Şara, O. N. 2020. Preparation and characterization novel dioctyl terephthalate blended polyvinyl alcohol-composite films incorporated with the graphene oxide and silver nanoparticles. *Polymer Testing,* 82, 106315. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106315

Deshmukh, K., Kovářík, T., Pandey, M., Rani, P., Punetha, V. D., Pasha, S. K. K., and Sadasivuni, K. K. 2026. Graphene and its derivatives based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding applications: A comprehensive review. *Materials Today Sustainability,* 33, 101256. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2025.101256

Erol, İ., İsmail, İ., Hazman, Ö., Khamidov, G., Efe, E., and Yurdakal, S. 2026. Structural, dielectric, thermal, antioxidant activity, and antibacterial efficiency of electrospun PVA/PVP/TiO2-GO nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids,* 448, 129360. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2026.129360

Humood, M., Asif, A., Guin, T., Polychronopoulou, K., Grunlan, J. C., and Polycarpou, A. A. 2021. Nanoindentation and nanoscratch of sub-micron polymer nanocomposite films on compliant substrate. *Thin Solid Films,* 736, 138905. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138905

Jailani, A., Hidzer, M. H., Firdaus, A. H. M., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., Atiqah, A., Wan Jaafar, W. M., and Suryanegara, L. 2026. Enhancing polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposites: Key properties, applications and challenges in advanced engineering. *Defence Technology,* 55, 11-29. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dt.2025.05.020

Koçak, E. D., Ağırgan, A. Ö., and Akalın, M. 2025. Investigation of Mechanical Properties of Aloe Vera Gel (AVG)/PVA/PLLA Layered Nanobiocomposites

[Aloe Vera Jel (AVG)/PVA/PLLA Katmanlı Nanobiyokompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması]. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences,* 37(1), 53-63. https://doi.org/10.7240/jeps.1481654

Malik, K., Ahmad, F., Dawood, M. S. I. S., Islam, M. S., Ali, S., Raza, A., and Shahed, C. A. 2024. Mechanical property enhancement of graphene-kenaf-epoxy multiphase composites for automotive applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* 177, 107916. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107916

Oliver, W. C., and Pharr, G. M. 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research,* 7(6), 1564-1583. https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564

Omana, L., John, R. E., Das Krishna, D., Paul, I., Wilson, R., George, J., Francis, B., Unnikrishnan, N. V., George, K. C., Joseph, R. M., Paul, I., and Chandran, A. 2025. Eco-conscious electromagnetic interference shielding: Mechanically robust, flexible, and recyclable PVA/Graphene composite films for next-generation applications. *Next Materials,* 9, 101077. https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.101077

Sharma, B. 2020. Viscoelastic investigation of graphene oxide grafted PVA biohybrid using ostwald modeling for packaging applications. *Polymer Testing,* 91, 106791. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106791

Sobhiga, G., Maria, H. J., Mozetič, M., and Thomas, S. 2024. A review on green materials: Exploring the potential of poly(vinyl alcohol) (PVA) and nanocellulose composites. *International Journal of Biological Macromolecules,* 283, 137176. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137176

Şimşek, B., İç, Y. T. and Şimşek, E. H. 2013. A TOPSIS-based Taguchi optimization to determine optimal mixture proportions of the high strength self-compacting concrete. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,* 125, 18-32. https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2013.03.012

Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., and Beppu, M. M. 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal,* 47(3), 254-263. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011

Yamamoto, M., Tanaka, M., and Furukimi, O. 2021. Hardness-Deformation Energy Relationship in Metals and Alloys: A Comparative Evaluation Based on Nanoindentation Testing and Thermodynamic Consideration. *Materials (Basel),* 14(23). https://doi.org/10.3390/ma14237217

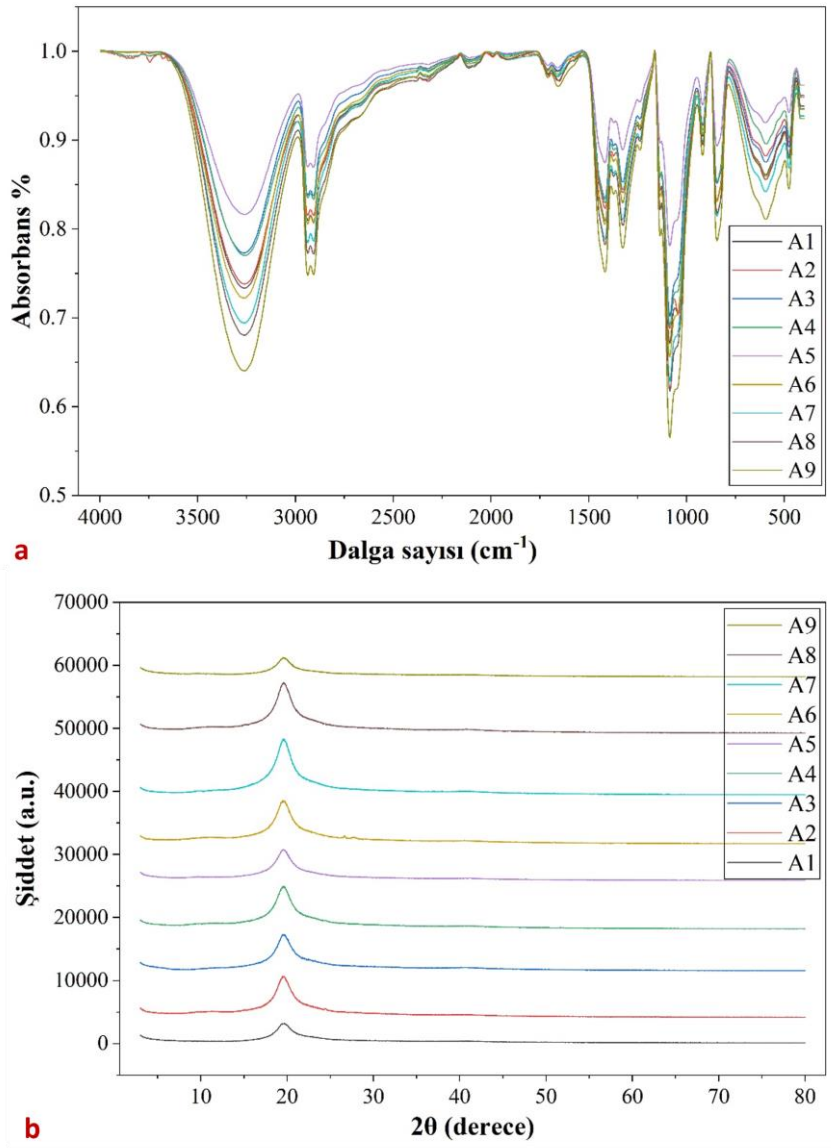
Zhu, Y., Wang, H., Zhu, J., Chang, L., and Ye, L. 2015. Nanoindentation and thermal study of polyvinylalcohol/graphene oxide nanocomposite film through organic/inorganic assembly. *Applied Surface Science,* 349, 27-34. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.204

EKLER

Çizelge Ek1.1. Deneylere ait karışım detayları

Numuneler	PVA miktarı (g)	Aloe vera miktarı (g)	Grafen oksit miktarı (g)	Grafen nano plakaların miktarı (g)
A1	1	0,01	0	0
A2	1	0,02	0,012	0,012
A3	1	0,03	0,024	0,024
A4	1,2	0,012	0,012	0,024
A5	1,2	0,024	0,024	0
A6	1,2	0,036	0	0,012
A7	1,4	0,014	0,024	0,012
A8	1,4	0,028	0	0,024
A9	1,4	0,042	0,012	0

Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

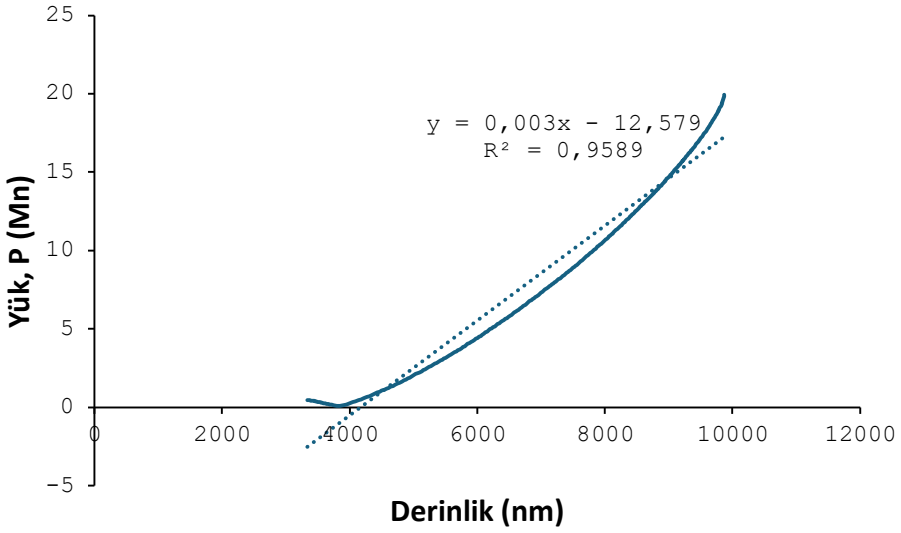


Şekil Ek2.1. Kompozit filmlere ait a) FTIR spektrumları, b) XRD grafiği

FTIR spektrumlarında (Şekil Ek2.1.(a)) 3270 cm^{-1}'de görülen geniş pikler PVA ve aloe veranın yapısında bulunan hidroksil gruplarına ait O-H gerilme titreşimlerine aittir. 2930 cm^{-1}'de görülen pik PVA'nın karakteristik C-H gerilmesine aittir. 1330 ve 1090 cm^{-1}'de görülen pikler grafen oksitin yapısındaki C-OH ve C-O gruplarına ait karakteristik pikleri göstermektedir (Erol vd. 2026).

XRD analizine göre (Şekil Ek2.1.(b)) tüm kompozit filmlerde PVA'ya ait olan 2θ=19° ve 40°'de kırınım tepeleri olduğu görülmüştür (Omana vd. 2025). 19° civarındaki yoğunluklu kırınım tepesi PVA'nın yarı kristalin yapısının göstergesidir. Grafen oksit ve grafen nano plakalar içeren numunelerde buna ek olarak 9° ile 12° arasında kırınım tepesi ortaya çıkmıştır. Bu da yapı içerisinde grafen oksitin varlığını doğrulamıştır (Erol vd. 2026). Grafen nano plakaların karakteristik kırınım piki olan yaklaşık 2θ=26° civarındaki pik grafen nano plakaların yapıda iyi dağılması, miktarının düşük kalması veya PVA pikinin altında kalmış olması sebebiyle bazı numunelerde görülmemiştir. Aloe vera amorf yapıda olduğu için karakteristik bir kırınım piki sergilememiştir. Fakat PVA'nın 19° civarındaki pikinde genişlemeye neden olarak yapıyı etkilediği görülmüştür.

Doğrusal Meta Model Örneği



Şekil Ek3.1. A1 kompozit filmine ait doğrusal meta model örneği

$$y = 0{,}003x - 12{,}579$$

$$P = 0\ için \quad x = h_f = 4193\ nm$$

Kompozit Filmler için TOPSIS Yönteminin Uygulanması Örneği

1. Karar matrisinin (A) oluşturulması

	S/N oranları	
	R	$W_t/W_{t,1}$
Ağırlık	0,5	0,5
A1	35,15 (a_{11})	0,00 (a_{12})
A2	33,55 (a_{21})	-9,97 (a_{22})
A3	34,96 (a_{31})	-4,20 (a_{32})
A4	33,26 (a_{41})	-5,45 (a_{42})
A5	34,26 (a_{51})	-2,10 (a_{52})
A6	34,48 (a_{61})	-6,05 (a_{62})
A7	34,00 (a_{71})	-18,61 (a_{72})
A8	33,18 (a_{81})	-9,47 (a_{82})
A9	35,04 (a_{91})	-12,64 (a_{92})

2. Normalize karar matrisinin (R) oluşturulması

- $r_{11} = \frac{35,15}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{35,15}{102,65} = 0,342$
- $r_{21} = \frac{33,55}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{33,55}{102,65} = 0,327$
- $r_{31} = \frac{34,96}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{34,96}{102,65} = 0,341$
- $r_{41} = \frac{33,26}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{33,26}{102,65} = 0,324$
- $r_{51} = \frac{34,26}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{34,26}{102,65} = 0,334$
- $r_{61} = \frac{34,48}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{34,48}{102,65} = 0,336$
- $r_{71} = \frac{34,00}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{34,00}{102,65} = 0,331$
- $r_{81} = \frac{33,18}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{33,18}{102,65} = 0,323$
- $r_{91} = \frac{35,04}{\sqrt{35,15^2+33,55^2+34,96^2+33,26^2+34,26^2+34,48^2+34,00^2+33,18^2+35,04^2}} = \frac{35,04}{102,65} = 0,341$

- $r_{12} = \frac{0,00}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{0,00}{27,99} = 0$
- $r_{22} = \frac{-9,97}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{-9,97}{27,99} = -0,356$
- $r_{32} = \frac{-4,20}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{-4,20}{27,99} = -0,150$
- $r_{42} = \frac{-5,45}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{-5,45}{27,99} = -0,195$
- $r_{52} = \frac{-2,10}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{-2,10}{27,99} = -0,075$
- $r_{62} = \frac{-6,05}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{-6,05}{27,99} = -0,216$
- $r_{72} = \frac{-18,61}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{-18,61}{27,99} = -0,665$
- $r_{82} = \frac{-9,47}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{-9,47}{27,99} = -0,338$
- $r_{92} = \frac{-12,64}{\sqrt{(0,00)^2+(-9,97)^2+(-4,20)^2+(-5,45)^2+(-2,10)^2+(-6,05)^2+(-18,61)^2+(-9,47)^2+(-12,64)^2}} = \frac{-12,64}{27,99} = -0,452$

3. Ağırlıklandırılmış normalize karar matrisinin (V) oluşturulması

$V_{11} = 0,342 \times 0,5 = 0,171$
$V_{21} = 0,327 \times 0,5 = 0,163$
$V_{31} = 0,341 \times 0,5 = 0,170$
$V_{41} = 0,324 \times 0,5 = 0,162$
$V_{51} = 0,334 \times 0,5 = 0,167$
$V_{61} = 0,336 \times 0,5 = 0,168$
$V_{71} = 0,331 \times 0,5 = 0,166$
$V_{81} = 0,323 \times 0,5 = 0,162$
$V_{91} = 0,341 \times 0,5 = 0,171$

$V_{12} = 0,00 \times 0,5 = 0$
$V_{22} = -0,356 \times 0,5 = -0,178$
$V_{32} = -0,150 \times 0,5 = -0,075$
$V_{42} = -0,195 \times 0,5 = -0,097$
$V_{52} = -0,075 \times 0,5 = -0,037$
$V_{62} = -0,216 \times 0,5 = -0,108$
$V_{72} = -0,665 \times 0,5 = -0,332$
$V_{82} = -0,338 \times 0,5 = -0,169$
$V_{92} = -0,452 \times 0,5 = -0,226$

4. Pozitif ideal (A^*) ve negatif ideal (A^-) çözümlerin oluşturulması

Pozitif ideal çözüm değerleri:
$A^* = \{(0,171), (0)\}$
Negatif ideal çözüm değerleri:
$A^- = \{(0,162), (-0,332)\}$

5. İdeal ve negatif ideal noktalara olan uzaklık değerlerinin oluşturulması

$$S_1^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}171-0{,}171)^2+(0-0)^2} = 0$$
$$S_2^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}163-0{,}171)^2+(-0{,}178-0)^2} = 0{,}178$$
$$S_3^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}170-0{,}171)^2+(-0{,}075-0)^2} = 0{,}075$$
$$S_4^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}162-0{,}171)^2+(-0{,}097-0)^2} = 0{,}098$$
$$S_5^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}167-0{,}171)^2+(-0{,}037-0)^2} = 0{,}038$$
$$S_6^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}168-0{,}171)^2+(-0{,}108-0)^2} = 0{,}108$$
$$S_7^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}166-0{,}171)^2+(-0{,}332-0)^2} = 0{,}332$$
$$S_8^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}162-0{,}171)^2+(-0{,}169-0)^2} = 0{,}169$$
$$S_9^* = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}171-0{,}171)^2+(-0{,}226-0)^2} = 0{,}226$$

$$S_1^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}171-0{,}162)^2+(0-(-0{,}332))^2} = 0{,}333$$
$$S_2^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}163-0{,}162)^2+(-0{,}178-(-0{,}332))^2} = 0{,}154$$
$$S_3^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}170-0{,}162)^2+(-0{,}075-(-0{,}332))^2} = 0{,}075$$
$$S_4^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}162-0{,}162)^2+(-0{,}097-(-0{,}332))^2} = 0{,}235$$
$$S_5^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}167-0{,}162)^2+(-0{,}037-(-0{,}332))^2} = 0{,}295$$
$$S_6^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}168-0{,}162)^2+(-0{,}108-(-0{,}332))^2} = 0{,}224$$
$$S_7^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}166-0{,}162)^2+(-0{,}332-(-0{,}332))^2} = 0{,}004$$
$$S_8^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}162-0{,}162)^2+(-0{,}169-(-0{,}333))^2} = 0{,}163$$
$$S_9^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{n}(0{,}171-0{,}162)^2+(-0{,}226-(-0{,}332))^2} = 0{,}107$$

6. İdeal Çözüme Göreli Yakınlığın Hesaplanması

$$C_1^* = \frac{0{,}333}{0+0{,}333} = \mathbf{1}$$
$$C_2^* = \frac{0{,}154}{0{,}178+0{,}154} = 0{,}464$$
$$C_3^* = \frac{0{,}257}{0{,}075+0{,}257} = \mathbf{0{,}774}$$
$$C_4^* = \frac{0{,}235}{0{,}098+0{,}235} = 0{,}706$$
$$C_5^* = \frac{0{,}295}{0{,}038+0{,}295} = \mathbf{0{,}887}$$
$$C_6^* = \frac{0{,}224}{0{,}108+0{,}224} = 0{,}675$$
$$C_7^* = \frac{0{,}004}{0{,}332+0{,}004} = 0{,}012$$
$$C_8^* = \frac{0{,}163}{0{,}169+0{,}163} = 0{,}491$$
$$C_9^* = \frac{0{,}107}{0{,}226+0{,}107} = 0{,}321$$

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1875826
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 978-990

Sambucus nigra ve *Olea europaea* Ekstreleri Yüklü Elektro-eğirme Yöntemiyle Üretilmiş PLA/Jelatin Mikrofiber Matların Fizikokimyasal Karakterizasyonu

Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 29.01.2026
Kabul/Accepted: 07.05.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Physicochemical Characterization of Electrospun PLA/Gelatin Microfiber Mats Loaded with *Sambucus nigra* and *Olea europaea* Extracts

Emre Fatih EDİZ*, Veysel Murat BOSTANCI, Emrah KAVAK

Necmettin Erbakan Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Konya, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, *Sambucus nigra* ve *Olea europaea* ekstreleri ile yüklenmiş PLA/jelatin esaslı elektro-eğirilmiş mikrofiber matların üretimi ve kapsamlı fizikokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın temel amacı, bitkisel ekstre içeren polimerik mikrofiber sistemlerin yapısal bütünlüğünü, yüzey özelliklerini ve fonksiyonel davranışlarını ortaya koyarak bu yapıların özellikle yara örtüsü materyallerinde önem taşıyan fizikokimyasal özellikler açısından değerlendirilmesidir. Üretilen mikrofiber yapılar SEM analizi ile morfolojik olarak incelenmiş, FT-IR spektroskopisi ile kimyasal yapı ve ekstrelerin polimer matrise entegrasyonu değerlendirilmiştir. Mekanik özellikler çekme testleri ile belirlenirken, yüzey ıslanabilirliği temas açısı ölçümleriyle, su absorplama kapasitesi gravimetrik yöntemle ve su buharı geçirgenliği analizi fonksiyonel performans göstergesi olarak incelenmiştir. SEM analizleri, tüm gruplarda boncuksuz ve sürekli lif morfolojisinin korunduğunu ve ortalama lif çapının 1240 nm'den 1026 nm'ye düştüğünü göstermiştir. Ekstre ilavesiyle temas açısı 102,67°'den 118,40°'ye yükselirken, 120. dakikadaki su absorplama kapasitesi %415'ten %215–250 aralığına gerilemiştir. Su buharı geçirgenliği 900–990 g/m²·gün aralığında kalmış; mekanik değerlendirmede karamürver ekstresi içeren grup, 1,47 N/mm² çekme dayanımı ve 10,37 MPa Young modülü ile ekstreli gruplar içinde daha dengeli performans sergilemiştir. TGA/DSC sonuçları ise ekstre ilavesine rağmen genel termal bütünlüğün korunduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen bulgular, geliştirilen ekstre yüklü mikrofiber sistemlerin yara örtüsü uygulamaları açısından potansiyel aday materyaller olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Elektro-eğirme; Karakterizasyon; Olea europaea; PLA/Jelatin; Sambucus nigra.*

Abstract

In this study, PLA/gelatin-based electrospun microfiber mats loaded with *Sambucus nigra* and *Olea europaea* extracts were produced and characterized in detail. The main aim of the study was to evaluate the structural integrity, surface properties, and functional behavior of polymeric microfiber systems containing plant extracts. These properties are important for wound dressing materials. The produced microfiber structures were examined morphologically by SEM analysis. The chemical structure and the integration of the extracts into the polymer matrix were evaluated by FT-IR spectroscopy. Mechanical properties were determined by tensile tests. Surface wettability was evaluated by contact angle measurements. Water absorption capacity was analyzed by a gravimetric method, and water vapor transmission was examined as a functional performance parameter. SEM analyses showed that bead-free and continuous fiber morphology was preserved in all groups. The average fiber diameter decreased from 1240 nm to 1026 nm. With extract addition, the contact angle increased from 102.67° to 118.40°. The water absorption capacity at 120 min decreased from 415% to the range of 215–250%. The water vapor transmission rate remained in the range of 900–990 g/m²·day. In the mechanical evaluation, the group containing *Sambucus nigra* extract showed a more balanced performance among the extract-loaded groups, with a tensile strength of 1.47 N/mm² and a Young's modulus of 10.37 MPa. TGA/DSC results showed that the general thermal integrity was maintained despite extract addition. Overall, the findings show that the developed extract-loaded microfiber systems can be considered as potential candidate materials for wound dressing applications.

Keywords: *Characterization; Electrospinning; Olea europaea; PLA/Gelatin; Sambucus nigra.*

1. Giriş

Doğal kaynaklardan elde edilen bitkisel ekstreler, sahip oldukları zengin biyoaktif bileşen içeriği nedeniyle son yıllarda biyomedikal malzeme geliştirme çalışmalarında giderek artan bir ilgi görmektedir. Fenolik bileşikler, flavonoidler, terpenoidler ve organik asitler gibi çok sayıda ikincil metabolit içeren bu ekstreler; antioksidan, antibakteriyel, antiinflamatuar ve hücre yenilenmesini destekleyici özellikleri sayesinde yara iyileşmesi, doku mühendisliği, ilaç taşıma sistemleri ve rejeneratif tıp gibi alanlarda umut vadeden adaylar olarak değerlendirilmektedir (Agarwal vd., 2021; Sabarudin vd.,

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emre Fatih EDİZ e-posta/e-mail: emrefatihediz@gmail.com

2025). Sentetik biyolojik ajanlara kıyasla daha düşük toksisite göstermeleri, biyolojik olarak parçalanabilir olmaları ve geniş biyolojik aktivite spektrumuna sahip olmaları, bitkisel kökenli bileşenleri fonksiyonel biyomalzemelerin tasarımında cazip hale getirmektedir (Hashemi vd., 2024; Zhou vd., 2024). Bununla birlikte, bu tür biyolojik etkilerin etkin ve sürdürülebilir biçimde kullanılabilmesi, biyoaktif bileşenlerin uygun taşıyıcı sistemler içerisine entegre edilmesi ve yapı içerisindeki davranışlarının anlaşılması ile mümkündür. Bu kapsamda öne çıkan bitkilerden biri *Sambucus nigra* (karamürver) olup, özellikle meyve ve yapraklarından elde edilen ekstrelerin yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu bilinmektedir. Karamürver, antosiyaninler, fenolik asitler ve flavonoidler bakımından zengin içeriği sayesinde serbest radikal süpürücü aktivite göstermekte, oksidatif stres kaynaklı hücresel hasarı azaltabilmektedir (Haş vd., 2023).

Literatürde, *Sambucus nigra* ekstrelerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, fibroblast proliferasyonunu desteklediği ve inflamatuar yanıtı baskılayabildiği rapor edilmiştir (D. Liu vd., 2022; Studzińska-Sroka vd., 2024). Bu bulgular, karamürver ekstrelerinin biyomedikal uygulamalara yönelik geliştirilen malzeme sistemlerinde fonksiyonel katkı maddesi olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Benzer şekilde, *Olea europaea* (zeytin) bitkisinin yapraklarından elde edilen ekstreler de yüksek biyolojik aktiviteye sahiptir. Zeytin yaprağı ekstreleri, oleuropein başta olmak üzere hidroksitirozol, tirosol ve çeşitli flavonoidler içermekte olup güçlü antioksidan ve antimikrobiyal etki göstermektedir (Pereira vd., 2007). Yapılan çalışmalar, zeytin yaprağı ekstrelerinin Gram-pozitif ve Gram-negatif birçok bakteri türüne karşı inhibitör etki gösterebildiğini ve hücre proliferasyonunu olumlu yönde etkileyebildiğini ortaya koymuştur (Borjan vd., 2020; Korukluoglu vd., 2010). Ayrıca bu ekstrelerin inflamasyonu baskılayıcı özelliklere sahip olduğu ve doku rejenerasyon süreçlerini destekleyebileceği bildirilmektedir (Qabaha vd., 2017). Ancak söz konusu biyolojik etkilerin malzeme sistemleri içerisinde nasıl korunabildiği ve yapı özelliklerini nasıl etkilediği konusu, çoğu zaman ikincil planda kalmaktadır. *Sambucus nigra* ve *Olea europaea* ekstrelerinin seçimi, yüksek fenolik içerikleri, güçlü antioksidan kapasiteleri ve yara iyileşmesi ile ilişkilendirilen antimikrobiyal ve antiinflamatuar etkileri nedeniyle yapılmıştır (Melguizo-Rodríguez vd., 2022; Safta vd., 2025). Bu iki bitkisel ekstrenin sahip olduğu biyolojik aktiviteler göz önüne alındığında, kontrollü şekilde bir taşıyıcı sistem içerisine entegre edilmeleri, etkinliklerinin korunması ve hedeflenen biyomedikal uygulamalarda sürdürülebilir bir etki elde edilmesi açısından kritik önem taşımaktadır. Bu noktada mikrofiber tabanlı sistemler, bitkisel kökenli biyoaktif bileşenlerin taşınması ve kontrollü salımı için ideal bir platform sunmaktadır.

Elektro-eğirme (electrospinning) yöntemi ile üretilen mikrofiber yapılar, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, ayarlanabilir gözeneklilik, ECM (hücre dışı matriks) benzeri morfoloji ve yüksek yükleme kapasitesi gibi avantajları sayesinde biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir (Sell vd., 2007). Bu yapılar, hücre adezyonunu ve proliferasyonunu destekleyebilmekte, aynı zamanda ilaç veya biyoaktif bileşenlerin kontrollü şekilde salınmasına olanak sağlamaktadır (Gaydhane vd., 2023). Özellikle yara örtüsü uygulamalarında mikrofiber matlar, yaranın nem dengesini koruyabilme, dış etkenlere karşı bariyer oluşturma ve hücresel yenilenmeyi teşvik etme gibi çok yönlü fonksiyonlar sunmaktadır (Ediz vd., 2024). Mikrofiber sistemlerin fonksiyonelliği büyük ölçüde kullanılan polimer matrisine bağlıdır. Bu bağlamda, biyouyumlu ve biyobozunur polimerlerin seçimi kritik bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Polilaktik asit (PLA), iyi mekanik özelliklere sahip, FDA onaylı ve biyobozunur bir polimer olup doku mühendisliği ve ilaç taşıma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Santoro vd., 2016). Ancak PLA'nın hidrofobik yapısı ve sınırlı hücre etkileşimi, tek başına kullanıldığında biyolojik uygulamalar açısından bazı dezavantajlar oluşturabilmektedir. Bu dezavantajları gidermek amacıyla PLA, sıklıkla doğal polimerlerle kombine edilmektedir. Bu doğal polimerlerden biri olan jelatin, kollajenin hidroliziyle elde edilen, biyouyumlu, biyobozunur ve hücre adezyonunu destekleyen fonksiyonel gruplar içeren bir biyopolimerdir (Imani vd., 2021). Jelatinin hidrofilik yapısı ve hücre bağlanmasını kolaylaştıran özellikleri, PLA'nın mekanik dayanımı ile birleştirildiğinde hem mekanik olarak stabil hem de biyolojik olarak aktif bir kompozit sistem elde edilmesini mümkün kılmaktadır (Bogdanova vd., 2023). Bu nedenle PLA/jelatin bazlı mikrofiber sistemler, yara örtüsü ve doku mühendisliği uygulamalarında sıkça tercih edilen bir platform haline gelmiştir. Literatürde bitkisel ekstre yüklü mikrofiber sistemlere yönelik çeşitli çalışmalar bulunsa da, büyük bir kısmı tek tip polimer matrisine veya farklı bitki türlerine odaklanmaktadır. Özellikle *Sambucus nigra* ve *Olea europaea* ekstrelerinin birlikte veya ayrı ayrı kullanıldığı PLA/jelatin esaslı elektro-eğirilmiş mikrofiber sistemlerinin fizikokimyasal özelliklerinin kapsamlı şekilde incelendiği çalışmalar oldukça sınırlıdır (Ehrmann, 2021). Mevcut çalışmalar genellikle biyolojik aktiviteye odaklanmakta, fiber morfolojisi, kimyasal yapı, yüzey ıslanabilirliği, mekanik

dayanım ve termal stabilite gibi temel materyal özelliklerini bütüncül olarak ele almamaktadır. Bu bağlamda literatürde önemli bir boşluk bulunmaktadır: Bu tür bitkisel ekstreleri içeren PLA/jelatin mikrofiberlerin fizikokimyasal karakterizasyonuna dair sistematik ve karşılaştırmalı çalışmaların sınırlı olması, bu alanda yeni araştırmalara olan ihtiyacı açıkça ortaya koymaktadır. Literatürde *Sambucus nigra* ve *Olea europaea* ekstreleri ayrı ayrı farklı polimer sistemlerinde çalışılmıştır. Ancak bu iki ekstrenin PLA/jelatin kompozit elektro-eğirilmiş mikrofiber sistemlerinde birlikte ve karşılaştırmalı olarak fizikokimyasal özellikler açısından sistematik biçimde incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın temel amacı, literatürde antioksidan, antimikrobiyal ve hücre yenilenmesini destekleyici özellikleri sayesinde yara iyileşme süreçlerine olumlu katkı sağladığı bilinen zengin biyoaktif içeriğe sahip *Sambucus nigra* ve *Olea europaea* ekstrelerinin, elektro-eğirme yöntemiyle üretilen PLA/jelatin polimer matrisine entegre edilebilirliğini araştırmak ve yara örtüsü uygulamalarına yönelik yeni bir kompozit biyomalzeme platformu geliştirmektir. Biyolojik uygulamalar öncesinde malzemenin fiziksel olarak optimize edilmesi kritik bir gerekliliktir. Bu doğrultuda, kompleks yapıdaki bitkisel ekstrelerin yapıya katılmasıyla elde edilen mikron fiber matların morfolojik, kimyasal, mekanik ve termal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin sistematik olarak incelenmesi hedeflenmiştir. Böylece, hedeflenen biyomedikal uygulamalar için büyük önem taşıyan yapısal bütünlük, sıvı absorbsiyonu ve yüzey ıslanabilirliği gibi fizikokimyasal parametreler kapsamlı bir şekilde ortaya konmuştur.

2. Materyal ve Metot

Sığır jelatini (250–300 Bloom, Halavet Gıda), polilaktik asit (PLA, Sigma-Aldrich), heksafloroizopropanol (HFIP, Glentham Life Sciences), etanol (EtOH, %99, ISOLAB), fosfat tampon çözeltisi (PBS, pH: 7,4, Sigma-Aldrich, Life Science), zeytin yaprağı ekstresi (Zade Vital) ve karamürver ekstresi (Zade Vital) firmalarından temin edilmiştir.

2.1 Elektro-eğirme

Bu çalışmada, PLA/jelatin içeren fiberler Fiber 0, PLA/jelatin/zeytin yaprağı ekstresi içeren fiberler Fiber 1, PLA/jelatin/karamürver ekstresi içeren fiberler Fiber 2 ve PLA/jelatin/zeytin yaprağı ekstresi/karamürver ekstresi içeren fiberler ise Fiber 3 olarak adlandırıldı (Çizelge 1). Tüm formülasyonlarda polimer matrisi PLA/jelatin = 80:20 (w/w) oranında sabit tutuldu ve HFIP içerisinde çözüldü. Toplam polimer konsantrasyonu %12 (w/v) olarak ayarlandı. Ekstrakt miktarları toplam polimer ağırlığına göre hesaplandı ve ekstrakt içeren tüm gruplarda toplam ekstrakt oranı %3 (w/w) olacak şekilde ayarlandı. Buna göre Fiber 1, toplam polimere göre %3 (w/w) zeytin yaprağı ekstresi içermektedir. Fiber 2, toplam polimere göre %3 (w/w) karamürver ekstresi içermektedir. Fiber 3 ise toplam polimere göre %1,5 (w/w) zeytin yaprağı ekstresi ve %1,5 (w/w) karamürver ekstresi içerecek şekilde hazırlandı. Ekstrakt konsantrasyonları, literatürde bitkisel ekstrakt içeren elektro-eğirilmiş nanofiber sistemlerde yaygın olarak kullanılan %1–5 aralığı dikkate alınarak seçilmiş olup, %1–3 aralığının lif morfolojisi ve stabilite açısından uygun olduğu bildirilmektedir (Q. Liu vd., 2024; Stoyanova, Nachev, vd., 2023; Uddin vd., 2024).

Elektro eğirme işlemi (Eraktek), 0,75 mL/saat besleme hızı, 25–27 kV uygulanan voltaj ve iğne ucu (22 G) ile toplayıcı arasındaki 15 cm mesafe parametrelerinde, 1000 rpm dönüş hızı aralığında, oda sıcaklığında (~25 °C) ve %50 bağıl nem koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Sentezlenen PLA/jelatin esaslı mikrofiber formülasyonlarının bileşimi.

Fiber	PLA / Jelatin (w/w)	Zeytin Yaprağı Ekstresi (w/w)	Karamürver Ekstresi (w/w)	Toplam Ekstrakt (%)
Fiber 0	80/20	-	-	0
Fiber 1	80/20	3,0	-	3
Fiber 2	80/20	-	3,0	3
Fiber 3	80/20	1,5	1,5	3

2.2 Morfolojik analiz

Elektro-eğirilmiş mikrofiberlerin yüzey yapısı, iridyumla 4 nm boyutunda ince kaplama (Leica, EM, ACE600) yapıldıktan sonra 5 kV'de çalışan FE-SEM (ZEISS, Gemini, SEM 500) cihazı ile incelendi (Karasakal vd., 2025). Her numuneden seçilen 100 fiberin çapı ImageJ programı ile ölçülerek ortalama değer belirlendi (Bayram vd., 2022).

2.3 Kimyasal yapı analizi

Fiber matların FT-IR spektrumları, bir FT-IR spektrometresi (FT-IR Thermo Scientific – Nicolet iS20) kullanılarak 400–4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Analizler, PLA/jelatin esaslı fiber yapısının karakteristik fonksiyonel gruplarını doğrulamak ve zeytin yaprağı ile karamürver ekstrelerinin yapıya başarılı şekilde dahil edildiğini göstermek amacıyla gerçekleştirilmiştir (Atasağun, 2025).

2.4 Yüzey ıslanabilirliği

Fiber matların yüzey ıslanabilirlik özelliklerini belirlemek amacıyla temas açısı ölçümleri ASTM D7334-08 standardına göre (Biolin Scientific Attension – Theta Lite) gerçekleştirilmiştir (Alam vd., 2020). Bu amaçla, her bir fiber tipinden 2 cm × 2 cm boyutlarında numuneler

hazırlanarak temas açısı ölçüm cihazına yerleştirilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, numune yüzeyine yaklaşık 5 µL ultra saf su damlatılarak damla bırakma (sessile drop) yöntemiyle yapıldı. Her bir fiber grubu için ölçümler birden fazla noktadan alınmış ve elde edilen değerlerin ortalaması hesaplanarak raporlandı (Akın vd., 2023; Ediz vd., 2024).

2.5 Mekanik özellikler

Fiber matların mekanik performansını ortaya koymak amacıyla çekme testleri, ASTM D638-14 standardı esas alınarak (Shimadzu AGS-X evrensel test cihazı) gerçekleştirilmiştir. Numuneler 10 mm × 50 mm boyutlarında hazırlanmış ve 10 mm/dak çekme hızında oda sıcaklığında test edilmiştir. Her bir fiber grubu için ölçümler üç tekrar halinde yapıldı. Elde edilen yük-uzama verilerinden gerilim-gerinim eğrileri oluşturuldu, maksimum gerilim değeri çekme dayanımı olarak tanımlandı, kopma anındaki gerinim değeri yüzde uzama olarak hesaplandı. Elastik modül ise eğrilerin başlangıçtaki doğrusal bölgesinin eğiminden belirlendi. Bu parametreler kullanılarak, farklı ekstre içeriğine sahip fiber matların mekanik davranışları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir (Ediz vd., 2024).

2.6 Termal analiz

Termal analizler, fiberlerin sıcaklığa bağlı kütle değişimlerini ve ısıl geçiş davranışlarını belirlemek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TGA, numunelerin termal kararlılığını ve bozunma sıcaklıklarını belirlemek için, DSC ise fiberlerin erime ve olası faz geçiş sıcaklıklarını ortaya koymak amacıyla uygulandı. TGA ölçümleri, fiberlerin 25–600 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızıyla ve 20 mL/dk akış hızında azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile numunelerin termal kararlılığı, bozunma başlangıç sıcaklıkları ve sıcaklığa bağlı kütle kaybı profilleri belirlenmiştir.

2.7 Su absorplama kapasitesi

Fiber matların sıvı ortamda gösterdiği su absorplama kapasitesi davranışını belirlemek amacıyla şişme testi gerçekleştirilmiştir. ASTM D570–98 standardına göre her bir fiber tipinden eşit ağırlıkta numuneler hazırlanmış ve başlangıç ağırlıkları kuru halde (W_0) kaydedilmiştir (Rizal vd., 2021). Numuneler daha sonra pH 7.4'e ayarlanan PBS çözeltisi içerisine tamamen daldırılarak 37 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. 120 dakika sonunda numuneler PBS ortamından çıkarılmış, yüzeylerindeki fazla sıvı filtre kâğıdı yardımıyla nazikçe uzaklaştırıldı ve ıslak ağırlıkları (W_1) ölçülmüştür. Her bir numune grubu için ölçümler üç tekrar halinde yapılmıştır. Fiber matların şişme oranı Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır (Azari vd., 2025) :

$$\text{Şişme oranı } (\%) = \left[\frac{W1-W0}{W0}\right] * 100 \quad (1)$$

Burada; W_0 kuru haldeki başlangıç ağırlığını, W_1 ise PBS içinde bekletildikten sonraki ıslak ağırlığı ifade etmektedir.

2.8 Su buharı geçirgenliği

Fiber matların su buharı geçirgenliği, malzemenin nefes alabilirlik özelliğini değerlendirmek amacıyla ASTM E96 standardına göre belirlenmiştir (Mustapha vd., 2020). Bu test için fiber matlar, ağzı açık ve belirli miktarda saf su içeren deney kaplarının üzerine sızdırmaz şekilde yerleştirilmiştir. Kaplar, 37 °C'de etüvde 24 saat muhafaza edildi. 24 saatin sonunda kapların ağırlık kayıpları ölçüldü ve bu ağırlık değişimi, fiber matlardan geçen su buharı miktarı olarak kabul edilmiştir. Jelatin gibi hidrofilik bileşenler içeren elektro-eğirilmiş lifli yapılar nemli ortama maruz kaldıklarında deneyin başlangıç aşamasında sınırlı miktarda su absorbe edebilir. Ancak bu absorpsiyon genellikle kısa sürede dengeye ulaşır ve sonraki ölçüm sürecinde gözlenen kütle değişimi esas olarak lifli yapı üzerinden gerçekleşen su buharı geçişini yansıtır. Bu nedenle bu çalışmada elde edilen değerler, literatürde benzer elektro-eğirilmiş yara örtüsü materyallerinin nem yönetimi performansını değerlendiren çalışmalarda yaygın olarak rapor edildiği şekilde görünür su buharı geçirgenlik (SBG) değerleri olarak değerlendirilmiştir. Ölçümler her bir fiber grubu için üç tekrar halinde yapılmıştır.

Su buharı geçirgenlik değeri Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır (Le & Su, 2025):

$$Su\ buharı\ geçirgenliği\ (SBG) = \frac{\Delta m}{(A*t)} \quad (2)$$

Burada; Δm kaybedilen su miktarı (g), A şişe ağzının alanı (m^2) ve t zamanı (gün) ifade etmektedir.

2.9 İstatistiksel analiz

Elde edilen verilerin istatistiksel analizi Microsoft Office 365 Excel yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gruplar arasındaki farkların anlamlılığı tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiş ve $p<0,05$ değeri istatistiksel anlamlılık kriteri olarak kabul edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Morfoloji

FESEM görüntüleri, tüm fiber gruplarında pürüzsüz ve sürekli lif yapısının elde edildiğini, herhangi bir boncuklanma oluşmadığını göstermektedir (Şekil 1).

Örneklerin ortalama lif çapları ve standart sapma değerleri Çizelge 2'de sunulmuştur.

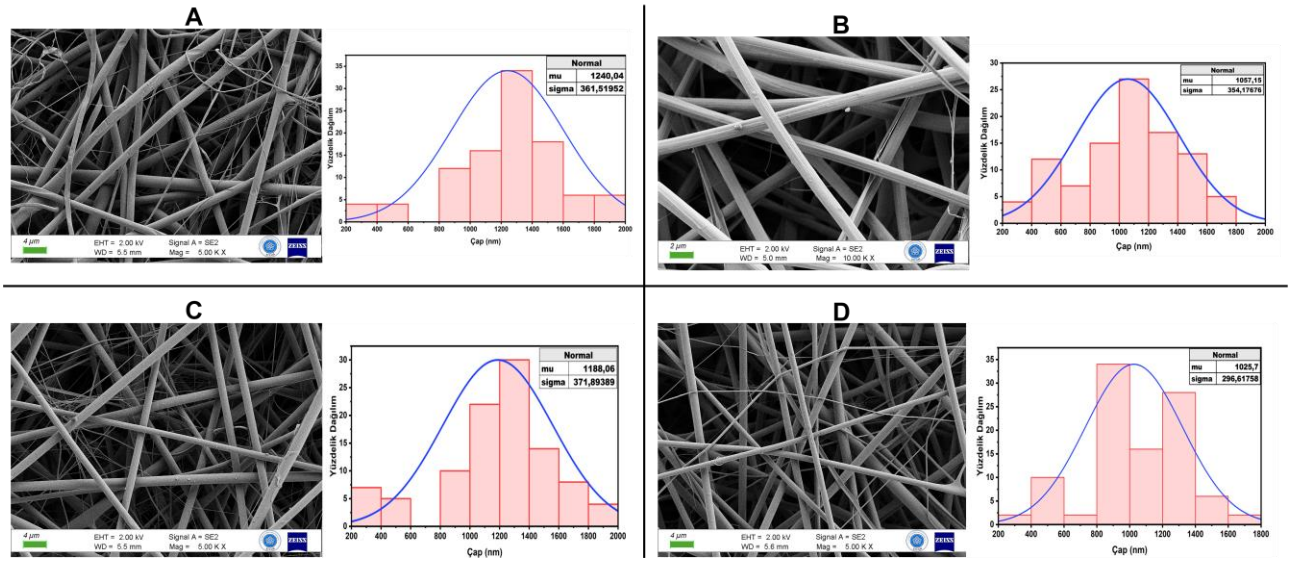
Çizelge 2. Üretilen Mikrofiber Örneklerinin Ortalama Çap ve Standart Sapma Değerleri.

Fiber	Ortalama Çap (nm)	Standart Sapma (nm)
Fiber0	1240,04	± 361,52
Fiber1	1057,15	± 371,89
Fiber2	1188,06	± 354,17
Fiber3	1025,70	± 296,62

Veriler ortalama ± standart sapma olarak sunulmuştur (n = 100).

Fiber 0 numunesinde liflerin rastgele bir dağılım sergilediği ve 1240,04 nm ortalama çap ile en kalın lif yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Zeytin yaprağı ekstresi içeren Fiber 1 numunesinde lif morfolojisi korunmuş, ancak ortalama çap Fiber 0'a kıyasla yaklaşık %4,19 oranında bir azalma göstererek 1188,06 nm seviyesine gerilemiştir. Karamürver ekstresi içeren Fiber 2 numunesinde ise ortalama lif çapı 1057,15 nm'ye düşerek daha belirgin bir incelme sergilemiştir. Her iki ekstraktın birlikte kullanıldığı Fiber 3 numunesinde, fiber çap dağılımının 1025,70 nm ile en düşük ortalama değere ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca, Fiber 3 grubunda standart sapma değerinin 296,62 nm'ye gerilemesi, bu formülasyonun daha homojen ve dar bir çap dağılımı sağladığını kanıtlamaktadır. Fiber çapı değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$).

Ekstrakt ilavesiyle gözlenen bu sayısal azalma, çözelti iletkenliğinin artması veya viskozite değişimlerinin elektro-eğirme sırasındaki jet gerilmesini artırmasıyla ilişkilendirilmiştir. Elde edilen bu morfolojik değişim ve lif çapı dağılımındaki genişleme, literatürdeki benzer biyoaktif ekstrakt yüklü sistemlerle uyumlu olup ekstrakt ilavesiyle birlikte polimer çözeltisinin viskozite, yüzey gerilimi ve elektriksel iletkenlik gibi reolojik parametrelerinde meydana gelen değişimlere atfedilmektedir (Javaid vd., 2022; Mwiiri & Daniels, 2020; Pinheiro Bruni vd., 2020; Saadat vd., 2021; Solaberrieta vd., 2020).

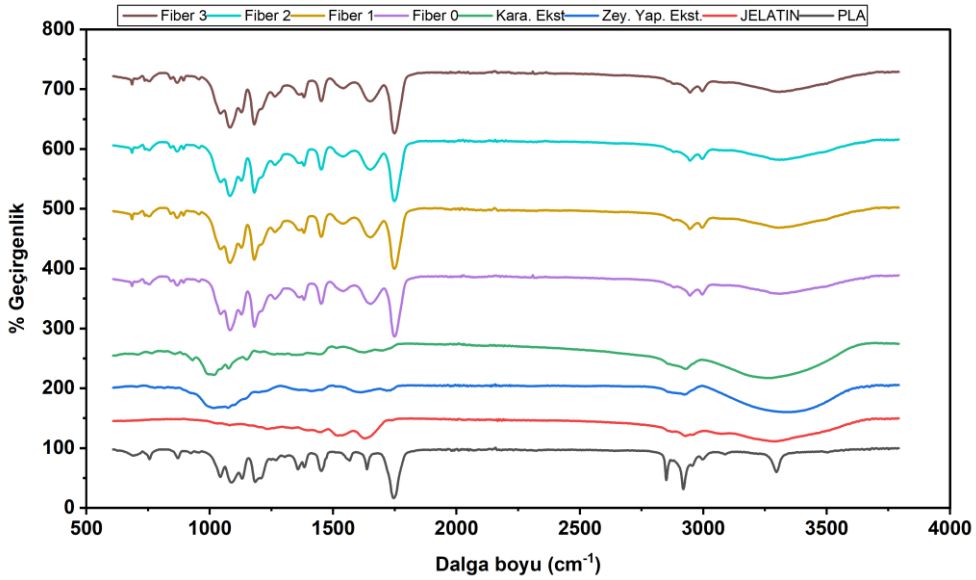


Şekil 1. PLA/jelatin esaslı mikrofiber matların FESEM görüntüleri: (a) Fiber 0, (b) Fiber 1, (c) Fiber 2 ve (d) Fiber 3.

3.2. Kimyasal yapı

Üretilen mikrofiber matların FT-IR spektrumları Şekil 2'de sunulmuştur. Saf PLA spektrumunda yaklaşık 1755 cm^{-1} civarında gözlenen belirgin bant, ester gruplarına ait C=O gerilme titreşimlerini, 1180–1080 cm^{-1} aralığındaki bantlar ise C–O–C gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Jelatine ait karakteristik bantlar ise 3300–3400 cm^{-1} aralığında O–H/N–H gerilme titreşimleri, 1630–1650 cm^{-1} aralığında Amide I ve 1530–1550 cm^{-1} aralığında Amide II bantları olarak izlenmektedir (Şekil 2). Fiber 0 numunesinde, hem PLA'ya hem de jelatine ait karakteristik bantların birlikte gözlenmesi, PLA/jelatin esaslı kompozit yapının başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. Bu durum, iki polimerin kimyasal yapılarının korunarak aynı fiber matrisi içerisinde bir arada bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bitkisel ekstrakt içeren Fiber 1, Fiber 2 ve Fiber 3 numunelerinde, özellikle 3300–3400 cm^{-1} aralığındaki O–H gerilme bantlarının şiddetinde gözlenen artış, zeytin yaprağı ve karamürver ekstrelerinde bulunan fenolik bileşiklerin varlığı ile uyumlu bir bulgu olarak değerlendirilmektedir (Kesente vd., 2017; Moldovan vd., 2016). Bu artış, ekstrelerin mikrofiber yapıya dâhil edildiğine işaret etmektedir. Ekstrakt içeren gruplarda 1600–1650 cm^{-1} bölgesindeki bantların şiddetinde meydana gelen değişimler, jelatine ait Amide I bandı ile bitkisel ekstrelerin aromatik yapılarından kaynaklanabilecek titreşimlerin üst üste binmesiyle ilişkilendirilebilir. Ancak tüm gruplarda yeni bir pik oluşumunun gözlenmemesi, ekstrelerin polimer matrisi ile kovalent bağ oluşturmadan,

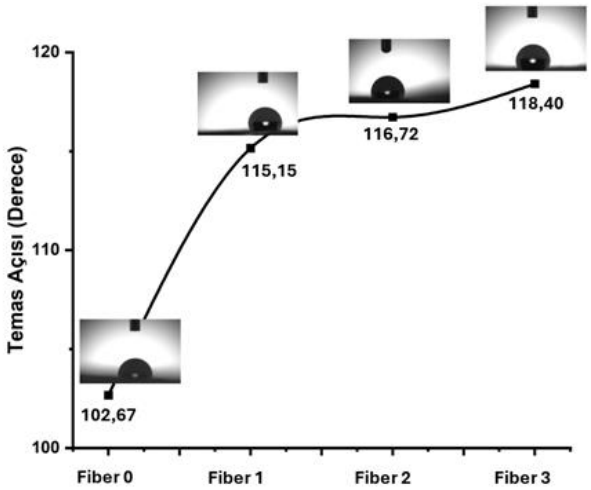
ağırlıklı olarak hidrojen bağları ve benzeri fiziksel etkileşimler yoluyla matrise dâhil olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, bitkisel ekstrelerin PLA/jelatin mikrofiber matrisine kimyasal yapıyı bozmadan, fiziksel etkileşimler aracılığıyla başarıyla immobilize edildiğini ve polimer matrisi içerisinde stabil bir şekilde tutulabildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 2. Saf PLA, jelatin, zeytin yaprağı ekstresi, karamürver ekstresi ve bunları içeren PLA/jelatin tabanlı mikrofiber matlarının (Fiber 0, Fiber 1, Fiber 2 ve Fiber 3) FT-IR spektrumları.

3.3. Yüzey ıslanabilirliği

Fiber matların yüzey ıslanabilirlik özellikleri temas açısı ölçümleri ile değerlendirilmiş olup sonuçlar Şekil 3'te sunulmuştur. Fiber 0 numunesinin temas açısı değeri 102,67° olarak belirlendi. Literatüre benzer şekilde hazırlanan PLA/jelatin mikrofiberlerin yüzey özelliklerinin hidrofobik karakterde olduğu bildirilmiştir (Ghasemi-Mobarakeh vd., 2008; Mukta vd., 2024). Temas açısında elde edilen bu değer, jelatin içeriğine rağmen PLA'nın hidrofobik karakterinin yüzey davranışında baskın olduğunu göstermektedir (Chen vd., 2021). Zeytin yaprağı ekstresi içeren Fiber 1 ve karamürver ekstresi içeren Fiber 2 numunelerinde temas açısı değerleri sırasıyla 115,15° ve 116,72° olarak ölçülmüştür. Ekstrakt ilavesiyle temas açısında gözlenen bu artış, bitkisel ekstrelerde bulunan aromatik ve fenolik yapılı bileşenlerin fiber yüzeyinin yüzey enerjisini modifiye etmesi ile ilişkilendirilebilir. Her iki ekstrenin birlikte kullanıldığı Fiber 3 numunesinde temas açısı değeri 118,40° olarak belirlenmiş olup tüm gruplar arasında en yüksek değere ulaşılmıştır. Temas açısı değerleri açısından numuneler arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Bu durum, çift ekstrakt ilavesinin yüzey özellikleri üzerindeki etkisinin tek ekstraktlı sistemlere kıyasla daha belirgin olduğunu göstermektedir (Huang vd., 2024). Genel olarak, bitkisel ekstre ilavesinin PLA/jelatin mikrofiberlerin yüzey özelliklerini anlamlı biçimde değiştirdiği ve temas açısında artışa neden olarak fiberlerin daha hidrofobik bir karakter kazandığını ortaya koymaktadır (Ghasemi-Mobarakeh vd., 2008). Bununla birlikte, bu çalışmada yüzey kimyasına yönelik doğrudan bir analiz yapılmamış olup, yüzey fonksiyonel gruplarının biyolojik etkileşimler üzerindeki rolü ileri çalışmalar kapsamında değerlendirilmelidir.



Şekil 3. Fiber 0, Fiber 1, Fiber 2 ve Fiber 3 numunelerine ait temas açısı görüntüleri ve ortalama temas açısı değerleri.

3.4. Su absorplama kapasitesi

Fiber matların su absorplama kapasitesi Şekil 4A'da verilmiştir. Tüm gruplarda özellikle ilk 20 dakika içinde hızlı bir sıvı absorplama gerçekleşmiş olup, sonrasında daha kontrollü bir dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Fiber 0 numunesi, 120. dakikanın sonunda yaklaşık %415 oranına

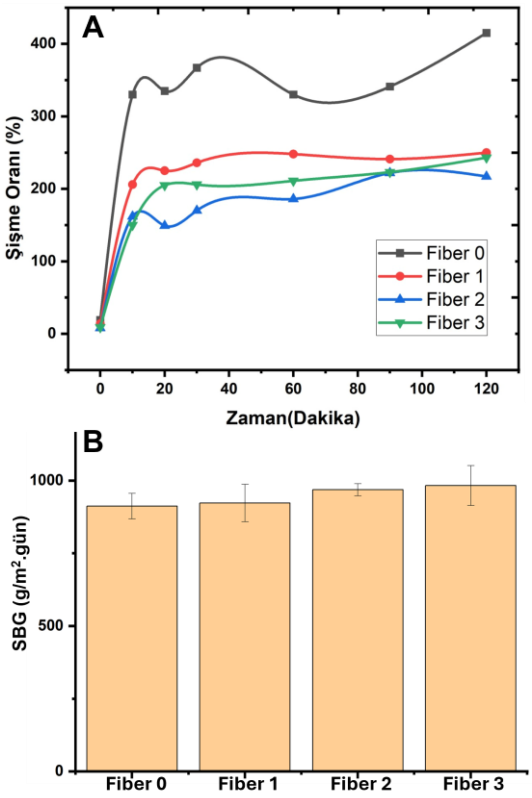
ulaşarak gruplar arasında en yüksek sıvı absorbsiyonunu göstermiştir. Fiber 1 numunesinde su absorplama kapasitesi yüzdesi Fiber 0'a kıyasla daha düşük ve oldukça kontrollü bir seyir izlemiş olup, maksimum değer yaklaşık %250 civarında ölçülmüştür. Benzer şekilde, Fiber 3 numunesinde de su absorplama kapasitesi oranı yaklaşık %240 seviyesine ulaştığı ve dengeli bir sıvı alımı sergilediği görülmüştür. Fiber 2 numunesi ise yaklaşık %215-220 seviyelerinde kalarak en düşük su absorplama kapasitesi davranışını göstermiştir. Bu durum, yapıya eklenen ajanların fiber yapısının hidrofilikliğini bir miktar azalttığını veya polimer ağ yapısını daha sıkı hale getirerek aşırı sıvı alımını sınırlandırdığını göstermektedir (Odili vd., 2022; Wang vd., 2026). Su absorpsiyon kapasitesi değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Genel olarak sonuçlar, fiber matların yara örtüsü uygulamaları için gerekli olan eksüda emilimini sağlayacak yeterli sıvı absorbsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Wang vd., 2026). Bu durum, geliştirilen fiber matların sulu biyolojik ortamlarda yapısal kararlılığını başarıyla koruyabildiğini ortaya koymaktadır.

3.5. Su buharı geçirgenliği

Fiber matların su buharı geçirgenliği (SBG) değerleri Şekil 4B'de sunulmuştur. Fiber 0 numunesinin SBG değeri yaklaşık 900 g/m²·gün olarak belirlenmiş olup, PLA/jelatin esaslı mikrofiber matların yeterli nefes alabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Zeytin yaprağı ekstresi içeren Fiber 1 ve karamürver ekstresi içeren Fiber 2 numunelerinde SBG değerleri sırasıyla yaklaşık 920 g/m²·gün ve 970 g/m²·gün olarak ölçülmüştür. Ekstrakt ilavesi ile birlikte SBG değerlerinde kademeli bir artış gözlenmiş olup, bu durum fiber matların poroz yapısında ve su buharı geçişine uygunluğunda artış meydana geldiğini göstermektedir. Her iki ekstrenin birlikte kullanıldığı Fiber 3 numunesinde SBG değeri yaklaşık 990 g/m²·gün olarak bulunmuş ve tüm gruplar arasında en yüksek değer elde edilmiştir. Bu sonuç, çift ekstrakt içeren fiber yapısının daha açık ve difüzyona elverişli bir mikro yapı sunduğunu göstermektedir (Song vd., 2014). Genel olarak tüm fiber gruplarının SBG değerlerinin, yara örtüsü uygulamaları için literatürde önerilen aralıkta yer aldığı görülmektedir. Bu durum, geliştirilen mikrofiber matların yaranın nem dengesinin korunmasına ve uygun bir iyileşme ortamının sağlanmasına katkı sunabilecek fiziksel özelliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

3.6. Mekanik özellikler

Çekme testleri, fiber matların mekanik dayanımını ve uygulama sırasında maruz kalabilecekleri gerilmelere karşı gösterdikleri davranışı değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Gerilim–gerinim eğrileri incelendiğinde, tüm fiber gruplarında tipik bir elastik–plastik davranışın gözlendiği belirlenmiştir (Şekil 5). Çizelge 3'te sunulan sonuçlara göre, saf PLA/jelatin yapısını temsil eden Fiber 0 numunesi, çekme dayanımı, kopma uzaması ve Young modülü bakımından tüm gruplar arasında en yüksek değerlere sahip olup referans yapı olarak değerlendirilmiştir. Bu durum, PLA ve jelatinin birlikte oluşturduğu polimer matrisinin mekanik bütünlüğünün korunduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Fiber 0, Fiber 1, Fiber 2 ve Fiber 3 numunelerinin A) PBS ortamında zamana bağlı su absorplama kapasitesi davranışları, B) su buharı geçirgenlik (SBG) değerleri.

Çizelge 3. PLA/jelatin esaslı mikrofiber matların mekanik özellikleri.

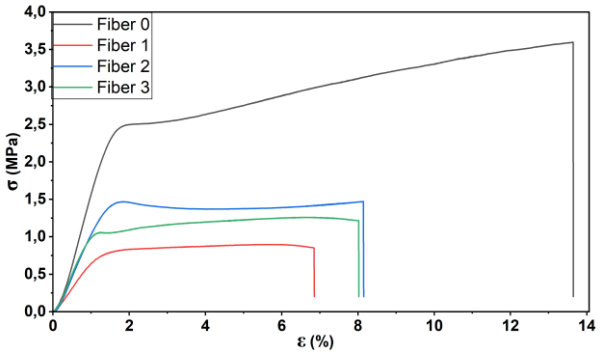
Fiber	Maksimum Kuvvet (N)	Çekme Dayanımı (σ) (N/mm²)	Uzama (ε) (%)	Young Modülü (MPa)
Fiber0	2,21 ± 0,18	3,60 ± 0,25	13,64 ± 1,12	13,91 ± 1,04
Fiber1	0,65 ± 0,09	0,90 ± 0,11	6,85 ± 0,73	6,89 ± 0,62
Fiber2	1,57 ± 0,14	1,47 ± 0,16	8,17 ± 0,85	10,37 ± 0,91
Fiber3	0,57 ± 0,07	1,26 ± 0,13	8,02 ± 0,78	8,16 ± 0,70

Veriler ortalama ± standart sapma olarak sunulmuştur (n = 3).

Zeytin yaprağı ekstresi içeren Fiber 1 numunesinde, çekme dayanımı ve Young modülü değerlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Mekanik özellikler açısından numuneler arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Bitkisel ekstreler genellikle fenolik bileşikler, flavonoidler ve organik asitler gibi düşük molekül ağırlıklı bileşenler içerir. Bu tür bileşenlerin polimer matrisi içerisinde plastikleştirici benzeri bir etki oluşturarak polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri zayıflatabildiği ve bunun sonucunda mekanik dayanım ile rijitlikte azalma meydana gelebileceği literatürde bildirilmiştir. Özellikle polifenollerin elektro-eğirilmiş polimer fiberlere ilavesinin çekme dayanımını azaltabildiği ve kopma uzamasını artırabildiği rapor edilmiştir (Günal-Köroğlu vd., 2025).

Benzer şekilde, bitki ekstraktı içeren PLA esaslı elektro-eğirilmiş fiber sistemlerinde ekstraktın polimer matrisi ile etkileşiminin fiberlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirebildiği gösterilmiştir. Örneğin PLA içerisine Portulaca oleracea bitki ekstraktı eklenerek hazırlanan elektrospun fiberlerde ekstraktın fiber morfolojisi ve mekanik özellikler üzerinde belirgin etkiler oluşturduğu rapor edilmiştir (Stoyanova, Spasova, vd., 2023).

Bununla birlikte, literatür incelendiğinde elektro-eğirilmiş PLA/jelatin fiber sistemlerinde zeytin yaprağı (*Olea europaea*) ekstresi veya karamürver (*Sambucus nigra*) ekstresi kullanımının mekanik özellikler üzerindeki etkilerini doğrudan inceleyen çalışmaların oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle elde edilen sonuçların literatürdeki benzer bitki ekstraktı içeren elektro-eğirilmiş sistemler üzerinden yorumlanması gerekli olmuştur.



Şekil 5. Fiber 0, Fiber 1, Fiber 2 ve Fiber 3 numunelerine ait tipik gerilim–gerinim eğrileri.

Bu bağlamda zeytin yaprağı ekstresinin içerdiği fenolik ve asidik karakterli bileşenlerin PLA/jelatin matrisi içerisinde zincirler arası etkileşimleri zayıflatmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca ekstraktların fiber yapısı içerisinde homojen dağılmaması durumunda gerilme aktarımının sınırlanabileceği ve bunun da mekanik dayanımda azalmaya neden olabileceği belirtilmektedir.

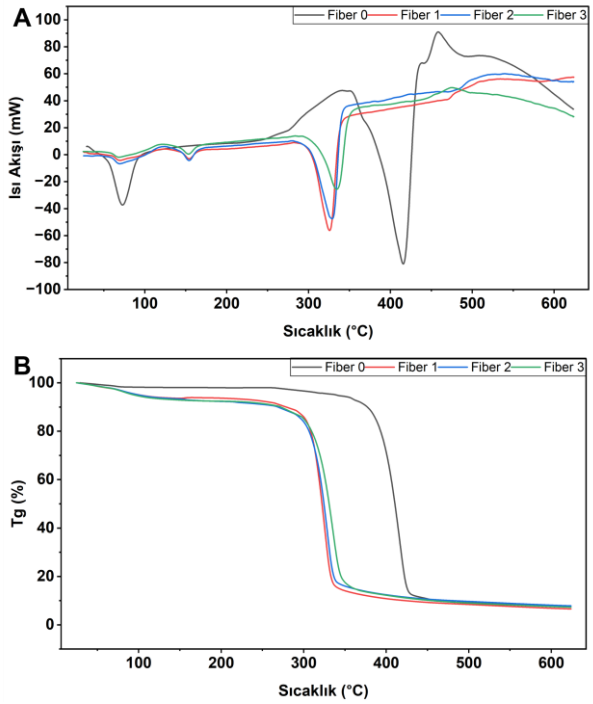
Karamürver ekstresi içeren Fiber 2 numunesinde ise Fiber 1'e kıyasla daha yüksek çekme dayanımı ve Young modülü değerleri elde edilmiştir. Bu durum karamürver ekstresinde bulunan fenolik ve flavonoid bileşiklerin jelatin matrisi ile hidrojen bağı etkileşimleri oluşturabilmesi ve polimer fazları arasında daha uyumlu bir arayüzey etkileşimi sağlayabilmesi ile ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde polifenol içeren doğal ekstraktların PLA esaslı elektro-eğirilmiş fiberlerde matrise belirli oranlarda eklenmesinin fiberlerin yüzey özelliklerini ve mekanik davranışını değiştirebildiği rapor edilmiştir (Zadeh vd., 2019). Her iki ekstrenin birlikte kullanıldığı Fiber 3 numunesinde mekanik özelliklerin, tek başına zeytin yaprağı ekstresi içeren Fiber 1'e kıyasla iyileştiği ancak karamürver ekstresi içeren Fiber 2 seviyesine ulaşamadığı görülmüştür. Bu durum farklı kimyasal bileşime sahip ekstraktların polimer matrisi içerisindeki etkileşimlerinin birbirini kısmen dengelediğini ancak zincirler arası etkileşimlerin tamamen restore edilemediğini göstermektedir.

Genel olarak gerilim–gerinim eğrilerinin elastik bölge eğimleri ile Young modülü değerleri arasındaki uyum, bitkisel ekstre ilavesinin fiber matların rijitliğini azalttığını doğrulamaktadır. Bu sonuçlar bitki ekstraktlarının içerdiği düşük molekül ağırlıklı ve polar bileşenlerin polimer zincirleri arasına girerek zincirler arası etkileşimleri zayıflatması ve lif yapısı içerisinde gerilme aktarımını sınırlaması ile açıklanabilir.

3.7. Termal özellikler

Fiber matların termal davranışları TGA ve DSC analizleri ile değerlendirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur. TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 6B), Fiber 0 numunesinin diğer tüm gruplara kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başladığı açıkça görülmektedir. Bu durum, Fiber 0 yapısında bitkisel ekstrakt bulunmaması ve termal olarak daha kararlı olan PLA fazının matris davranışına daha baskın şekilde hakim olması ile ilişkilendirilebilir. PLA'nın jelatine kıyasla daha yüksek kristalin yapıya ve daha stabil ester bağlarına sahip olması, bozunma sıcaklığının daha ileri değerlere kaymasına neden olmakta ve böylece Fiber 0 numunesinin daha yüksek termal kararlılık göstermesini açıklamaktadır. Buna karşılık, zeytin yaprağı ve/veya karamürver ekstresi içeren Fiber 1, Fiber 2 ve Fiber 3 numunelerinde bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda başladığı gözlenmiştir. Bu durum, bitkisel ekstrelerin yapısında bulunan düşük molekül ağırlıklı ve termal olarak daha hassas bileşenlerin, polimer matrisinin bozunma sürecini hızlandırması ile açıklanabilir. Bununla birlikte, tüm gruplarda bozunma profillerinin benzer karakteristik

eğilimler göstermesi, ekstrakt ilavesinin fiber matların genel termal bütünlüğünü bozmadığını ortaya koymaktadır. DSC eğrileri değerlendirildiğinde (Şekil 6A),



Şekil 6. Fiber 0, Fiber 1, Fiber 2 ve Fiber 3 numunelerine ait (A) DSC ve (B) TGA eğrileri.

Fiber 0 numunesinin DSC eğrisinde yaklaşık 90 °C civarında gözlenen endotermik pik, jelatin fazına bağlı fiziksel olarak bağlı suyun uzaklaşması ve jelatin zincirlerinin kısmi heliks–coil dönüşümü ile ilişkilendirilebilir. Jelatin içeren sistemlerde bu tür endotermik olayların genellikle 70–120 °C aralığında gözlendiği literatürde rapor edilmiştir (Ciarfaglia vd., 2021; García-Valderrama vd., 2022; Yan vd., 2010). Buna karşılık, bitkisel ekstrakt içeren Fiber 1–3 numunelerinde fenolik bileşiklerin jelatin zincirleri ile kurduğu hidrojen bağı ve diğer ikincil etkileşimler jelatin ağ yapısını modifiye ederek bu termal geçişin zayıflamasına veya DSC eğrisinde ayırt edilemez hale gelmesine neden olmuş olabilir (Dhandayuthapani vd., 2010; Fallah vd., 2016). Fiber 0 numunesinde PLA/jelatin matrisine ait ısıl geçişlerin daha belirgin ve keskin olduğu görülmektedir. Bu durum, daha düzenli ve stabil bir polimer yapısına işaret etmektedir. Ekstrakt içeren Fiber 1, Fiber 2 ve Fiber 3 numunelerinde ise aynı ısıl geçişlerin korunduğu, ancak pik şiddetlerinde ve konumlarında kısmi değişimlerin meydana geldiği gözlenmiştir. Bu değişimler, bitkisel ekstrelerin polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri kısmen modifiye ederek zincir hareketliliğini artırdığını ve matrisin termal cevabını etkilediğini göstermektedir. Özellikle Fiber 3 numunesinin DSC profilinin diğer ekstrakt içeren gruplarla uyumlu olması, çift ekstraktlı sistemin termal açıdan dengeli bir yapı sunduğunu ortaya koymaktadır. Genel olarak hem TGA hem de DSC sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, Fiber 0 numunesinin tüm gruplar arasında en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu, bitkisel ekstre ilavesiyle bozunma sıcaklıklarında bir miktar düşüş gözlenmesine rağmen fiber matların temel termal bütünlüğünün korunduğu anlaşılmaktadır. Bu bulgular, geliştirilen tüm fiber gruplarının biyomedikal uygulamalar için yeterli termal stabiliteye sahip olduğunu açıkça göstermektedir (Mukta vd., 2024).

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, *Sambucus nigra* ve *Olea europaea* ekstreleri yüklü PLA/jelatin bazlı mikrofiber matlar elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş ve yapıların temel fizikokimyasal özellikleri sistematik olarak değerlendirilmiştir. FESEM analizleri, tüm fiber gruplarında düzgün, sürekli ve boncuksuz bir morfolojinin başarıyla elde edildiğini ortaya koymuş, ekstrakt ilavesinin ise fiber çapı ve dağılımı üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu göstermiştir. Ekstrakt içeren gruplarda gözlenen fiber çapı azalması ve dağılım genişlemesi, çözelti reolojisinin ve jet stabilitesinin modifiye edilmesiyle ilişkilendirilebilir. Elde edilen bu sonuçlar, bitkisel ekstrakt içeren elektro-eğirilmiş nanofiber sistemlerde %1–3 konsantrasyon aralığının lif morfolojisi ve stabilite açısından uygun olduğunu bildiren literatür ile uyumludur (Q. Liu vd., 2024; Stoyanova, Nachev, vd., 2023; Uddin vd., 2024). FT-IR sonuçları, bitkisel ekstrelerin polimer matrisine yeni bir kimyasal bağ oluşumu olmaksızın, ağırlıklı olarak fiziksel etkileşimler yoluyla dahil edildiğine işaret etmektedir (Kesente vd., 2017). Bu durum, ekstrelerin polimer yapının kimyasal bütünlüğünü bozmadan fiber matrisi içerisinde tutulabildiğini göstermektedir. Temas açısı ölçümleri, ekstrakt ilavesi ile fiber yüzey özelliklerinin belirgin şekilde değiştiğini ve yüzeyin daha hidrofobik bir karakter kazandığını ortaya koymuştur. Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar da paralellik göstermiştir. (Chen vd., 2021). Bu değişim, bitkisel ekstrelerin yüzey enerjisi üzerinde etkili olabildiğini göstermekte olup, yüzey kimyasının daha ayrıntılı olarak ortaya konulabilmesi için ileri yüzey analizlerine ihtiyaç olduğunu düşündürmektedir. Su buharı geçirgenlik sonuçları değerlendirildiğinde, geliştirilen mikrofiber matların yüksek sıvı absorbsiyon kapasitesine ve uygun su buharı geçirgenliğine sahip olduğu görülmektedir (Song vd., 2014). Bu özellikler, fiber matların nem dengesinin korunmasının önemli olduğu uygulamalar için fiziksel açıdan potansiyel olarak uygun bir yapı sunabileceğine işaret etmektedir. Bununla birlikte, söz konusu sonuçlar yalnızca fiziksel ve fonksiyonel özellikler açısından bir değerlendirme niteliği taşımakta olup, biyolojik performansın doğrudan kanıtı

olarak yorumlanmamalıdır. Mekanik test sonuçları, bitkisel ekstre ilavesinin fiber matların mekanik özelliklerini etkilediğini ve genel olarak rijitlikte azalmaya yol açtığını göstermiştir. Buna rağmen tüm fiber gruplarının, mikrofiber matların kullanımında karşılaşılabilecek mekanik zorlanmalara karşı yapısal bütünlüğünü koruyabilecek seviyede dayanım sergilediği görülmektedir (Günal-Köroğlu vd., 2025). Mekanik dayanımın eklenen ekstreler ile değiştiği görülmüştür. Özellikle karamürver ekstresi içeren Fiber 2 numunesinde, çekme dayanımı (1,47 N/mm²) ve Young modülü (10,37 MPa) değerlerinin, zeytin yaprağı ekstresi içeren Fiber 1 numunesine göre daha yüksek olduğu; buna karşın kopma uzamasının (%8,17) tamamen kaybolmadığı belirlenmiştir. Bu sonuç, karamürver ekstresinin mekanik özellikler üzerindeki olumsuz etkiyi sınırlayarak, rijitlik ve deformasyon kabiliyeti arasında daha uygun bir denge sağladığını göstermektedir. Bu yönü ile literatürde verilen çalışmalara göre pozitif yönde değiştiği ortaya konulmuştur. TGA ve DSC analizleri, ekstrakt ilavesiyle birlikte bozunma sıcaklıklarında sınırlı düşüşler meydana gelse de, fiber matların genel termal bütünlüğünün korunduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, geliştirilen yapıların işleme ve kullanım koşulları açısından uygun bir termal stabilite aralığında değerlendirilebileceğini göstermektedir. Numuneler arasında gözlenen farkların istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiş ($p<0,05$) ve bu durum ekstrakt içeriğinin sistem özellikleri üzerinde bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Genel olarak bu çalışma, *Sambucus nigra* ve *Olea europaea* ekstreleri içeren PLA/jelatin bazlı mikrofiber matların morfolojik, kimyasal, yüzey, mekanik ve termal özelliklerini kapsamlı biçimde ortaya koyan bir karakterizasyon çalışması niteliğindedir.

Elde edilen bulgular, bu sistemlerin yara örtüsü gibi biyomedikal uygulamalara yönelik malzeme geliştirme çalışmalarında potansiyel olarak değerlendirilebilecek bir platform sunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, biyouyumluluk, sitotoksisite ve antibakteriyel etkinlik gibi biyolojik performans parametrelerinin ortaya konulması, sistemin gerçek biyomedikal kullanım potansiyelinin belirlenebilmesi için ileri çalışmalar kapsamında ele alınabilir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Araştırma, Fikir Sahibi, Deney tasarımı, Proje Yöneticisi, Deneyleme, Biçimsel analiz, Görselleştirme, Yazma –orijinal taslak

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

Yazar 3: Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma –orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

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

Verilerin Kullanılabilirliği

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

5. Kaynaklar

Agarwal, T., Tan, S.-A., Onesto, V., Law, J. X., Agrawal, G., Pal, S., Lim, W. L., Sharifi, E., Moghaddam, F. D., & Maiti, T. K. (2021). Engineered herbal scaffolds for tissue repair and regeneration: Recent trends and technologies. *Biomedical Engineering Advances*, *2*, 100015. https://doi.org/10.1016/j.bea.2021.100015

Akın, İ., Zor, E., & Bingöl, H. (2023). GO@Fe3O4 Katkılı Polimerik Kompozit Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *5*(2), 38-52. https://doi.org/10.47112/neufmbd.2023.8

Alam, A. K. M. M., Ewaldz, E., Xiang, C., Qu, W., & Bai, X. (2020). Tunable Wettability of Biodegradable Multilayer Sandwich-Structured Electrospun Nanofibrous Membranes. *Polymers*, *12*(9), 2092. https://doi.org/10.3390/polym12092092

Atasağun, N. (2025). Farklı Pirolitik Biyo-yağların Destilasyon Kalıntıları Kullanılarak Elde Edilen Biyo-asfalt Bağlayıcıların Viskoziteleri ve FTIR Analizleri. *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *7*(3), 349-360. https://doi.org/10.47112/neufmbd.2025.97

Azari, Z., Sadeghi-Avalshahr, A., Alipour, F., Kondori, B. J., Askari, V. R., Mollazadeh, S., Nazarnezhad, S., Nasiri, S. N., Kermani, F., & Ranjbar-Mohammadi, M. (2025). Advanced nanofibers integrating vitamin D3 and cerium oxide nanoparticles for enhanced diabetic wound healing: Co-electrospun silk fibroin-collagen and chitosan-PVA systems. *International Journal of Biological Macromolecules*, *310*, 143099. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.143099

Bayram, F., Özaytekin, İ., & Erci, F. (2022). Effect of ultrasound treatment on bacteriostatic activity of piezoelectric PHB-TiO2 hybrid biodegradable scaffolds prepared by electrospinning technique. *Journal of Applied Polymer Science*, *140(6),* e53437. https://doi.org/10.1002/app.53437

Bogdanova, A., Pavlova, E., Polyanskaya, A., Volkova, M., Biryukova, E., Filkov, G., Trofimenko, A., Durymanov, M., Klinov, D., & Bagrov, D. (2023). Acceleration of Electrospun PLA Degradation by Addition of Gelatin.

International Journal of Molecular Sciences, *24*(4), 3535. https://doi.org/10.3390/ijms24043535

Borjan, D., Leitgeb, M., Knez, Ž., & Hrnčič, M. K. (2020). Microbiological and Antioxidant Activity of Phenolic Compounds in Olive Leaf Extract. *Molecules*, *25*(24), 5946. https://doi.org/10.3390/molecules25245946

Chen H, Zhang H, Shen Y, Dai X, Wang X, Deng K, Long X, Liu L, Zhang X, Li Y and Xu T (2021) Instant in-situ Tissue Repair by Biodegradable PLA/Gelatin Nanofibrous Membrane Using a 3D Printed Handheld Electrospinning Device. Front. Bioeng. Biotechnol. 9:684105. https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.684105

Ciarfaglia, N., Laezza, A., Lods, L., Lonjon, A., Dandurand, J., Pepe, A., & Bochicchio, B. (2021). Thermal and dynamic mechanical behavior of poly(lactic acid) (PLA)-based electrospun scaffolds for tissue engineering. *Journal of Applied Polymer Science*, *138*(44), 51313. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.51313

Dhandayuthapani, B., Krishnan, U. M., & Sethuraman, S. (2010). Fabrication and characterization of chitosan-gelatin blend nanofibers for skin tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, *94B*(1), 264-272. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jbm.b.31651

Ediz, Emre Fatih, Güneş, Cansu, Demirel Kars, Meltem, & Avcı, Ahmet. (2024). In vitro assessment of Momordica charantia/Hypericum perforatum oils loaded PCL/Collagen fibers: Novel scaffold for tissue engineering. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, *22*, 22808000231221068. https://doi.org/10.1177/22808000231221067

Ehrmann, A. (2021). Non-Toxic Crosslinking of Electrospun Gelatin Nanofibers for Tissue Engineering and Biomedicine—A Review. *Polymers*, *13*(12), 1973. https://doi.org/10.3390/polym13121973

Fallah, Mona, Bahrami, S Hajir, & Ranjbar-Mohammadi, Marziyeh. (2016). Fabrication and characterization of PCL/gelatin/curcumin nanofibers and their antibacterial properties. *Journal of Industrial Textiles*, *46*(2), 562-577. https://doi.org/10.1177/1528083715594978

García-Valderrama, E. J., Mamidi, N., Antunes-Ricardo, M., Gutiérrez-Uribe, J. A., Del Angel-Sanchez, K., & Elías-Zúñiga, A. (2022). Engineering and Evaluation of Forcespun Gelatin Nanofibers as an Isorhamnetin Glycosides Delivery System. *Pharmaceutics*, *14*(6), 1116. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14061116

Gaydhane, M. K., Sharma, C. S., & Majumdar, S. (2023). Electrospun nanofibres in drug delivery: advances in controlled release strategies. *RSC Advances*, *13*(11), 7312-7328. https://doi.org/10.1039/D2RA06023J

Ghasemi-Mobarakeh, L., Prabhakaran, M. P., Morshed, M., Nasr-Esfahani, M.-H., & Ramakrishna, S. (2008). Electrospun poly(ε-caprolactone)/gelatin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Biomaterials*, *29*(34), 4532-4539. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.08.007

Günal-Köroğlu, D., Karabulut, G., Catalkaya, G., & Capanoglu, E. (2025). The Effect of Polyphenol-Loaded Electrospun Fibers in Food Systems. *Food and Bioprocess Technology*, *18*(6), 5094-5116. https://doi.org/10.1007/s11947-025-03780-2

Haș, I. M., Teleky, B.-E., Szabo, K., Simon, E., Ranga, F., Diaconeasa, Z. M., Purza, A. L., Vodnar, D.-C., Tit, D. M., & Nițescu, M. (2023). Bioactive Potential of Elderberry (Sambucus nigra L.): Antioxidant, Antimicrobial Activity, Bioaccessibility and Prebiotic Potential. *Molecules*, *28*(7), 3099. https://doi.org/10.3390/molecules28073099

Hashemi, S.-S., Rezaeian, R., Rafati, A., Sanati, P., Mehrabani, D., Eshaghi Malekshah, R., Moghaddam, A., & Khonakdar, H. A. (2024). A review on application of herbals and their polymer composites in wound healing. *Arabian Journal of Chemistry*, *17*(7), 105820. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105820

Huang, L., Luo, S., Tong, S., Lv, Z., & Wu, J. (2024). The development of nanocarriers for natural products. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, *16*(3), e1967. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/wnan.1967

Imani, F., Karimi-Soflou, R., Shabani, I., & Karkhaneh, A. (2021). PLA electrospun nanofibers modified with polypyrrole-grafted gelatin as bioactive electroconductive scaffold. *Polymer*, *218*, 123487. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123487

Javaid, A., Jalalah, M., Safdar, R., Khaliq, Z., Qadir, M. B., Zulfiqar, S., Ahmad, A., Satti, A. N., Ali, A., Faisal, M., Alsareii, S. A., & Harraz, F. A. (2022). Ginger Loaded Polyethylene Oxide Electrospun Nanomembrane: Rheological and Antimicrobial Attributes. *Membranes*, *12*(11), 1148. https://doi.org/10.3390/membranes12111148

Karasakal, M., Demirel, İ. S., & Ertuş, E. B. (2025). Influence of Metal Salts on Silver Nanowire Morphology in Polyol Synthesis. Necmettin Erbakan University Journal of Science and Engineering, 7(2), 322-330.

https://izlik.org/JA89BF63SB

Kesente, M., Kavetsou, E., Roussaki, M., Blidi, S., Loupassaki, S., Chanioti, S., Siamandoura, P., Stamatogianni, C., Philippou, E., Papaspyrides, C., Vouyiouka, S., & Detsi, A. (2017). Encapsulation of Olive Leaves Extracts in Biodegradable PLA Nanoparticles for Use in Cosmetic Formulation. *Bioengineering*, *4*(3), 75. https://doi.org/10.3390/bioengineering4030075

Korukluoglu, M., Sahan, Y., Yigit, A., Ozer, E. T., & Gücer, S. (2010). Antibacterial activity and chemical constitutions of olea europaea L. Leaf extracts. *Journal of Food Processing and Preservation*, *34*(3), 383-396. https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2008.00318.x

Le, Y.-C., & Su, W.-T. (2025). Aligned Electrospun PCL/PLA Nanofibers Containing Green-Synthesized CeO2 Nanoparticles for Enhanced Wound Healing. *International Journal of Molecular Sciences*, *26*(13), 6087. https://doi.org/10.3390/ijms26136087

Liu, D., He, X.-Q., Wu, D.-T., Li, H.-B., Feng, Y.-B., Zou, L., & Gan, R.-Y. (2022). Elderberry (Sambucus nigra L.): Bioactive Compounds, Health Functions, and Applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *70*(14), 4202-4220. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c00010

Liu, Q., Luo, S., Peng, J., & Chang, R. (2024). Electrospun Nanofibers from Plant Natural Products: A New Approach Toward Efficient Wound Healing. *International Journal of Nanomedicine*, *19*(0), 13973-13990. https://doi.org/10.2147/IJN.S501970

Melguizo-Rodríguez, L., González-Acedo, A., Illescas-Montes, R., García-Recio, E., Ramos-Torrecillas, J., Costela-Ruiz, V. J., & García-Martínez, O. (2022). Biological effects of the olive tree and its derivatives on the skin. *Food Funct.*, *13*(22), 11410-11424. https://doi.org/10.1039/D2FO01945K

Moldovan, B., David, L., Achim, M., Clichici, S., & Filip, G. A. (2016). A green approach to phytomediated synthesis of silver nanoparticles using Sambucus nigra L. fruits extract and their antioxidant activity. *Journal of Molecular Liquids*, *221*, 271-278. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.003

Mukta, N. A., Ahmed, S., Chowdhury, A. M. S., Khan, M. N., Hossain, Md. S., Chowdhury, G. W., & Haque, P. (2024). PLA blended gelatine-based nanofibrous mats with enhanced hydrophobicity for soft tissue regeneration. *Journal of Medical Engineering & Technology*, *48*(2), 64-76. https://doi.org/10.1080/03091902.2024.2379840

Mustapha, R., Zoughaib, A., Ghaddar, N., & Ghali, K. (2020). Modified upright cup method for testing water vapor permeability in porous membranes. *Energy*, *195*, 117057. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117057

Mwiiri, F. K., & Daniels, R. (2020). Influence of PVA Molecular Weight and Concentration on Electrospinnability of Birch Bark Extract-Loaded Nanofibrous Scaffolds Intended for Enhanced Wound Healing. *Molecules*, *25*(20), 4799. https://doi.org/10.3390/molecules25204799

Odili, C., Sekunowo, I. O., Ilomuanya, M. O., Gbenebor, O. P., & Adeosun, S. O. (2022). Strength, Water Absorption, Thermal and Antimicrobial Properties of a Biopolymer Composite Wound Dressing. *Journal of Casting & Materials Engineering*, *6*(1), 22-32. https://doi.org/10.7494/jcme.2022.6.1.22

Pereira, A. P., Ferreira, I. C. F. R., Marcelino, F., Valentão, P., Andrade, P. B., Seabra, R., Estevinho, L., Bento, A., & Pereira, J. A. (2007). Phenolic Compounds and Antimicrobial Activity of Olive (Olea europaea L. Cv. Cobrançosa) Leaves. *Molecules*, *12*(5), 1153-1162. https://doi.org/10.3390/12051153

Pinheiro Bruni, G., dos Santos Acunha, T., de Oliveira, J. P., Martins Fonseca, L., Tavares da Silva, F., Martins Guimarães, V., & da Rosa Zavareze, E. (2020). Electrospun protein fibers loaded with yerba mate extract for bioactive release in food packaging. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *100*(8), 3341-3350. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jsfa.10366

Qabaha, K., AL-Rimawi, F., Qasem, A., & Naser, S. A. (2017). Oleuropein Is Responsible for the Major Anti-Inflammatory Effects of Olive Leaf Extract. *Journal of Medicinal Food*, *21*(3), 302-305. https://doi.org/10.1089/jmf.2017.0070

Rizal, S., Saharudin, N. I., Olaiya, N. G., Khalil, H. P. S. A., Haafiz, M. K. M., Ikramullah, I., Muksin, U., Olaiya, F. G., Abdullah, C. K., & Yahya, E. B. (2021). Functional Properties and Molecular Degradation of Schizostachyum Brachycladum Bamboo Cellulose Nanofibre in PLA-Chitosan Bionanocomposites. *Molecules*, *26*(7), 2008. https://doi.org/10.3390/molecules26072008

Saadat, S., Emam-Djomeh, Z., & Askari, G. (2021). Antibacterial and Antioxidant Gelatin Nanofiber Scaffold Containing Ethanol Extract of Pomegranate Peel: Design, Characterization and In Vitro Assay. *Food and Bioprocess Technology*, *14*(5), 935-944. https://doi.org/10.1007/s11947-021-02616-z

Sabarudin, N. S., Ab Ghani, N., Ahmat, N., Harlin, E. W., Hao, L. Q., Handajani, J., Nor, F. M., Md Fadilah, N. I., Maarof, M., & Fauzi, M. B. (2025). Harnessing Plant Bioactive Compounds in Biomaterial Scaffolds for

Advanced Wound Healing: A Comprehensive Review. *Biomedicines*, *13*(10), 2414. https://doi.org/10.3390/biomedicines13102414

Safta, D. A., Vlase, A.-M., Pop, A., Cherfan, J., Carpa, R., Iurian, S., Bogdan, C., Vlase, L., & Moldovan, M.-L. (2025). Optimized Sambucus nigra L., Epilobium hirsutum L., and Lythrum salicaria L. Extracts: Biological Effects Supporting Their Potential in Wound Care. *Antioxidants*, *14*(5), 521. https://doi.org/10.3390/antiox14050521

Santoro, M., Shah, S. R., Walker, J. L., & Mikos, A. G. (2016). Poly(lactic acid) nanofibrous scaffolds for tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *107*, 206-212. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.019

Sell, S., Barnes, C., Smith, M., McClure, M., Madurantakam, P., Grant, J., McManus, M., & Bowlin, G. (2007). Extracellular matrix regenerated: tissue engineering via electrospun biomimetic nanofibers. *Polymer International*, *56*(11), 1349-1360. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.2344

Solaberrieta, I., Jiménez, A., Cacciotti, I., & Garrigós, M. C. (2020). Encapsulation of Bioactive Compounds from Aloe Vera Agrowastes in Electrospun Poly (Ethylene Oxide) Nanofibers. *Polymers*, *12*(6), 1323. https://doi.org/10.3390/polym12061323

Song, Z., Xiao, H., & Zhao, Y. (2014). Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydrate Polymers*, *111*, 442-448. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.049

Stoyanova, N., Nachev, N., & Spasova, M. (2023). Innovative Bioactive Nanofibrous Materials Combining Medicinal and Aromatic Plant Extracts and Electrospinning Method. *Membranes*, *13*(10), 840. https://doi.org/10.3390/membranes13100840

Stoyanova, N., Spasova, M., Manolova, N., Rashkov, I., Taneva, S., Momchilova, S., & Georgieva, A. (2023). Physico-Chemical, Mechanical, and Biological Properties of Polylactide/Portulaca oleracea Extract Electrospun Fibers. *Membranes*, *13*(3), 298. https://doi.org/10.3390/membranes13030298

Studzińska-Sroka, E., Paczkowska-Walendowska, M., Woźna, Z., Plech, T., Szulc, P., & Cielecka-Piontek, J. (2024). Elderberry Leaves with Antioxidant and Anti-Inflammatory Properties as a Valuable Plant Material for Wound Healing. *Pharmaceuticals*, *17*(5), 618. https://doi.org/10.3390/ph17050618

Uddin, M. N., Ali, A., Jobaer, M., Mahedi, S. I., Krishnamoorthy, A., & Bhuiyan, M. A. R. (2024). Electrospun nanofibers based on plant extract bioactive materials as functional additives: possible sources and prospective applications. *Mater. Adv.*, *5*(20), 7862-7890. https://doi.org/10.1039/D4MA00219A

Wang, Y., Yue, G., Lu, H., Liu, Z., Wang, N., Liu, F., Yin, H., & Zhao, Y. (2026). Wound dressing applications of electrospun nanofibers: mechanism, construction and recent progress. *Nanoscale*, *18*(12), 6203-6220. https://doi.org/10.1039/D5NR04448K

Yan, S., Xiaoqiang, L., Shuiping, L., Hongsheng, W., & Chuanglong, H. (2010). Fabrication and properties of PLLA-gelatin nanofibers by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, *117*(1), 542-547. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.30973

Zadeh, K. M., Luyt, A. S., Zarif, L., Augustine, R., Hasan, A., Messori, M., Hassan, M. K., & Yalcin, H. C. (2019). Electrospun polylactic acid/date palm polyphenol extract nanofibres for tissue engineering applications. *Emergent Materials*, *2*(2), 141-151. https://doi.org/10.1007/s42247-019-00042-8

Zhou, G., Xu, R., Groth, T., Wang, Y., Yuan, X., Ye, H., & Dou, X. (2024). The Combination of Bioactive Herbal Compounds with Biomaterials for Regenerative Medicine. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, *30*(6), 607-630. https://doi.org/10.1089/ten.teb.2024.0002

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1918206
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 991-1002

İzmir İçin Homojenleştirilmiş Deprem Kataloğu ve Deprem Tehlikesi Analizi, Batı Anadolu, Türkiye

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 29.03.2026
Kabul/Accepted: 19.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Homogenized Earthquake Catalog and Seismic Hazard Analysis for İzmir, Western Anatolia, Türkiye

ONUR TAN [1*], Özlem KARAGÖZ [2]

[1] *İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye*
[2] *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Çanakkale, Türkiye*

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Deprem katalogları, sismik tehlike çalışmalarının temel verisidir. Farklı büyüklük ölçekleri ve aynı deprem için farklı büyüklük hesaplamaları gibi parametrik farklılıklar nedeniyle sismik tehlike çalışmalarında tekil bir büyüklük ölçeğiyle homojenleştirilmiş katalog kullanımını gerekli kılmaktadır. Bu çalışmada, 30.10.2020 Sisam Depremi (Mw 7.0) ile büyük hasar gören İzmir'in sismik tehlike analizlerinde kullanılabilecek aletsel döneme (1900'den günümüze) ait homojenleştirilmiş bir deprem kataloğu oluşturulmuştur. Ortogonal regresyon analiziyle büyüklük ölçekleri arasında ilişkiler belirlenmiş ve eşlenik moment büyüklükleri (Mw*) hesaplanmıştır. Yaklaşık 208.000 deprem içeren katalog kullanılarak Gutenberg–Richter kümülatif frekans–büyüklük ilişkisi belirlenmiştir. Kataloğun tamlık değeri 2.4, b-değeri 1.03 ve a-değeri ise 7.34 olarak hesaplanarak çalışma alanı için güncel sismik tehlike değerlendirmesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar 50 yıl içerisinde Mw*≥6 olan bir depremin meydana gelme olasılığının %100'e yakın olduğunu göstermiştir. Bu büyüklükteki yıkıcı bir depremin tekrarlanma aralığı ortalama 20 yıl ve bu dönem içinde olma olasılığı %70 olarak hesaplanmıştır. Katalogdaki aynı büyüklükteki depremlerin 20 yıllık aralıklarla frekans dağılımı da bu olasılığın gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Geçmişte yıkıcı depremlerden etkilenen İzmir ve çevresi, bölgenin aktif tektonik yapısı nedeniyle orta ve uzun vadede olabilecek yıkıcı depremler tarafından tehdit edilecektir. Bu nedenle şehirdeki yapı stoğunun iyileştirilmesi, güncel yerbilimleri ve deprem mühendisliği çalışmalarının sonuçları dikkate alınarak yıkıcı depremlere dayanıklı (Mw≥6) yapı tasarımına önem verilmesi gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Batı Anadolu; Deprem; Gutenberg–Richter ilişkisi, Homojen deprem kataloğu; İzmir; Sismik tehlike*

Abstract

Earthquake catalogues are the fundamental data for seismic hazard studies. Parametric differences, such as different magnitude scales and multiple magnitude estimates for the same earthquake, necessitate the use of a homogenized catalogue with a single, unified magnitude scale in seismic hazard analyses. In this study, a homogenized earthquake catalogue for the instrumental period (1900-present) was constructed for İzmir, which suffered severe damage during the 30.10.2020 Samos Earthquake (Mw 7.0), for use in seismic hazard analyses. Relationships among different magnitude scales were determined using orthogonal regression analysis, and equivalent moment magnitudes (Mw*) were calculated. Using the catalogue, which contains approximately 208,000 earthquakes, the Gutenberg–Richter cumulative frequency–magnitude relationship was established. The completeness magnitude is 2.4. The b-value and a-value are 1.03 and 7.34, respectively. A seismic hazard assessment was done with these results. The results indicate that the probability of an earthquake with a magnitude of Mw*≥6 occurring within the next 50 years is close to 100%. The mean recurrence interval for such a destructive earthquake is 20 years with a probability of 70%. The frequency distribution of earthquakes of the same magnitude in the catalogue over 20-year intervals also confirms the realization of this probability. İzmir and its surroundings will remain threatened by damaging earthquakes in the medium and long-term due to the region's active tectonics. Therefore, it is essential to improve the city's existing building stock and to prioritize structural design for resisting destructive earthquakes (Mw≥6), taking into account the findings of recent earth sciences and earthquake engineering studies.

Keywords: *Earthquake; Gutenberg–Richter relation; Homogenous earthquake catalogue; İzmir; Seismic hazard; Western Anatolia*

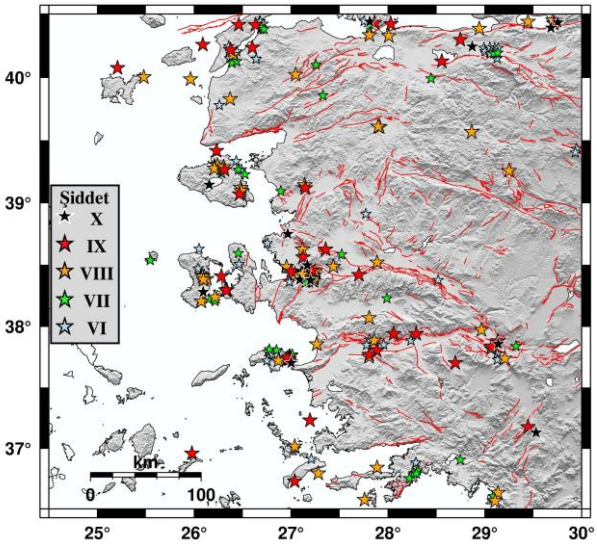
1. Giriş

Sismoloji çalışmalarında deprem kataloglarını, sismolojik gözlemlerin temel veri tabanı olarak tanımlayabiliriz. Bir katalog depremlerin başlangıç zamanı, episantır koordinatı ve odak derinliği gibi temel parametreleri içerir. Depremin büyüklüğü (magnitüt) ise açığa çıkan enerjinin bir göstergesi olması nedeniyle katalog için bir diğer önemli parametredir. Depremin büyüklüğü, farklı sismik dalga fazlarına ve hesaplama yaklaşımlarına bağlı olarak lokal, süre, cisim dalgası, yüzey dalgası, sismik moment gibi farklı ölçekler kullanılarak tanımlanır ve kataloglar bir deprem için tüm büyüklük türlerini raporlamayabilir. Bununla beraber tek deprem için farklı kurumlar birden fazla büyüklük değeri belirleyerek kataloglara dahil edebilirler. Ancak sismik tehlike çalışmaları gibi sistematik enerji hesaplamasına dayanan

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Onur Tan e-posta/e-mail: onur.tan@iuc.edu.tr

analizlerde tekil bir büyüklük ölçeğinin kullanılması kritik öneme sahiptir ve hesaplamalarda satürasyona uğramayan sismik moment büyüklüğü (Mw) tercih edilir. Tüm depremler için Mw hesaplanamadığı için istatistiksel yöntemlerle bir yaklaşım uygulanır. Depreme dayanıklı bina stoğunun yanında köprüler, güç santralları ve kritik mühendislik yapılarının tasarımında, yerel veya bölgesel tek tip büyüklük ölçeğine sahip homojenleştirilmiş bir kataloğun kullanımı zorunlu hâle gelmektedir. Özellikle 2000'li yıllardan beri sismik tehlike azaltma yaklaşımının önem kazanması, raporlanan deprem büyüklüklerinin birleştirilmesi ve analiz edilerek geliştirilmiş katalogların üretilmesine yönelik çalışmaları öne çıkarmaktadır (örn. Grünthal vd. 2009, Leptokaropoulos vd. 2013, Rovida vd. 2020, Tan 2021).

İzmir ve çevresinin içinde bulunduğu Ege Bölgesi Türkiye'nin küçük depremler (Mw ≤ 4) açıdan en aktif kesimidir. Hem kuzey – güney yönlü genişleme hem de Anadolu Levhasının batıya doğru hareketi, küçük ve orta büyüklükte depremlerle karakterize yoğun bir kıtasal deformasyona neden olurken zaman zaman büyük yıkıcı depremler (Mw ≥ 6) bölgeyi tehdit etmektedir. Bölgedeki yıkıcı tarihsel depremlerin dağılımı da bu tehdidi kanıtlamaktadır (Şekil 1). Bu depremler Batı Anadolu'nun belirgin neotektonik unsurları olan doğu-batı uzanımlı Simav, Gediz, Küçük Menderes, Büyük Menderes ve Gökova gibi grabenleri sınırlayan aktif normal faylarla ve Ege Denizi içindeki oblik ve doğrultu atımlı faylarla ilişkilidir.



Şekil 1. İzmir ve geniş çevresinde meydana gelmiş tarihsel depremler. Tan vd. (2008) ve Tepe vd. (2021)'den derlenmiştir. Aktif faylar kırmızı çizgilerle gösterilmiştir (Emre vd., 2018).

2. Materyal ve Metot

2.1 Katalog analizi

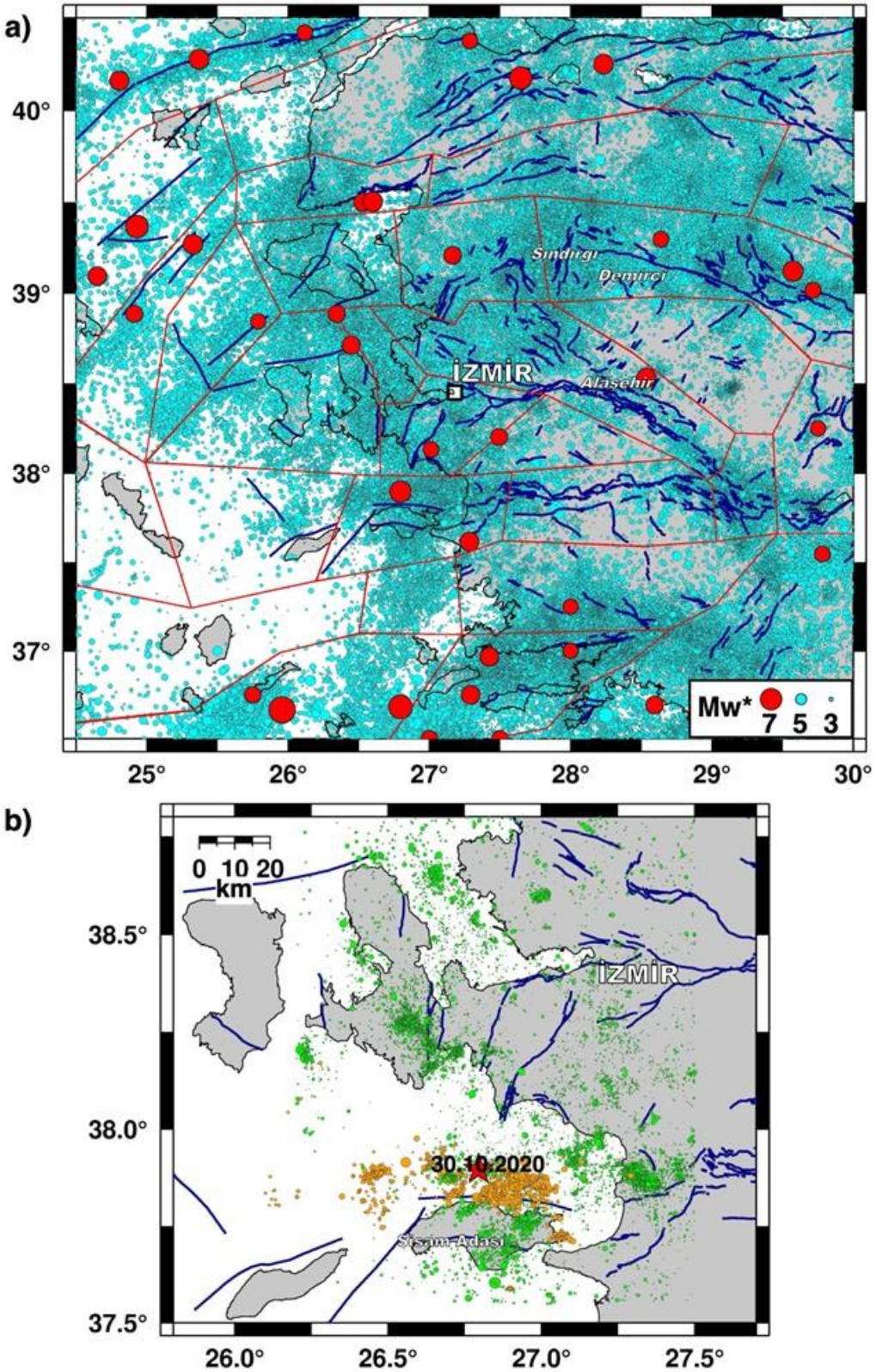
İzmir ve çevresine ait homojen deprem kataloğunun oluşturulmasında, 2020 yılında tamamen yenilenen the Bulletin of the International Seismological Centre (Storchak vd. 2017, ISC 2020) veri tabanı ve uluslararası makalelerde yayınlanmış deprem aktivitesi verileri kullanılmıştır. ISC kataloğu diğer kataloglardan farklı ve karmaşık bir yapıya sahiptir. IASPEI Sismik Formatı'nda hazırlanmış ve her deprem için farklı kurumlardan gelen farklı tipteki parametrik verilerin ve açıklamaların olduğu alt veri bloklarından oluşan özel bir yapıdadır. Veri dosyalarının satırlarında hangi parametrik verinin olduğuna ve format şekline dair bir belirteç olmadığından, bu veri yapısının analiz edilmesi basit bir bilgisayar programıyla yapılamamaktadır. Her bir veri satırı bloğunu bilgisayar tarafından anlaşılıp içindeki veri parçalarının çıkarılması yorumlayıcı (parser) adlı karmaşık alt programcıklarla yapılabilmektedir (Tan 2021).

Bu çalışmada, TURHEC (Turkish Homogenized Earthquake Catalogue) kataloğunun oluşturulması için Tan (2021) tarafından yazılan ve bu yorumlayıcıları kullanarak tüm veri tabanını analiz edebilen FORTRAN yazılımı kullanılmıştır. Yazılım belirli bir sistematik akış şemasına göre tüm dünyadaki depremleri içeren veri tabanını analiz edebilmektedir. Veri tabanı içerisinde bir depreme ait bilgilerin başladığının belirlenmesi için ilk olarak "event parser" yorumlayıcısı kullanılır.

ISC, depremler için kendisi tarafından (mümkünse) belirlenen oluş zamanı, lokasyon, derinlik ve büyüklük gibi parametre değerlerinin yanında farklı kurumların raporladığı değerleri de verir. Bu nedenle bir deprem için hangi kurumun verilerinin kullanılacağına karar verilmelidir. Yazılım, ISC tarafından bir kuruma ait oluş parametrelerini (bir alt satırda) özel olarak "PRIME" terimiyle birincil veri olarak bayraklandırılmışsa bu değerleri seçer. Bir deprem için ISC tarafından belirlenen oluş parametreleri var ise bunlar her zaman "PRIME" olarak tanımlanır. Ancak birçok lokal deprem için "PRIME" bayrağı bulunmaz. Bu durumda Tan (2021) tarafından geliştirilen yazılım depremin meydana geldiği bölgeye göre bir kurum önceliklendirmesi kullanır. Örneğin Türkiye'de meydana gelen bir deprem için önce Kandilli Rasathanesi (ISK) parametreleri aranır, eğer yoksa AFAD (DDA) tarafından verilen parametreler kullanılır. Yunanistan sınırları içindeki bir deprem için ise öncelik Atina Rasathanesi'ndedir (ATH). Deprem incelenen bölgenin içinde ise bir sonraki adımda farklı büyüklük ölçeklerinin (ML, Mw, Ms vb.) ayrı ayrı derlenmesine geçilir. Bir büyüklük tipinde birden fazla raporlanmış değer var ise bunların ortalaması ve standart sapması hesaplanır.

TURHEC veri tabanına ek olarak İzmir ve yakın çevresindeki deprem aktivitesiyle ilgili yayınlanmış yüksek

çözünürlüklü deprem verileri de İzmir ve çevresi Homojen Deprem Kataloğuna dahil edilmiştir. Karaburun-Seferihisar civarındaki deprem aktivitesi içeren Tan (2013), Sisam Adası ve Kuşadası aktivitesini içeren Tan vd. (2014) ve 2020 Sisam Depremi artçılarını içeren Karakostas vd. (2021) yayınlarındaki veriler de kataloğa eklenmiştir (Şekil 2b).



Şekil 2. a) İzmir için oluşturulan homojenleştirilmiş kataloğundaki depremlerin dağılımı (1900 – Ağustos 2025). Mw*≥6.0 depremler kırmızı daireyle gösterilmiştir. Kırmızı çizgiler Sesetyan vd. (2018) tarafından verilen ve bu çalışmada güncellenen sismik kaynak alanlarını gösterir. b) Kataloğa dahil edilmiş diğer çalışmalarda verilen depremlerin dağılımı. Yeşil: Tan (2013) ve Tan vd. (2014), Turuncu: Karakostas vd. (2021). Faylar Caputo ve Pavlides (2013) ve Emre vd. (2018)'den alınmıştır.

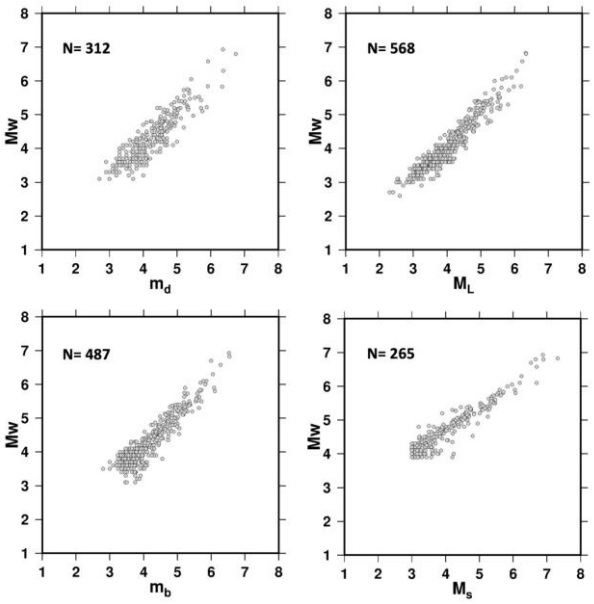
2.2 Eşlenik moment büyüklüğü (Mw) hesabı (Homojenleştirme)*

İzmir için oluşturulan katalog büyüklük anlamında homojenleştirilmiş bir katalogdur ve deprem mühendisliği çalışmalarında kullanılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Bu çalışmalarda temel girdi olarak kullanılacak eşlenik moment büyüklüğü (Mw*), regresyon analizleri sonrası belirlenen formüllerle hesaplanmıştır. Regresyon analizi öncesinde, Tan (2021)'de detayları verildiği şekilde veri tabanı sistematik bir filtreden geçirilmiştir. Güvenilir büyüklük tamlığını (Mc) belirlemek için artçı depremlerin çıkarılması gerektiğinden, ilk olarak Reasenberg'in (1985) ikinci dereceden moment yaklaşımı kullanılarak kümelerden arındırma (declustering) işlemi yapılmıştır. Elde edilen güvenilir büyüklük çiftlerinin dağılımı Şekil 3'de gösterilmiştir. Sismik moment büyüklüğü (Mw) dönüşüm eşitlikleri için genelleştirilmiş ortogonal regresyon (GOR) analizi kullanılmıştır (Castellaro vd. 2006, Das vd. 2014). GOR eğrisinin eğimi (a) ve yatay ekseni kestiği değer (b), y = ax + b formunda olacak şekilde

$$a = \frac{S_Y^2 - \eta S_X^2 + \sqrt{(S_Y^2 - \eta S_X^2) + 4\eta S_{XY}^2}}{2S_{XY}} \quad (1)$$

$$b = Y_a - aX_a \quad (2)$$

formülleriyle hesaplanır. Burada S_X^2 , S_Y^2 and S_{XY}^2 sırasıyla *X*, *Y* ve *X-Y*'nin kovaryanslarıdır. X_a ve Y_a, ortalama değerlerdir. Öklid uzaklığı η = 1 olarak alınmıştır. Elde edilen eşitliklerin belirsizlik aralığı ise bootstrap yöntemiyle belirlenmiştir. Bu yöntemde, her seferinde büyüklük çiftlerinin yarısı rastgele seçilmiş ve tekrar regresyona sokulmuştur. Toplam 1000 tekrar sonrası elde edilen a ve b katsayılarının normal dağılımı ile %95 olasılıkla belirsizlik aralığı elde edilmiştir.



Şekil 3. Regresyon analizlerinde kullanılan Mw ile diğer büyüklük tipleri arasındaki dağılım.

2.3 Katalog tamlığı ve Gutenberg-Richter ilişkisi

Bir deprem kataloğunun önemli parametrelerinden biri tamlık büyüklüğüdür (Mc). Mc, bir eşik büyüklüğü ifade eder ve çalışma alanında Mc'den daha büyük tüm depremlerin bölgedeki sismoloji ağı tarafından kaydedildiğini gösterir (Aki 1965, Utsu 1965). Daha küçük depremlerin ise ağ tarafından tüm bölge içinde gözlemlenemeyeceği anlamına gelir. İstatistik çalışmalarda Mc değerinin altındaki büyüklükler kullanılmaz. Mc, Gutenberg–Richter (1954) kümülatif frekans–büyüklük ilişkisi (GR) kullanılarak belirlenir. GR ilişkisi basit ancak güçlü bir yaklaşımdır ve log(N) = a − b·M şeklinde ifade edilir; burada N, büyüklüğü M'ye eşit veya daha büyük olan depremlerin kümülatif sayısıdır. Bu denklemdeki en önemli parametre b-değeridir (eğim). b-değeri, tektonik olarak aktif bölgelerde genellikle 1 civarındadır. GR ilişkisinin a ve b parametreleri sismik tehlike hesaplamasında kullanılan temel parametrelerdir.

GR ilişkisinin hesaplanmasında ve Mc kestiriminde maksimum eğrilik yöntemi (Wyss vd. 1999, Wiemer 2001) kullanılmıştır. Mc tamlık değerinin yıllara bağlı değişimi kataloğun zamansal değişimi ve sismoloji ağının gözlem gücünün anlaşılması için önemlidir. Bu analiz için her biri 1000 deprem içeren ve %10 örtüşmeli bir kayan zaman penceresi seçilmiştir. Her zaman penceresi için Mc değeri aynı yöntemle hesaplanmıştır. Bu parametreler, yetersiz örnekleme ve homojen olmayan alt deprem kümeleri nedeniyle b-değeri ve Mc için hatalı istatistiksel sonuçların oluşmasını önlemek açısından yeterlidir (Amorese vd. 2010, Kagan 2010). Her bir zaman penceresinde hesaplanan ortalama Mc değerinin belirsizliği 200 adet tekrardan oluşan *bootstrap* örneklemesi ile belirlenmiştir (Wiemer 2001).

2.4 Sismik tehlike tahmini

Sismolojide sismik tehlike tahmininin hesaplanması GR ilişkisine dayanır. Bir bölgeye ait homojenleştirilmiş deprem kataloğundan elde edilen a ve b-değerlerinden yararlanılarak belirli bir M büyüklüğüne eşit veya daha büyük bir depremin T süresi içinde meydana gelme olasılığı (R)

$$R(M) = 1 - e^{-n(M)\,T} \quad (3)$$

şeklinde yüzde (%) olarak ifade edilir. Burada n(M), büyüklüğü ≥ M olan bir depremin hesaplanan (kümülatif) oluş sayısıdır. Bu büyüklükteki bir depremin yıl olarak tekrarlanma periyodu (Q) ise şu şekilde hesaplanır:

$$Q = 1 / n(M) \quad (4)$$

3. Bulgular

3.1 Eşlenik moment büyüklüğü (Mw) eşitlikleri*

İzmir ve çevresi için sismik moment büyüklüğü (Mw) mevcut olan depremler kullanılarak süre (m_d), yerel (M_L), cisim (m_b) ve yüzey dalgası (M_s) büyüklüklerinden Mw* hesaplaması için elde edilen GOR analizleri Şekil 4'de eşitlikler ise Çizelge 1'de verilmiştir.

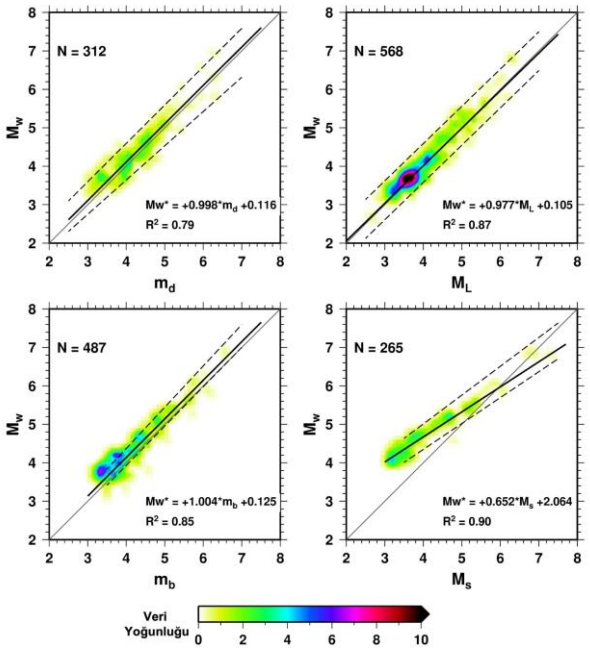
Süre büyüklüğü (m_d) ve moment büyüklüğü mevcut olan toplam 312 depremin belirli bir doğru üzerinde yoğunlaşmasının diğer ilişkilere göre daha az olduğu görülmektedir (Şekil 4). Bu nedenle elde edilen R^2 ilişki katsayısı da görece daha küçüktür (0.79). Buna karşın özellikle lokal depremler için M_L büyüklüğü rapor edildiğinden 3.0 ile 4.0 arasında yoğunlaşma mevcuttur. Şekil 4'de görüldüğü gibi M_L = 6'dan sonra, M_L artışı ile Mw artışının doğrusallığı bozulmaktadır. Bunun temel nedeni M_L büyüklüğünün bu sınır değerden sonra satürasyona ulaşmasıdır. Cisim dalgası (m_b) büyüklüklerinde ise her ne kadar 3-4 arasında bir yoğunlaşma gözükse de bu aralıkta saçılma da fazladır. Bu nedenle GOR analizinde $m_b \geq 4$ olan verilerin ilişkisi hesabında baskınlığı görülmektedir. Verilen bu üç ilişkide eğrilerin eğimi ~1 civarındayken Ms – Mw ilişkisinde eğim 0.65 gibi daha düşük bir değer almaktadır. Şekil 3'de baskın yüzey dalgası üretmeyecek küçük depremler (3.0 – 4.0) için de Ms değerinin rapor edildiği ve bunların hesaplamaları etkilediği anlaşılmaktadır. Benzer görece düşük regresyon eğim (a) değeri tüm Türkiye ve çevresi için yapılan hesaplamada da görülmektedir (Tan 2021). Tüm Mw ilişkilerinin hesaplanmasındaki temel eksikliğin aletsel dönemdeki 6'dan büyük deprem sayısının az olması söylenebilir.

3.2 İzmir Homojen Deprem Kataloğu

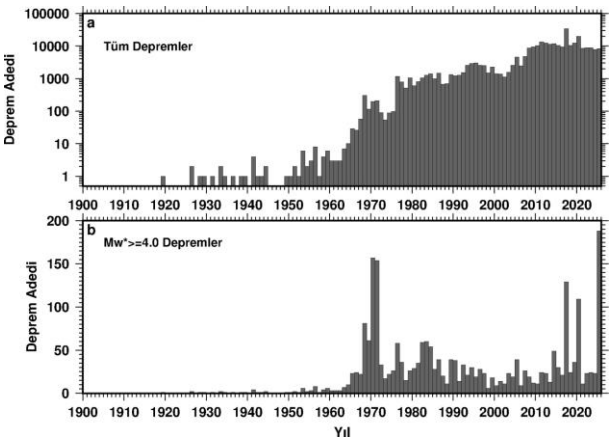
İzmir için oluşturulan ve eşlenik moment büyüklüklerini (Mw*) içeren homojen deprem kataloğundaki depremlerin dağılımı Şekil 2a'da gösterilmiştir. Katalog 1919 ile Ağustos 2025 tarihleri arasında İzmir çevresinde meydana gelen aletsel dönemdeki toplam 208.254 depremi içermektedir. Kataloğun deprem tehlike analizler ve deprem mühendisliği çalışmalarında kullanılabilmesi için İzmir merkezli 200 km yarıçaplı bir alanı kapsamasına dikkat edilmiştir. Bölgenin yüksek kabuksal deformasyonu nedeniyle, yıkıcı depremlerin (Mw* ≥ 6) bölgenin farklı yerlerinde olabileceği görülmektedir (Şekil 2a, Çizelge 2). Bu depremlerin büyük bir kısmı bölgedeki aktif faylarla ilişkilendirilebilirken, haritalanamamış gömülü faylarla ilişkili olanlar da mevcuttur. Diğer yandan sismik tehlike analizlerinin ana girdisi olan ve Sesetyan vd. (2018) tarafından verilen sismik kaynak alanları da katalog ve aktif faylar dikkate alınarak Şekil 2a'da kırmızı çizgilerle gösterildiği şekilde güncellenmiştir.

Çizelge 1. Eşlenik moment büyüklük (Mw*) eşitlikleri. Veri sayıları Şekil 4'de verilmiştir.

Eşitlik (Mw*=)	a ±2σ	b ±2σ	R^2
$a \cdot m_d + b$	+0.998 ±0.025	+0.116 ±0.102	0.79
$a \cdot M_L + b$	+0.977 ±0.015	+0.105 ±0.059	0.87
$a \cdot m_b + b$	+1.004 ±0.015	+0.125 ±0.072	0.85
$a \cdot M_s + b$	+0.652 ±0.035	+2.064 ±0.164	0.90



Şekil 4. İzmir ve çevresi için elde edilen büyüklük çiftleri yoğunluk grafikleri ve Mw* dönüşüm eşitlikleri. Belirsizlik aralığı kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Gri çizgi y=x eşitliğini gösterir.



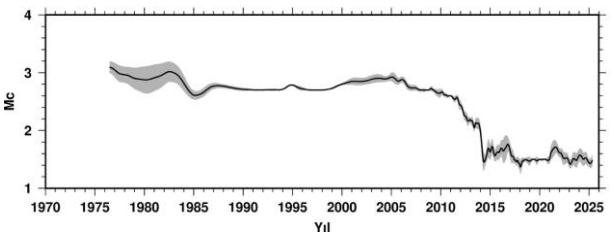
Şekil 5. İzmir homojenleştirilmiş kataloğundaki a) tüm (Mw* > 0) ve b) Mw* ≥ 4.0 deprem miktarlarının zamana göre dağılımı.

Katalogdaki zamana bağlı deprem sayısı belirli dönemlerde doğal olarak artış göstermektedir (Şekil 5a). Tüm depremler göz önünde tutulduğunda 1970'lerden 2010'a kadar kademeli bir artış mevcuttur. Bu Türkiye'deki deprem istasyon sayısının artmasıyla ilişkilidir. 2010 yılından sonra KRDAE ve AFAD tarafından işletilen istasyon ağlarının mikro depremleri (ML 1.0 – 2.0) gözlem seviyesine çıkması nedeniyle yapay artışlar gözlenmemektedir. Çalışma alanı içindeki Mw* ≥ 4.0 depremlerin zamana bağlı dağılımı belirli dönemlerdeki

artışlar dışında önemli bir farklılık göstermemektedir (Şekil 5b). Örneğin 1970 yılı civarındaki yüksek oluş sayısı 25 Mart 1969 Demirci-Sındırgı (Mw* 6.1) ve 28 Mart 1969 Alaşehir (Mw* 6.7) depremlerinin artçılarıyla ilişkilidir (Şekil 2a). Histogramdaki 2025 yılına ait anomali inceleme alanı içinde kalan güncel Sındırgı (Balıkesir) deprem aktivitesini göstermektedir.

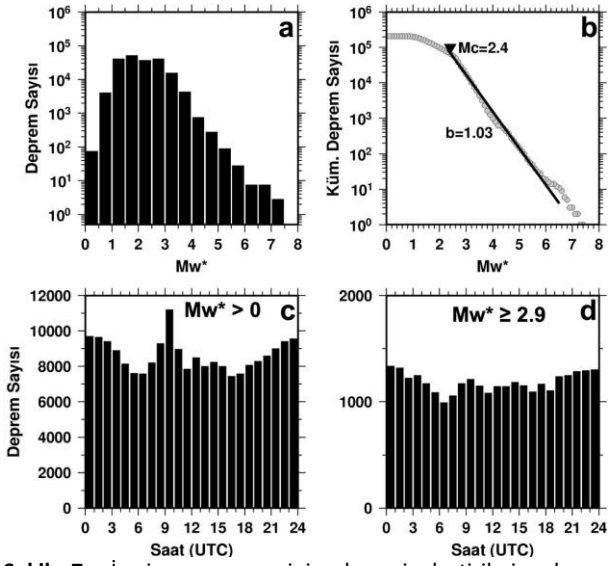
Çizelge 2. Homojenleştirilmiş katalogda bulunan Mw* ≥ 6.0 depremlerin listesi

Tarih (gg.aa.yyyy)	Saat (UTC)	Mw*	Enlem (°)	Boylam (°)	Derinlik (km)
18.11.1919	21:54	6.5	39.4976	26.5296	10
26.06.1926	19:46	7.4	36.6810	26.7955	15
31.03.1928	00:29	6.3	38.2025	27.4943	10
23.04.1933	05:57	6.6	36.7509	27.2922	15
22.09.1939	00:36	6.4	39.2092	27.1644	35
23.05.1941	19:51	6.0	37.2500	28.0000	35
06.10.1944	02:34	6.8	39.5016	26.5965	15
23.07.1949	15:03	6.5	38.7120	26.4468	15
18.03.1953	19:06	7.2	40.1752	27.6478	10
16.07.1955	07:07	6.6	37.6165	27.2841	15
09.07.1956	03:11	7.8	36.6637	25.9572	20
23.05.1961	02:45	6.4	36.6926	28.5938	35
06.10.1964	14:31	6.8	40.2491	28.2323	13
04.03.1967	17:58	6.6	39.0931	24.6492	12
19.02.1968	22:45	7.2	39.3654	24.9308	6
25.03.1969	13:21	6.1	39.2964	28.6378	10
28.03.1969	01:48	6.7	38.5323	28.5359	2
28.03.1970	21:02	6.9	39.1215	29.5732	17
19.04.1970	13:29	6.1	39.0144	29.7151	17
12.05.1971	06:25	6.1	37.5466	29.7821	23
27.03.1975	05:15	6.1	40.4211	26.1178	10
19.12.1981	14:10	6.8	39.2695	25.3256	16
27.12.1981	17:39	6.3	38.8845	24.9108	11
05.07.1983	12:01	6.1	40.3767	27.2869	10
06.08.1983	15:43	6.7	40.1611	24.8066	15
06.11.1992	19:08	6.1	38.1311	27.0114	14
14.11.1997	21:38	6.0	38.8442	25.7875	13
24.05.2014	09:25	6.8	40.2763	25.3698	8
12.06.2017	12:28	6.3	38.8846	26.3440	9
20.07.2017	22:31	6.6	36.9674	27.4232	10
30.10.2020	11:51	7.0	37.8973	26.7953	10



Şekil 6. Homojenleştirilmiş kataloğun tamlık büyüklüğünün (Mc) yıllara göre değişimi. Gri alan *bootstap* örneklemesiyle belirlenen ±σ belirsizlik aralığıdır.

Çalışma alanı içinde kalan depremlerin bölgedeki sismolojik ağ tarafından algılanma eşik büyüklüğünü gösteren Mc değerinin yıllara göre değişimi Şekil 6'da gösterilmiştir. Bu çalışmada üretilen homojenleştirilmiş deprem kataloğu 1900'lü yılların başına kadar uzansa da seçilen parametreler için veri sayısının az olması nedeniyle, Mc değeri 1975 öncesi için gerçekçi hesaplanamamıştır. Bölgedeki sismoloji istasyon ağının geliştirilmesi 2005 yılına kadar sınırlı kaldığı, Mc'nin bu yıllar boyunca 2.9 – 3.0 aralığında sabit olmasından anlaşılmaktadır. 17 Ağustos ve 12 Kasım 1999'da Kocaeli ve Düzce'de peş peşe meydana gelen yıkıcı depremlerden (Mw > 7) sonra Türkiye'deki sismoloji istasyonlarının sayısı sınırlı sayıda artmaya başlamış, ancak Mc'nin düşmesinde önemli bir katkı sağlamamıştır (Tan 2021). Özellikle Ege bölgesinde 2007'de TÜRDEP Projesi (İnan vd. 2007) kapsamında 31 yeni geniş-bant deprem istasyonuyla güçlendirilen ağ, bu tarihten sonraki düşüşün ana nedenidir (Tan 2013). Çalışma alanı için günümüzde Mc değeri 1.5 civarına kadar düşmüştür ve mikro deprem aktiviteleri tüm bölgede takip edilebilmektedir.



Şekil 7. İzmir ve çevresinin homojenleştirilmiş deprem kataloğunun istatistiksel özellikleri. a) Mw* büyüklüğünün frekans dağılımı. b) a ve b-değeri analizinde kullanılan Gutenberg-Richter kümülatif deprem histogramı. Kataloğun tamlığı Mc = 2.4'dür. c) tüm depremlerin ve d) Mw* ≥ 2.9 olan depremlerin günün saatlerine göre oluş miktarları.

4. Tartışma ve Sonuçlar

4.1 Homojenleştirilmiş katalog sonuçları

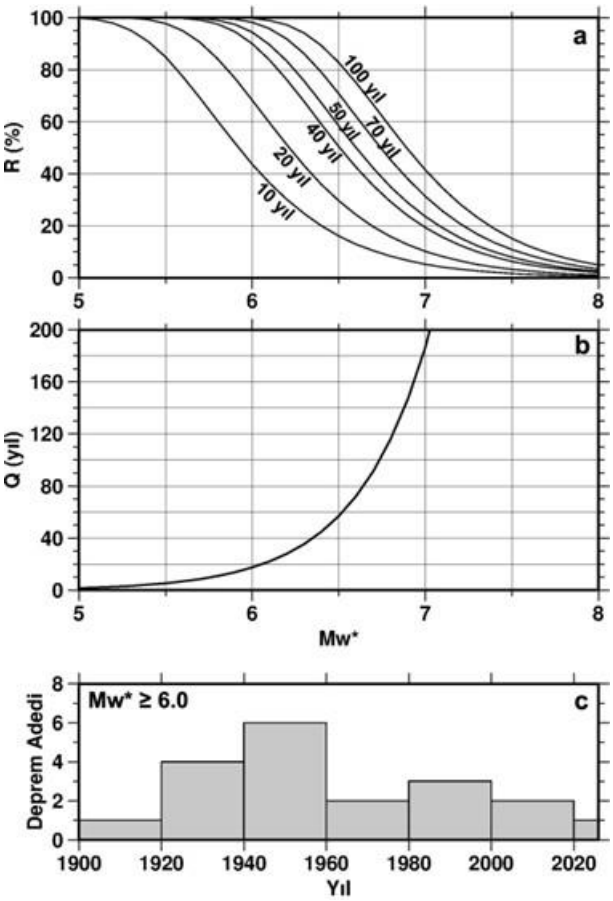
İzmir ve çevresi için elde edilen homojen deprem kataloğu hem bölgesel hem de lokal sismoloji ağlarından elde edilen verilere dayanmaktadır. Eşlenik moment büyüklüğü (Mw*) 0.2 ile 7.4 arasında toplam 208.254 deprem içerir. Ege Bölgesi açılma tektoniği etkisinde olduğu için mikro deprem aktivitesi (Mw* = 1 – 3) daha yoğun görülmektedir (Şekil 7a). Kümülatif deprem sayısı dağılımından elde edilen tüm kataloğa ait b-değeri 1.03 ve bu değer tektonik kökenli aktivitelerle uyumludur (Şekil 7b). Şekil 6'da görüldüğü üzere son 10 yılda Mc tamlık değeri 1.5 civarında olsa da önceki uzun dönemlik veri grubunun baskın olması kataloğun tamlık değerini 2.4'de

sınırlamaktadır (Şekil 7b). GR ilişkisinin a-değeri ise 7.34'dür. Kümülatif deprem sayısı frekans dağılımında 6'dan büyük depremler için GR ilişki doğrusundan farklılaşma görülmektedir. Bunun nedeni Mw* hesaplamasındaki belirsizlik ve özellikle 1960'lı yıllar öncesinde küçük ve orta büyüklükteki depremlerin belirlenmesindeki yetersizliklerden kaynaklanabilir (Tan 2021).

Şekil 7c'de verilen depremlerin oluş saati histogramı, gece saatlerinde deprem sayısının yüksek, sabah ve akşam saatlerinde düşme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Buna karşın gündüz mesai saatlerinde belirgin bir sismik etkinlik görülmektedir. Deprem sayısındaki sabah ve akşam saatlerindeki görece düşüklük, trafik ve sanayi gibi insan faaliyetlerinin ortam gürültü seviyesini artırmasının bir sonucu olarak küçük depremlerin belirlenememesidir (Atef vd. 2009, Tan 2013). Mesai saatlerindeki belirgin yüksek fark ise bölgedeki taş ve kömür ocağı gibi büyük yapay patlatmaların ayırt edilememesi ve katalogları kirletmesidir. Şekil 7d seçilen eşik değerden (Mw* 2.9) büyük depremlere ait histogramı göstermektedir ve saate bağlı değişimler belirgin şekilde görülmemektedir. Günün her saati benzer deprem oluş sayısı doğal durumu göstermektedir. Bu sonuç, taş ve kömür ocağı patlatmalarının 3 büyüklüğüne kadar sismik enerjiye sahip olabileceğini ve deprem kayıtlardan ayırt edilemediğini işaret etmektedir.

Bu çalışma kapsamında, eldeki yoğun deprem aktivitesi bilgisi ve aktif fayları bir arada kullanarak bölgeye özel sismik kaynak alanları belirlenmiştir (Şekil 2a). Temel olarak 2018 Türkiye Bina Deprem Yönetmeliğinde (TBDY 2018) verilen alanlarla benzer olsa da İzmir'in yakın çevresinde son yıllarda meydana gelen mikro deprem aktiviteleriyle görünür olan deprem kümeleri dikkate alınarak güncelleme yapılmıştır.

Oluşturulan homojen deprem kataloğunun GR ilişki katsayıları kullanılarak İzmir ve çevresi için sismik tehlike olasılığı farklı periyotlara göre hesaplanmıştır. Mw* büyüklüğü 5 ile 8 arasında olabilecek depremler için kısa (10 – 20 yıl), orta (40 – 50 yıl) ve uzun (70 – 100) dönem olasılıklar Şekil 8a'da verilmiştir. Kısa dönemde özellikle 6 büyüklüğünde yıkıcı bir deprem olma olasılığının %40-70 aralığında olması dikkat çekicidir. Türkiye'de yapıların tamamına yakınının betonarme olması ve 2018 TBDY göre bu tip yapıların ömrünün 50 yıl (örn. Li vd. 2025) kabul edilmesi orta dönem sismik tehlike olasılığını ön plana çıkarmaktadır. Büyüklüğü 6.5 ve daha büyük bir depremin bölgeye ait GR ilişkisine göre bu dönem içindeki olasılığı %50'den fazladır. Ülke genelindeki yapı kalitesindeki problemler düşünüldüğünde sismik tehlike olasılığı değeri risk faktörünü çok daha yüksek orana taşımaktadır. Uzun dönemde ise Mw* ≥ 7 büyüklüğündeki deprem tehlikesi %50 civarında hesaplanırken Mw* ≥ 6.0 aralığındaki olası bir deprem için %95'i aşmaktadır.



Şekil 8. Farklı periyotlara göre a) sismik tehlike olasılığı (R) eğrileri ve b) tekrarlanma periyodu (Q). c) Homojen katalogda Mw*≥ 6 olan depremlerin 20 yıllık aralıklarla dağılımı.

Bölgedeki farklı büyüklükteki depremler için hesaplanan tekrarlanma periyodu (Q) eğrisi Şekil 8b'de görülmektedir. Yakın alandaki 5.5 büyüklüğündeki bir depremin yapı kalitesi göz önüne alındığında yıkıcı olarak nitelendirilebileceğini düşünürsek Mw* ~ 5.5 depremler için tekrarlanma periyodu 5 yıldan daha küçüktür. Büyüklüğü 6 ve daha fazla olan bir depremin tekrarlanma aralığı 20 yıl (Şekil 8b) ve bu dönem için olasılığı %70 (Şekil 8a) olarak hesaplanmıştır. Şekil 8c'de verilen aynı büyüklükteki depremlerin 20 yıllık aralıklarla gözlemsel frekans dağılımı bu olasılığın gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Bölgedeki jeodezik gözlemlerden M>6 depremler için elde edilen 70 yıllık periyot (Eyubagil vd. 2020) sismolojik gözlem sonuçlarına göre oldukça yüksek kalmaktadır. Tiryakioğlu vd. (2019) Alaşehir bölgesi için M>6 depremlerin tekrarlanmalarının 40-100 yıl olduğunu belirtmiştir. Jeodezik yöntemlerden elde edilen bu sonuçlar Şekil 8'de verilen gözlemsel sismolojik verilerle elde edilen histogramla uyumlu değildir. Jeodezik deprem tekrarlanma periyotları gözlemsel sismoloji verileriyle

birlikte değerlendirilmesi sonuçların güvenirliliğini artıracaktır.

4.2 Tasarım spektrumu ve deprem tekrarlanma periyodu

Bina tasarımı için kullanılan spektral ivme eğrileri, bir binanın ekonomik ömrü içinde (50 yıl) olası bir deprem etkisi altında olması durumunda mühendislik performans kriterlerine uygun bir davranış göstermesini sağlamak için kullanılır. Geçmişte olduğu gibi güncel (TBDY 2018) bina-deprem yönetmeliğinde de verilen bu eğriler olasılıksal temelli deprem tehlike hesapları kullanılarak oluşturulur. Yönetmelik farklı tip yapı sınıfları için söz konusu yer hareketi seviyelerinde hedeflenen yapısal davranışı sağlamaya yönelik tasarım kriterleri ve yöntemleri sunar. Bu da kavramsal olarak yapısal performansa dayalı deprem tasarımı olarak adlandırılır. TBDY (2018) farklı performans hedefleri için dört tip yer hareketi düzeyi belirlemiştir. Kritik öneme sahip yapılar için DD1 ve diğer yapılar için DD2 düzeyleri tanımlanmıştır ve sırasıyla 50 yıllık zaman aralığında spektral ivmelerin %2 (2475 yıllık tekrarlanma) ve %10 (475 yıllık tekrarlanma) aşılma olasılıklarına karşılık gelirler.

Belirli bir mantık ağacı yapısı kullanılarak uygulanan olasılıksal deprem tehlike analizlerinin temelinde deprem kataloğu ve haritalanmış aktif faylar yer alır. Deprem tekrarlanma periyodu hesaplarında bölgesel Gutenberg – Richter (GR) ilişkileri kullanılır. İzmir özelinde, Yunanistan kıyılarından başlayarak İç Anadolu'ya uzanan ve Batı Torosları da içine alan çok geniş bir bölge için belirlenen GR parametreleri (Akkar vd., 2014) kullanıldığında Mw ≥ 6 deprem için tekrarlanma periyodu 116 yıl olarak hesaplanmaktadır. Mw ≥ 7 büyüklüğündeki bir deprem için ise 1100 yıllık periyoddan bahsedilebilir. Bu değer, İzmir merkezli 200 km'lik bir yarıçaplı alandaki güncel verilerle yapılan hesaplamadan (~20 yıl) 5-6 kat daha uzundur. Bu da sismik tehlike hesaplamasında farklılıklara yol açmaktadır.

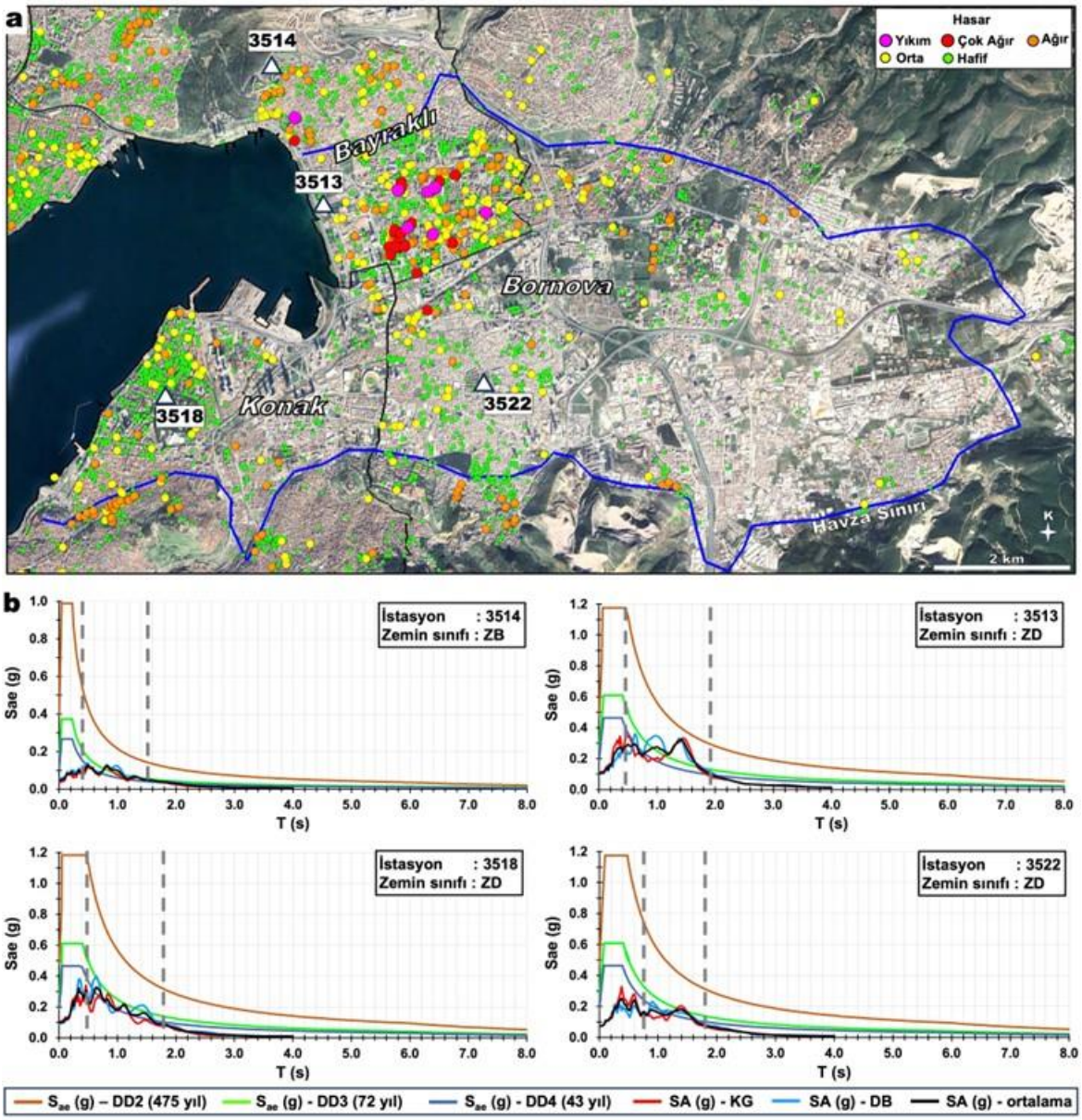
Diğer yandan, İzmir'in şehir merkezi içinde yer alan Bornova ve Bayraklı ilçelerinde, Sisam Adası Depremi (Mw 7.0) sırasında meydana gelen hasarın (Şekil 9a) nedeninin, 30.10.2020 Sisam depremin yönetmelikte verilen DD2 düzeyinde bina performansını etkileyecek düzeyde ivmeler (0.108 g) oluşturmadığı halde konut olarak inşa edilen binaların inşaat malzeme ve yapım kalitesinin yönetmeliklerle uyumlu olmadığı saha gözlem raporlarında verilmiştir (Çağlar vd., 2020). Bornova Havzası içindeki kuvvetli yer hareketi istasyonlarından elde edilen spektral ivme değerlerinin 1975 ve 2007 tarihli yönetmeliklerde belirtilen tasarım spektrumlarının altında kaldığı görülmüştür (Akinci vd. 2021, Askan vd. 2022). Şekil 9b'de 2018 TDBY göre hesaplanan tasarım spektrumları, havza içerisinde ve çevresindeki seçilen istasyonlardaki ivme kayıtlarının spektral ivmeleriyle karşılaştırılmıştır. Hasarın nedeni olan zemin-yapı etkileşimini değerlendirmek için, tasarım spektrumu olarak tekrarlanma periyodu 475 yıla karşılık gelen, standart tasarım deprem yer hareketi seviyesi (50 yıl içindeki aşılma olasılığı %10) DD2 seçilmiştir. Bu yer hareketi seviyesinde elde edilen tasarım spektrumları, can güvenliğini sağlamak üzere bina taşıyıcı sistem elemanlarında çok ağır olmayan ve çoğunlukla onarılması mümkün olan kontrollü hasar (KH) performans düzeyinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Şekil 9b'de gözlemsel spektral ivme değerlerinin sıkı zeminlerde (ZA, ZB) düşük, gevşek zeminlerde (ZC, ZD) ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Gevşek zeminlerde (ZD) spektrumun değerleri yüksek periyoda doğru artarak kaymaktadır. Genel olarak ZD sınıfı zeminlerde 0.3-1.5 s arasından yüksek ivme spektral ivmeler görülmektedir.

Deprem sonrası kullanımı gereken binaların performans hedefi olan DD3 (72 yıllık tekrarlanma) ve DD4 (43 yıllık tekrarlanma) yer hareketi düzeyleri için düşük periyotlarda ve özellikle alüvyon zeminlerde aşıldığı görülmektedir. TBDY-2018'e göre DD3 yer hareketi seviyesi için elde edilen tasarım spektrumları, bina taşıyıcı sistem elemanlarında sınırlı düzeyde hasarın meydana geldiği, diğer bir deyişle doğrusal olmayan davranışın sınırlı kaldığı hasar (SH) performans düzeyi olarak değerlendirilmektedir. DD4 yer hareketi düzeyi ise tasarım spektrumlarında, bina taşıyıcı sistem elemanlarında yapısal hasarın meydana gelmediği veya hasarın ihmal edilebilir ölçüde kaldığı duruma kesintisiz kullanım (KK) performans düzeyinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. 3514 istasyonunda spektral ivmeler 0.4 - 1.6 s arasında maksimum 0.3 g, 3522 istasyonunda 0.9 - 1.7 s arasında maksimum 0.25 g, 3513 ve 3518 istasyonlarında 0.5 - 1.7 s aralıklarında sırasıyla maksimum 0.35 g ve 0.4 g olduğu ve DD3 tasarım yer hareketi düzeylerini aştığı görülmektedir. Spektral ivme değerlerinin aşıldığı 0.4 - 1.7 s periyotları, Cetin vd (2021) tarafından hesaplanan zemin spektral büyütme değerlerinin değişim aralığıyla uyumludur.

Spektral ivme değerlerinin DD2 seviyesi tasarım spektrumlarının altında olmasına rağmen, depremden 70 km uzaktaki Manavkuyu'da (Bornova, İzmir) yönetmeliklere uyumlu yapılmadıkları için hasar gördükleri yıkıldıkları belirtilmiştir (Çağlar vd., 2020). Buna karşılık spektral ivmeler sık deprem yer hareketi seviyesi DD3 (50 yılda aşılma olasılığı %50) ve servis deprem yer hareketi DD4 (30 yılda aşılma olasılığı %50) tasarım seviyelerini geçmektedir. Bornova Havzası'nın derin

sedimanter yapısı yüksek periyotlu deprem dalgalarının gelişmesine neden olmuştur ve bunun etkisi spektral ivme grafiklerinde görülmektedir. 30.10.2020 depremi sonrasında elde edilen sonuçlar, İzmir ve yakın çevresinde olasılığı yüksek kısa tekrarlanma periyotlu yıkıcı depremlerin (Mw ≥ 6.0-6.5) tehdidi, zayıf yapısal karakterli bina stoğu üzerinde büyük risk oluşturmaktadır.

Deprem yönetmeliklerinde amaç deprem öncesi ve sonrasında, deprem tehlikesi durumunda yeni tasarlanan, mevcut olan mühendislik yapılarında risk yaratacak durumları ön görmek, belirlemek, önlemler almaktır. Gülkan vd. (2023), kuvvetli yer hareketi istasyonlarında kaydedilen ivme verilerinin spektrumları ile TBDY-2018 yönetmeliğindeki tasarım spektrumları arasındaki belirgin uyumsuzluklara dikkat çekmiştir. Bornova Havzası gibi gevşek zeminlere (ZD, ZE) sahip derin havzalarda tasarım spektrumunun sabit hız ve daha uzun periyot taleplerini tutarlı bir biçimde yansıtmadığını vurgulamışlardır. Yönetmeliğin bu kapsamda yeniden değerlendirilerek, eksikliklerinin giderilmesi gelecekteki deprem tehlikesinde risklerin azaltılmasına katkı sağlayacaktır.



Şekil 9. a) 30 Ekim 2020 Sisam Adası Depremi sonrasında İzmir il merkezinde meydana gelen hasar dağılımı. Bina hasar bilgileri, Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı – İzmir Depremi Hasar Tespit Sorgulama sisteminden derlenmiştir. b) Sert (ZB) ve yumuşak (ZD) zeminler üzerinde seçilmiş kuvvetli yer hareketi istasyonlarında gözlenen spektral ivme (Sae) değerleri ile bu noktalardaki tasarım spektrumlarının (TBDY 2018) karşılaştırması.

4.3 Öneriler

Tarihsel ve aletsel dönem sismolojik veriler, geçmişte yıkıcı depremlerden etkilenen İzmir ve çevresinin bölgenin doğal tektonik yapısı nedeniyle orta ve uzun vadede yıkıcı depremler tarafından tehdit edileceğini göstermektedir. Sisam Adası açıklarında 30.10.2020'de meydana gelen Mw 7 büyüklüğündeki depremden 70 km uzaktaki Bornova Havzası üzerinde kurulu İzmir şehir

merkezinde görülen büyük hasar, deprem kaynağı, derin kabuk hız modeli, sığ zemin hız yapısı, zemin büyütmesi ve nümerik dalga simülasyonlarını içeren bütünleşik çalışmalara gereksinim olduğunu ortaya koymaktadır (örn. Karagoz vd. 2018, Karagöz 2022, Tan vd., 2023; Karagöz ve Tan 2025). Deprem tehlike analizlerinin sadece olasılıksal yöntemle değil, örneğin Japonya'da zorunlu tutulan deterministik yaklaşımla da yapılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Depreme dirençli kentlerin oluşması için zeminlerin ve yapıların özelliklerinin mühendislik analizlerinin yapılarak belirlenmesi, şehirlerdeki yapı stoğunun iyileştirilmesi, sürdürülen yer bilimleri ve deprem mühendisliği çalışmalarının sonuçları dikkate alınarak olabildiğince yüksek katlı yapılaşmadan (10 kat ve üzeri) kaçınarak az katlı yapılaşmaya gidilmeye çalışılmalıdır.

Etik Standartlar Bildirgesi
Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı
Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Yazma – orijinal taslak, Görselleştirme
Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Yazma – orijinal taslak, Görselleştirme

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

Verilerin Kullanılabilirliği
Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir. Veriler yazarlardan talep edilmesi halinde paylaşılır.

Teşekkür
Bu çalışma, 121Y252 numaralı ve "*30 Ekim 2020 Ege Denizi Depreminden En Çok Etkilenen İzmir Bornova Havzası'nın Yerbilimsel Özelliklerinin Belirlenmesi*" Projesi (TÜBİTAK 1001 Programı, ÇAYDAG) ve 221M169 numaralı "*İzmir Bornova Baseninde Simülasyon-Tabanlı Deprem Senaryolarının Yapısal Hasargörebilirlik Dağılımı ve Dirençli Kentsel Planlama Üzerindeki Etkileri*" (TÜBİTAK 1001 Programı, MAG) projeleriyle desteklenmiştir. Grafikler ve haritalar the Generic Mapping Tools (GMT, Wessel ve Smith 1998) ile çizilmiştir.

5. Kaynaklar

Akkar, S., Eroğlu Azak, T., Çan, T., Çeken, U., Demircioğlu, M. B., Duman, T., Ergintav, S., Kadirioğlu, F. T., Kalafat, D., Kale, Ö., Kartal, R. F., Kılıç, T., Özalp, S., Şeşetyan, K., Tekin, S., Yakut, A., Yılmaz, M. T. ve Zülfikar Ö., 2014. Türkiye Sismik Tehlike Haritasının Güncellenmesi (UDAP – Ç – 13-06) Proje Raporu, AFAD Ulusal Deprem Araştırma Programı, Ankara.

Aki, K., 1965. Maximum Likelihood Estimate of Bin the Formula Log N = A-Bm and Its Confidence Limits. Bulletin of the Earthquake Research Institute, 43, 237-239.

Akinci, A., Cheloni, D. and Dindar, A. A., 2021. The 30 October 2020, M7.0 Samos Island (Eastern Aegean Sea) Earthquake: effects of source rupture, path and local-site conditions on the observed and simulated ground motions. Bulletin of Earthquake Engineering, 19, 4745-4771.

Amorese, D., Grasso, J. R. and Rydelek, P. A., 2010. On varying b -values with depth: results from computer-intensive tests for Southern California. Geophys. J. Int., 180, 347–360.

Askan, A., Gülerce, Z., Roumelioti, Z., Sotiriadis, D., Melis, N.S., Altindal, A., Akbaş, B., Sopaci, E., Karimzadeh, S., Kalogeras, I. and Theodoulidis, N., 2022. The Samos Island (Aegean Sea) M7.0 earthquake: analysis and engineering implications of strong motion data. Bulletin of Earthquake Engineering, 20 (14), 7737-7762.

Atef, A.H., Liu, K.H. and Gao, S.S., 2009. Apparent weekly and daily earthquake periodicities in the Western United States. Bulletin of the Seismological Society of America 99 (4), 2273-2279.

Caputo R. and Pavlides S., 2013. The Greek Database of Seismogenic Sources (GreDaSS), version 2.0.0: A compilation of potential seismogenic sources (Mw > 5.5) in the Aegean Region. https://gredass.unife.it/

Castellaro, S., Mulargia, F. and Kagan, Y. Y., 2006. Regression problems for magnitudes, Geophys J Int., 165, 913-930.

Cetin, K.O., Papadimitriou, A.G., Altun, S., Pelekis, P., Unutmaz, B., Rovithis, E., Akgun, M., Klimis, N., Askan, A., Ziotopoulou, K. and Sezer, A., 2022. The role of site effects on elevated seismic demands and corollary structural damage during the October 30, 2020, M7. 0 Samos Island (Aegean Sea) Earthquake. Bulletin of Earthquake Engineering, 20 (14), pp.7763-7792.

Çağlar N., Kırtel, O., Vural, İ., Sümer, Y., Satıbıyık, A. ve 2020. 30 Ekim 2020 Mw 6.6 Ege Denizi Seferihisar (İzmir) Depremi İnceleme ve Değerlendirme Raporu, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Deprem Çalışmaları Uygulama ve Araştırma Merkezi–DAMER, 11 Kasım 2020.

Das, R., Wason, H. R. and Sharma, M. L., 2014. Unbiased Estimation of Moment Magnitude from Body- and Surface-Wave Magnitudes, Bull. Seismol. Soc. Am., 104 (4), 1802–1811.

Emre, Ö., Duman, T.Y., Özalp, S., Şaroğlu, F., Olgun, Ş., Elmacı, H., and Çan, T., 2018. Active fault database of Turkey. Bulletin of Earthquake Engineering, 16(8), 3229-3275.

Eyubagil, E. E., Solak, H. I., Kavak, U. S., Tiryakioğlu, I., Sözbilir, H., AKTUĞ, B., and Özkaymak, Ç., 2021. Present day strike-slip deformation within the southern part of the İzmir-Balıkesir Transfer Zone

based on GNSS data and implications for seismic hazard assessment in western Anatolia. Turkish Journal of Earth Sciences, 30(2), 143-160.

Grünthal, G., Wahlström, R. and Stromeyer, D., 2009. The unified catalogue of earthquakes in central, northern, and northwestern Europe (CENEC) updated and expanded to the last millennium. Journal of Seismology, 13, 4, 517-541.

Gutenberg, B. and Richter, C., 1954. Seismicity of the Earth and Associated Phenomena, Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 310 pp.

Gülkan, H.P., Akansel, V.H. and Kalkan, E., 2023. Response spectrum shapes implied by earthquakes in Turkey: comparisons with design spectra. Journal of Seismology, 27(4), pp.681-692.

Inan S., Ergintav, S., Saatçilar, R., Tüzel, B. and İravul, Y., 2007. Turkey makes major investment in earthquake research. EOS, Transactions American Geophysical Union, 88(34), 333-334.

ISC, 2020. International Seismological Centre (ISC): On-line Bulletin.

Kagan, Y.Y., 2010. Earthquake size distribution: power-law with exponent?. Tectonophysics, 490, 103–114.

Karakostas, V., Tan, O., Kostoglou, A., Papadimitriou E. and Bonatis, P., 2021. Seismotectonic implications of the 2020 Samos, Greece, M w 7.0 mainshock based on high-resolution aftershock relocation and source slip model. Acta Geophysica, 69(3), 979-996.

Karagöz, Ö., 2022. Estimation of 1D deep Vs models in Çanakkale and surrounding area (Biga Peninsula, NW Turkey) verified with numerical ground motion simulation of moderate-sized earthquakes. Pure and Applied Geophysics, 179, 709–745.

Karagoz, O., Chimoto, K., Yamanaka, H., Ozel, O. and Citak, S., 2018. Broadband ground-motion simulation of the 24 May 24 Gokceada (North Aegean Sea) earthquake (Mw 6.9) in NW Turkey considering local soil effects. Bull Earthquake Eng., 16, 23–43.

Karagöz, Ö. and Tan, O., 2025. The 2017 Lesvos (Midilli) earthquake (Mw 6.3): Earthquake hazard implications from source modeling, numerical waveform simulation with regional 1D velocity structure and static stress field. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 140, p.104007.

Leptokaropoulos, K. M., Karakostas, V. G., Papadimitriou, E. E., Adamaki, A. K., Tan, O. and Inan, S., 2013. A Homogeneous Earthquake Catalog for Western Turkey and Magnitude of Completeness Determination, Bull. Seismol. Soc. Am., 103, 2739–2751.

Li, H., Wu, X., Nie, Q., Yu, J., Zhang, L., Wang, Q. and Gao, Q., 2025. Lifetime prediction of damaged or cracked concrete structures: A review. Structures, 71, 108095.

Reasenberg, P. 1985. Second order moment of central California seismicity, 1969–1982, J Geophys. Res. Solid Earth, 90 (B7), 5479–5495.

Rovida, A., Locati, M., Camassi, R., Lolli, B. and Gasperini, P., 2020. The Italian earthquake catalogue CPTI15. Bulletin of Earthquake Engineering, 18(7), 2953-2984.

Sesetyan, K., Demircioglu, M. B., Duman, T. Y., Çan, T., Tekin, S., Azak, T. E., and Fercan, Ö. Z., 2018. A probabilistic seismic hazard assessment for the Turkish territory—part I: the area source model. Bulletin of Earthquake Engineering, 16(8), 3367-3397.

Storchak, D.A., Harris, J., Brown, L., Lieser, K., Shumba, B., Verney, R., Di Giacomo, D. and Korger, E. I. M., 2017. Rebuild of the Bulletin of the International Seismological Centre (ISC), part 1: 1964–1979, Geosci. Lett., 4 (32).

Tan, O., Tapirdamaz, M.C. and Yörük, A., 2008. The earthquake catalogues for Turkey. Turkish Journal of Earth Sciences, 17(2), 405-418.

Tan, O., 2013. The dense micro-earthquake activity at the boundary between the Anatolian and South Aegean microplates. Journal of Geodynamics, 65, 199-217.

Tan, O., 2021. A homogeneous earthquake catalogue for Turkey. Natural Hazards and Earth System Sciences, 21(7), 2059-2073.

Tan, O., 2024. Long-term Aftershock Properties of the Catastrophic 6 February 2023 Kahramanmaraş (Türkiye) Earthquake Sequence. Acta Geophysica, 73(2), 1023-1040.

Tan, O., Karagöz, Ö., Ergintav, S. and Duran, K., 2023. The neglected Istanbul earthquakes in the North Anatolian Shear Zone: tectonic implications and broad-band ground motion simulations for a future moderate event. Geophysical Journal International, 233(1), 700-723.

Tiryakioğlu, İ., Umutlu, A. İ., ve Poyraz, F., 2019. Jeodezik yöntemlerle deprem tekrarlama periyotlarının belirlenmesi: Alaşehir Bölgesi örneği. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 19(3), 762-768.

TBDY (2018). Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği, T.C Başbakanlık Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı, Resmi Gazete, 18 March 2018, 30364.

Tepe, Ç., Sözbilir, H., Eski, S., Sümer, Ö. and Özkaymak, Ç., 2021. Updated historical earthquake catalog of İzmir region (western Anatolia) and its importance for the determination of seismogenic source. Turkish Journal of Earth Sciences, 30(8), 779-805.

Utsu, T., 1965. A method for determining the value of bin a formula log n = a - bM showing the magnitude-frequency relation for earthquakes (with English summary), Geophys. Bull. Hokkaido Univ. 13, 99-103.

Wessel, P. and Smith, W. H. F., 1998. New, improved version of the Generic Mapping Tools released, EOS 79, 579.

Wiemer, S., 2001. A software package to analyze seismicity: ZMAP, Seism. Res. Lett., 72(3), 373-382.

Wyss, M., Hasegawa, A., Wiemer, S. and Umino, N., 1999. Quantitative mapping of precursory seismic quiescence before the 1989, M 7.1 off-Sanriku earthquake, Japan. Annal. Geofis., 42, 851–869.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1856153
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 1003-1012

Optimization of the T-Joint Used in the Interlocking Interface Geometry of Multi-Part Materials Produced by Additive Manufacturing

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 08.01.2026
Kabul/Accepted: 19.06.2026
Yayımlandı/Published: : 03.08.2026

Eklemeli İmalatla Üretilen Çok Parçalı Malzemelerin Birbirine Kenetlenen Arayüz Geometrisinde Kullanılan T-Bağlantı Elemanının Optimizasyonu

Özgür VERİM[1*], Oktay Gökhan ÇELİK[2], Mehmet Ali ALKAN[3]

[1] *Afyon Kocatepe University, Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering, Afyonkarahisar, Türkiye*
[2] *Afyon Kocatepe University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dept. of Mechanical Engineering, Afyonkarahisar, Türkiye*
[3] *Muğla Sıtkı Koçman University, Ula Ali Koçman Vocational School, Department of Electrical Energy, Muğla, Türkiye*

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

In the field of Additive Manufacturing (AM), various interlocking methods are used for the detachable assembly of multi-component materials. Although the T-Joint is a widely used interlocking method, the appropriate geometric parameters for this shape are unknown. In this study, the interlocking of multi-component materials produced by AM using T-shaped connecting elements and the optimization of the geometric parameters that constitute them were performed using Response Surface Methodology. A tensile test was simulated using Ansys finite element software, and the von Mises equivalent stress values at the interlocking interfaces of the specimens were examined. Five input parameters and one output parameter, the maximum von Mises equivalent stress value, were determined for RSM optimization. Prior to RSM optimization, a design of experiment was created, and the Box-Benken experimental design method was selected. During the RSM optimization process, the most effective parameters in terms of maximum von Mises equivalent stress were found to be M1P2, M1A1, M1P1, M1A2, and M1P3, respectively. This study has identified more effective and stable geometric interlocking mechanisms. This work provides an important foundation for the optimization of future parametric connection types. However, the findings should be validated through experimental studies, and the optimization process should be expanded to include different material combinations.

Keywords: *Additive Manufacturing, Interlocking Geometry, Response Surface Methodology, Optimization*

Öz

Eklemeli imalat (Eİ) alanında, çok bileşenli malzemelerin sökülebilir montajı için çeşitli kilitleme yöntemleri kullanılmaktadır. T bağlantı elemanı yaygın olarak kullanılan bir kilitleme yöntemi olmasına rağmen, bu şekil için uygun geometrik parametreler bilinmemektedir. Bu çalışmada, Eİ ile üretilen çok bileşenli malzemelerin T şeklindeki bağlantı elemanları kullanılarak kilitlenmesi ve bunları oluşturan geometrik parametrelerin optimizasyonu, Tepki Yüzey Metodolojisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ansys sonlu elemanlar yazılımı kullanılarak bir çekme testi simüle edilmiş ve numunelerin birbirine kenetlenme arayüzlerindeki von Mises eşdeğer gerilme değerleri incelenmiştir. RSM optimizasyonu için beş giriş parametresi ve bir çıkış parametresi, yani maksimum von Mises eşdeğer gerilme değeri belirlenmiştir. RSM optimizasyonundan önce, bir deney tasarımı oluşturulmuş ve Box-Benken deney tasarım yöntemi seçilmiştir. RSM optimizasyon süreci sırasında, maksimum von Mises eşdeğer gerilimi açısından en etkili parametrelerin sırasıyla M1P2, M1A1, M1P1, M1A2 ve M1P3 olduğu bulunmuştur. Bu çalışma, daha etkili ve kararlı geometrik kilitleme mekanizmaları belirlemiştir. Bu çalışma, gelecekteki parametrik bağlantı tiplerinin optimizasyonu için önemli bir temel sağlamaktadır. Ancak, bulgular deneysel çalışmalarla doğrulanmalı ve optimizasyon süreci farklı malzeme kombinasyonlarını da içerecek şekilde genişletilmelidir.

Anahtar Kelimeler: *Eklemeli İmalat, Birbirine Kenetlenen Geometri, Tepki Yüzeyi Metodolojisi, Optimizasyon*

1. Introduction

Additive manufacturing (AM) technology is a production method that creates a three-dimensional (3D) physical model by layering molten material based on a digital model of an object. Unlike traditional manufacturing methods, this technology is based on the principle of adding material rather than removing it (e.g., machining). The production process typically begins with the conversion of a computer aided design (CAD) digital file into a physical product using 3D printers (Singh et al. 2019, Karabıyık and Apak 2021, Abdulridha and Abbas 2023).

3D printers, the most common type of AM, are critically important to the manufacturing industry today. In 3D printer manufacturing, Fused Filament Fabrication (FFF), the most common type of AM in fields such as

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özgür VERİM e-posta/e-mail: ozgurverim@aku.edu.tr

automotive, aerospace, and defense, is used. This method plays an important role in industrial production due to the advantages it offers in design flexibility and rapid prototyping (Altunkaynak et al. 2020, Memiş 2024).

FFF is an innovative manufacturing method used in part production with 3D printers, where 3D parts are produced by adding layers of molten material filaments at high temperatures. This method is based on the principle of melting thermoplastic polymers and depositing them in layers, enabling the production of geometrically complex objects. While biodegradable bioplastics produced from renewable sources were commonly used in the early days, today the range of applications has expanded with the introduction of different materials (metal, composite, etc.). Bioplastics, which are advantageous in terms of environmental sustainability, contain components such as Polylactic Acid (PLA), which is synthesized from various bio-based raw materials, primarily corn starch and sugar cane, and is the most widely used. Due to these characteristics, components produced using the FFF method exhibit sustainable qualities that are compatible with ecological balance and have the potential to compost in biological environments (Sürmen 2019, Shanmugam et al. 2021, İncesu 2023, Wang et al. 2023). In this method, which is carried out using a 3D printer, the internal and external structural geometries of the part can be produced with the desired level of complexity. Considering the mechanical strength values of the part, the importance of the 3D printer's printing parameters increases (Patan 2019, Wang et al. 2019, Karagöz et al. Tuna 2021, Akbulut 2022).

Mechanical strength is a critical factor in the reliability of structures and products. Examining how materials behave within specified boundary conditions and desired parameters is of great importance in evaluating their performance. The mechanical properties of a workpiece under load, such as deformation, fracture, and fatigue, can be measured and analyzed using various strength tests. The data obtained from these tests guides optimization and quality control processes, while simulations performed prior to testing using the Finite Element Method (FEM) enable predictions to be made. FEM is a method that provides numerical analysis and solutions to engineering problems and has been applied in many fields since the mid-20th century, particularly in machinery, automotive, aerospace, and space industries. This method, which reduces the need for experimental testing and helps obtain results close to real-world conditions in a digital environment, is a critical tool that enables evaluations based on analysis results and optimization steps (Ay 2019, Eser 2021, Turan et al. 2022, Özden and Gökçe 2023).

In recent years, when mechanical and functional optimization has been targeted in manufactured parts, the production of multi-material parts using AM methods has become widespread. In this regard, multi-material additive manufacturing (MMAM) has brought numerous topological, mechanical, and physical advantages. Although weight reduction and durability have often been the criteria in many studies since the introduction of the MMAM method, its importance has been increasing with its use in areas such as biomedical applications and tissue engineering. FFF, the most common method used in MMAM, allows the production of materials with different properties or different geometries. Today, 3D printers enable the application of this method through flexible production processes such as single nozzle or multi-nozzle printing (Ribeiro et al. 2019, Mustafa and Kwok 2022).

This new technology, MMAM, is currently being tested for various types of multi-part prints with optimization goals in mind, and research and development activities are ongoing. The main connection types used for the interlocking of multiple parts produced with MMAM and the optimization of these interlocking interfaces are U, Dovetail, and T (Mihalache et al. 2022, Altuntaş 2024, Liu et al. 2024). When examining studies on interlocking interface geometries, the advantages of T and Dovetail connections over others stand out in many aspects. In their study on U, T, and Dovetail interface interlockings in the MMAM field, Ribeiro et al. (2019) evaluated their performance under mechanical behaviors such as Young's modulus, fracture strength, and fracture strain, revealing that the T interface geometry exhibited superior performance compared to the others. Frascio et al. (2024) compared T and Mickey-Mouse interface geometries in similar studies and observed that the T interface geometry exhibited better mechanical behavior.

To maximize the mechanical performance of multi-material or interlocking connection interfaces produced using additive manufacturing technologies, FEM-based numerical simulations and parametric optimization processes are widely used (Peralta Marino et al. 2022). This simulation-based parametric optimization, combined with DOE approaches, enables the mathematical modeling (e.g., using second-degree polynomial equations, machine learning) of the relationships between production geometric parameters and mechanical strength (stress, deformation, etc.) (Mihalache et al. 2022). This analytical framework, which allows for the detailed investigation of linear or non-linear

mechanical behavior under boundary conditions, provides a rational and scientific basis for determining the optimal interface design that maximizes macroscopic locking between different polymer pairs with weak chemical affinity (Frascio et al. 2024).

While studies comparing the geometries of interlocking interfaces exist in literature, there are no studies on the parameters that constitute geometry. In fact, it is thought that the parameters that form geometry play an active role in the joints. In this study, the optimization of the parameters that form the T-shape, one of the joint interfaces used in the MMAM field, was performed in the ANSYS Workbench 2025 R1 program and the mechanical effects of the parameters on the joined parts were revealed. Additionally, it is intended to determine the most suitable geometric parameters that target the maximum stress generated in the bonding interface for this purpose and to statistically examine the correlations between the input and output parameters.

2. Materials and Methods

2.1 Material Selection

PLA, a rigid biodegradable thermoplastic polymer with isotropic elasticity properties, was used as the material for the optimization process.

Table 1. PLA General Material Properties

Feature	Unit	Value
Density	kg/m³	1250
Young's Modulus	MPa	3450
Poisson Ratio	-	0,39
Volume Module	MPa	5220
Shear Modulus	MPa	1240

2.2 T-Shaped Connection Geometry

Among the many connection shapes with interlocking interface geometries used in the MMAM field, the T-shaped connection was selected due to its mechanical performance advantage. The ASTM D638-14 Type III sample was used (Test Method for Tensile Properties of Plastics 2014). The geometric parameters of the T-shaped connection are shown in Figure 1.

The T-shape geometry of the test sample is formed by the interlocking of M1 (material 1 - male part) and M2 (material 2 - female part). It consists of the parameters M1P1 (material 1 parameter 1), M1P2, M1P3, M1A1 (material 1 angle 1), and M1A2. Changing these parameters automatically updates the parameters of the female form belonging to material 2. Changing the angle values of M1A1 and M1A2 changes the geometric form of the T-shape connection to a certain extent.

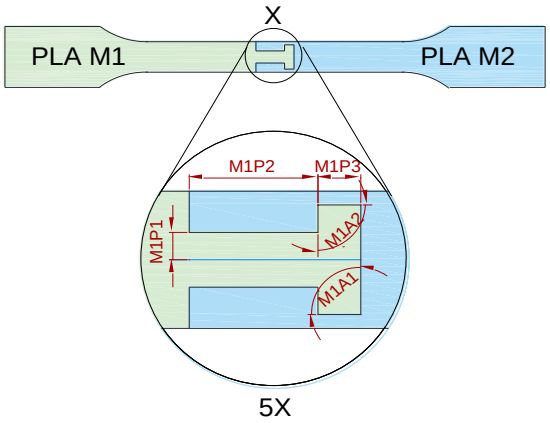


Figure 1. T-shape geometry and parameters

2.3 T-Shaped Connection Parameters and RSM

The boundary conditions for the five parameters of the T-shaped connection have been determined. The values were examined at three levels with equal total increments. The parameters and their corresponding levels are shown in Table 2. The lower and upper values of the geometric parameters selected in the study were determined by considering production constraints, weak geometric forms, stress concentrations, etc., during the formation of the interlocking interfaces of the parts in the MMAM field.

Table 2. T-Shaped Connection Parameter Boundary Conditions

Parameter	L1	L2	L3
M1P1 (mm)	2	3	4
M1P2 (mm)	4	7	10
M1P3 (mm)	1,5	3	4,5
M1A1 (°)	90	112,5	135
M1A2 (°)	90	112,5	135

L-Level

In this study, stress values formed on the clamping interface geometry were determined as output based on the input parameters specified in Table 2. Within this scope, experimental designs (DOE - Design of Experiments) were created in the ANSYS RSM module to establish statistical relationships between parameters. There are many DOE types within ANSYS RSM. Considering the large number of parameters in our study and the limited number of experiments, the Box-Behnken DOE type was selected. A Box-Behnken DOE design with 5 input and 1 output parameters, consisting of 42 experiments, is shown in Table 3.

Table 3. Box-Behnken experimental design input and output parameters

Test No	**M1A1** (°)	**M1A2** (°)	**M1P1** (mm)	**M1P3** (mm)	**M1P2** (mm)	**von-Mises Stress** (MPa)
1	90	90	4	3,2	9	89,82
2	112,5	112,5	3	3	7	68,59
3	90	90	3	3	7	81,17
4	135	90	3	3	7	72,26
5	90	135	3	3	7	73,69
6	135	135	3	3	7	66,42
7	112,5	112,5	2	1,5	7	68,08
8	112,5	112,5	4	1,5	7	94,67
9	112,5	112,5	2	4,5	7	61,61
10	112,5	112,5	4	4,5	7	77,61
11	112,5	90	3	3	4	72,86
12	112,5	135	3	3	4	78,14
13	112,5	90	3	3	10	72,71
14	112,5	135	3	3	10	74,34
15	90	112,5	2	3	7	69,54
16	135	112,5	2	3	7	65,12
17	90	112,5	4	3	7	77,73
18	135	112,5	4	3	7	74,15
19	112,5	112,5	3	1,5	4	78,44
20	112,5	112,5	3	4,5	4	72,60
21	112,5	112,5	3	1,5	10	84,30
22	112,5	112,5	3	4,5	10	63,50
23	112,5	90	2	3	7	76,15
24	112,5	135	2	3	7	67,01
25	112,5	90	4	3	7	85,18
26	112,5	135	4	3	7	81,48
27	90	112,5	3	1,5	7	89,11
28	135	112,5	3	1,5	7	69,50
29	90	112,5	3	4,5	7	65,37
30	135	112,5	3	4,5	7	62,21
31	112,5	112,5	2	3	4	68,78
32	112,5	112,5	4	3	4	86,57
33	112,5	112,5	2	3	10	74,05
34	112,5	112,5	4	3	10	82,06
35	90	112,5	3	3	4	74,15
36	135	112,5	3	3	4	73,14
37	90	112,5	3	3	10	74,02
38	135	112,5	3	3	10	66,04
39	112,5	90	3	1,5	7	100,63
40	112,5	135	3	1,5	7	83,58
41	112,5	90	3	4,5	7	68,67
42	112,5	135	3	4,5	7	64,56
43*	118,74	90,45	4,00	1,50	9,82	96,66
44*	122,40	90,17	4,00	1,50	9,70	109,05
45*	119,19	90,75	3,99	1,51	10,00	100,04
46*	125,13	90,09	4,00	1,51	9,85	103,57

*Generated from optimization

2.4 FEM Boundary Conditions and Analysis

The connection regions formed at the bonding interface of two PLA materials are comprehensively defined by a three-stage boundary condition; specifically, Contacts 1, 2, and 3 are defined as distinct friction surfaces with varying friction coefficients of 0.01, 0.3, and 0.3, respectively (Figure 2.) (Pawlak et al. 2019). This nuanced contact formulation is essential for accurately capturing the mechanical behavior during the physical interaction. The localized region inside the sphere with a 25 mm radius, which covers the clamping interface area used for the tensile test simulation, is refined to have a mesh size of 1 mm, while the remaining global regions of the sample piece have a coarser mesh size of 2 mm to optimize

computational efficiency. The specific mesh body method applied throughout the geometry is Quad Dominant (Quadrilateral Weighted), and the elements are mathematically defined as tet10 (ten-node parabolic quadrilateral) structures. Consequently, the final discretized model of the mesh consists of 122,862 nodes and 83,871 elements. The overall structural integrity is confirmed, as the mesh element quality has an average of 81.4%, indicating a highly robust discretization. The final visual appearance of the test specimen after the complete mesh application is clearly illustrated and shown in Figure 3a.

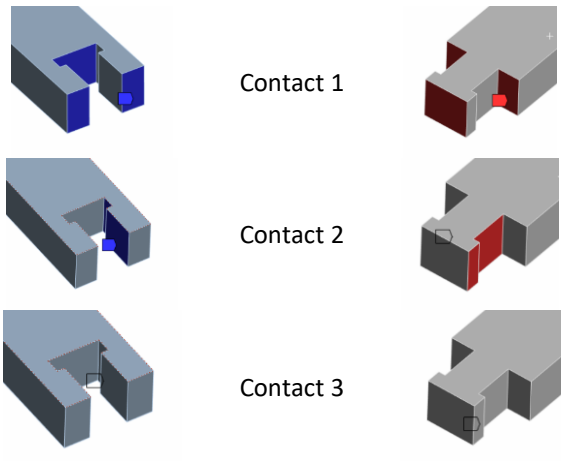


Figure 2. Contact types at the clamping interface

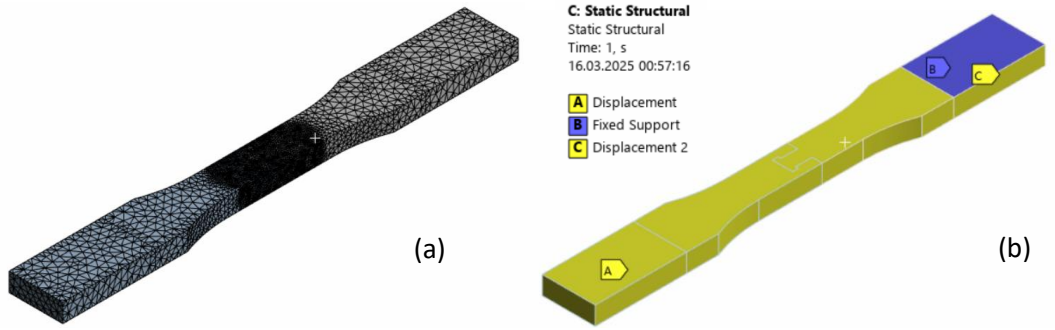


Figure 3. The mesh structure (a) and boundary conditions (b) of the sample

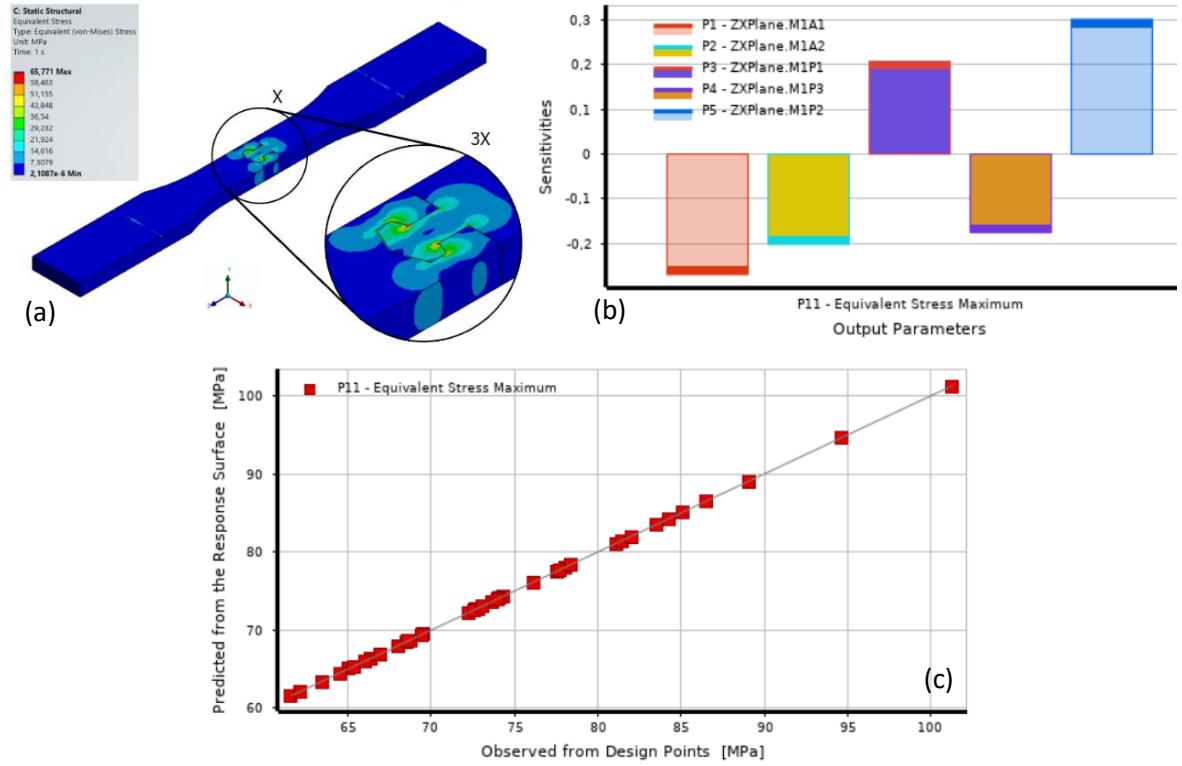


Figure 4. a) von Mises equivalent stress values on the specimen according to the results of the static tensile test performed with FEM, (b) Sensitivity of the parameters used in RSM optimization on the von Mises equivalent stress formed on the part, (c) Accuracy of the response surface model (R^2 graph - Goodness of Fit)

In accordance with the working principle of the tensile testing machine, one end of the test specimen (Figure 3b-B surface) was held stationary, and the other end (Figure 3b – A surface) was subjected to a displacement of 0.35

mm in the axial direction. Furthermore, during the analysis, the axial movement of the part was free, while movements in the other coordinates (x and y) were constrained. The defined boundary conditions are shown in Figure 3b. During the analysis, the parts were modeled as homogeneous, isotropic, and linearly elastic (ElHassan *et al.* 2024).

3. Results

Based on the preliminary static analysis results obtained prior to RSM optimization, the maximum von Mises stress value was determined to be 66.771 MPa (Figure 4a). The geometric parameter values used in the analysis were taken as averages (Table 2-L2). Looking at the results obtained, it can be seen that stress concentration occurs at sharp corners where stresses in opposite directions are present at the bonding interfaces. The static analysis result shows where stress concentrations occur and where damage will occur in the later stages of the tensile test process. In addition, the stress values obtained from the static analysis results were used for comparison purposes during the optimization process. Each T-shaped connection parameter has different sensitivity on stress. Figure 4b shows the sensitivity of these parameters on von Mises equivalent stress.

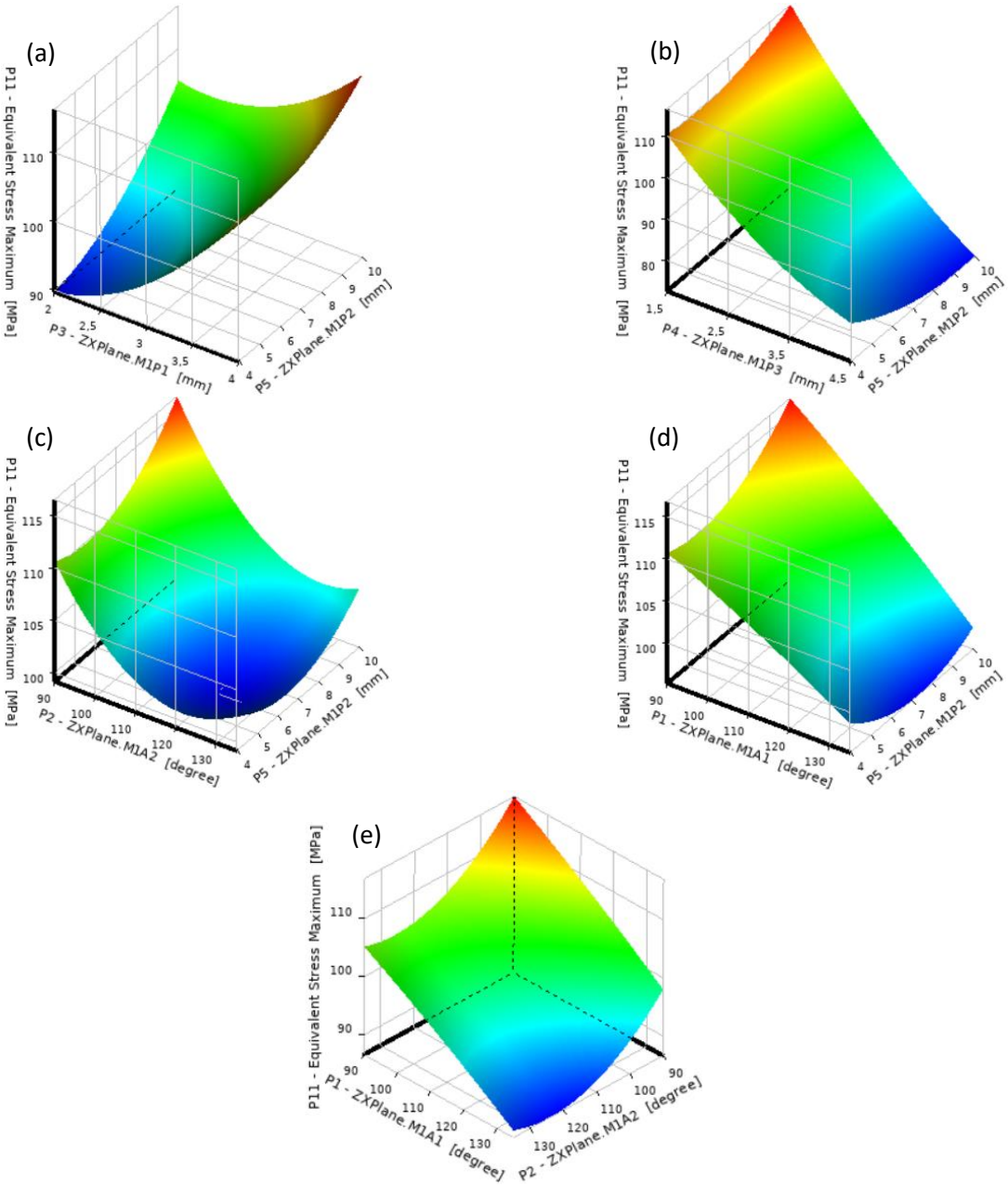


Figure5. 3D graphs showing the relationships between the equivalent stress values of the parameters on the sample according to FEM results (a) M1P2-M1P1, (b) M1P2-M1P3, (c) M1P2-M1A1, (d) M1P2-M1A2, and (e) M1A2-M1A1

Looking at the graph, it can be seen that the parameter with the highest sensitivity is M1P2, and that it has a positive effect on stress. It is understood that as the M1P2 value increases, the stress value also increases. The other

sensitivity ratios are listed in descending order as M1A1, M1P1, M1A2, and M1P3. While the M1P1 and M1P2 parameters have a positive effect on the stress value, the M1P3, M1A1, and M1A2 parameters have a negative effect. The predictive capability of the response surface model constructed using deterministic data sets obtained from FEM analysis has been validated using goodness-of-fit metrics. Due to the nature of computer-aided engineering simulations not containing random measurement errors, the model's coefficient of determination (R^2) was calculated as 1.0, indicating perfect fit, and it was demonstrated that lossless interpolation was achieved in the design space (Figure 4c). According to the RSM results, 3D graphs showing the effects of M1P2, the parameter with the highest activity level on equivalent stress, together with other parameters on stress are shown in Figure 5. It was observed that the equivalent stress value increased with the positive increase of the M1P2 and M1P1 parameters (Figure 5a). It was seen that the stress value increased with the increase in the M1P2 parameter and the decrease in the M1P3 parameter (Figure 5b). Here, it was observed that the M1P3 parameter had a negative effect on the stress value. It was seen that the stress value increased with the increase in the M1P2 parameter and the decrease in the M1A1 parameter (Figure 5c), an increase in the M1P2 parameter and a decrease in the M1A2 parameter resulted in an increase in the stress value (Figure 5d), and a decrease in the M1A1 parameter and a decrease in the M1A2 parameter resulted in an increase in the stress value (Figure 5e) were obtained from the graphs.

When considering the stress changes resulting from the interactions between the parameters used in RSM optimization according to their sensitivity, it is observed that the importance levels of all parameters are close to each other.

4. Discussion and Conclusion

In this study, the optimization of geometric parameters on T-shaped connections used in the detachable assemblies of multi-part structures produced by AM was performed. The results of the study revealed that the M1P2 parameter has a greater effect than the other parameters when considering the stress distributions formed on the clamping surfaces (Figure 4b). A detailed examination of Figure 4b shows that all five input parameters have high sensitivity. Trade-off is a decision support process that systematically shows how much to compromise on which objectives in complex engineering decisions, evaluating both simulation and production constraints together. In the optimization process carried out in this study, 3D Trade-off graphs were created to observe the interaction between geometric parameters and equivalent von Mises stress (Figure 6). The green areas on the graph indicate regions or design points suitable for design. The blue points indicate areas with high stress, while the red points indicate areas with low stress values. Evaluations using trade-off graphs allow for design-oriented interpretations as well as assessments of safety conditions, cost, manufacturability, etc. In the graph in Figure 6a, the M1P2 parameter can be any value between 9.55 and 9.95 mm for a suitable design. However, in the graphs in Figures 6b-d, Upon examination, it is evident that not all values within this range can be selected for an appropriate design. Considering all graphs, it has been determined that the 9.75-9.95 mm value range can be selected for appropriate design points. When considering the M1A1 and M1A2 angle parameters, the most appropriate design points occur when approaching the 90° value (Figure 6e). It has been determined that the von Mises stress values on all graphs vary within a very narrow band (~1 MPa variation). This specific behavior proves that the parameters examined have a similar sensitivity to the maximum stress response and that the developed model exhibits high structural stability against possible manufacturing tolerances or dimensional deviations. The correlations between the input parameters that form the geometric interlocking with the help of RSM and the output parameters that occur on the interlocking and are called equivalent stress are examined in Figure 4b, Figure 5, and Figure 6.

In the study, the Multi-Objective Genetic Algorithm (MOGA) method was used in the RSM optimization process to determine the most suitable parameters based on the maximum equivalent von-Mises stress value formed on the geometric interlocking. The study was examined in a sample space of 5000, and 3 candidate design points were determined after 20 iterations (Figure 7). Looking at this candidate list, it can be seen that the values of the angle parameters M1A1 and M1A2 are close to 90°. It is understood that the M1P1 parameter is close to 3.99 mm, M1P2 is close to 9.95 mm, and the M1P3 parameter is close to 1.5 mm. When data close to the values in the candidate list were entered as input parameters, the equivalent stress was observed to be at its maximum (≈116 MPa).

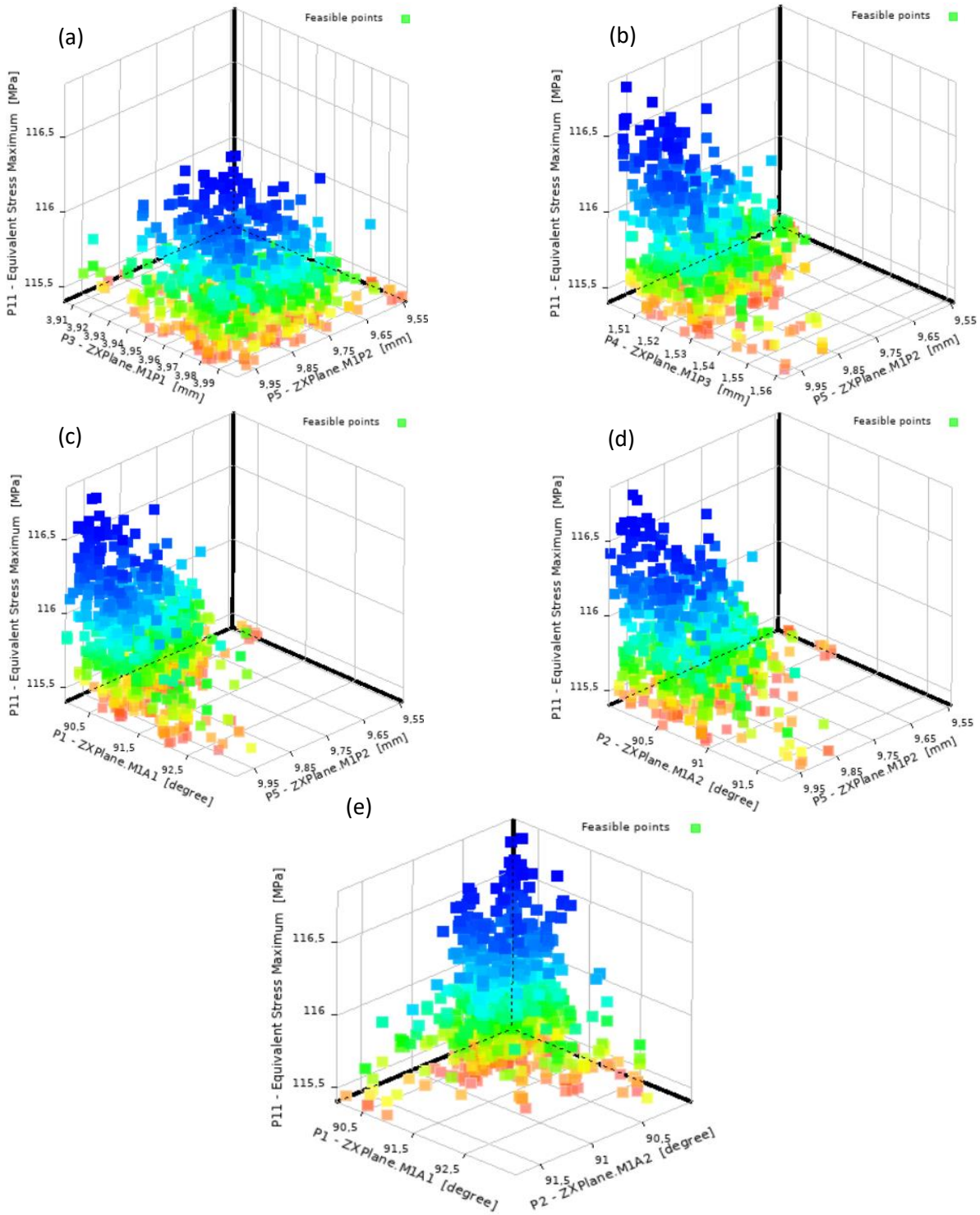


Figure 6. 3D Trade-off graphs of geometric parameters based on von-Mises equivalent stress values formed on the sample; (a) M1P2-M1P1, (b) M1P2-M1P3, (c) M1P2-M1A1, (d) M1P2-M1A2, and (e) M1A2-M1A1

Candidate Points						
	Candidate Point 1	Candidate Point 1 (verified)	Candidate Point 2	Candidate Point 2 (verified)	Candidate Point 3	Candidate Point 3 (verified)
P1 - ZXPlane.M1A1 (degree)	90,552		90,147		91,459	
P2 - ZXPlane.M1A2 (degree)	90,209		90,105		90,398	
P3 - ZXPlane.M1P1 (mm)	3,9964		3,986		3,9975	
P4 - ZXPlane.M1P3 (mm)	1,5056		1,5091		1,5132	
P5 - ZXPlane.M1P2 (mm)	9,991		9,9493		9,9459	
P11 - Equivalent Stress Maximum (MPa)	116,86	129,59	116,74	121,64	116,11	138,23

Figure 7. Candidate list determined based on the maximum equivalent von Mises stress value, which is the output parameter resulting from RSM optimization

In the field of AM, numerous methods and geometric models have been tested in the literature for interlocking different geometric parts (Mihalache et al. 2022, Frascio et al. 2024). These studies have indicated that the T-connection method is superior to other geometric forms. However, the optimizations of the geometric forms themselves and the correlations between the parameters have not been addressed parametrically in this studies. This study aims to address this gap and determine the method. This optimization method, which is addressed theoretically, will be supported by applied and experimental studies in the future.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Supervision, Conceptualization, Methodology / Study Design, Formal Analysis, Validation, Investigation, Resources, Data Curation, Visualization

Author-2: Methodology / Study design, Software, Validation, Formal Analysis, Investigation, Resources, Data Curation, Writing – Original Draft, Writing – Review and Editing,

Author-3 Conceptualization, Investigation, Resources, Data Curation, Funding Acquisition

Declaration of Competing Interest

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

Data Availability Statement

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

Acknowledgement

The authors thank the Rapid Prototyping Laboratory of the Afyon Kocatepe University, Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering for providing their research facilities.

5. References

Abdulridha, H.H. and Abbas, T.F., 2023. Analysis and Investigation the Effect of the Printing Parameters on the Mechanical and Physical Properties of PLA Parts Fabricated via FDM Printing. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 17(6), 49–62. https://doi.org/10.12913/22998624/173562

Akbulut, E., 2022. 3 eksenli 3 boyutlu yazıcı tasarımı ve uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Erzurum Teknik Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Erzurum, 72.

Altunkaynak, D., Duman, B. and Çetinkaya, K., 2020. 5 Eksen 3b Yazıcı Tasarımı ve Uygulaması. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 4(2), 124–138. https://doi.org/10.46519/ij3dptdi.746857

Altuntaş, U., 2024. Fracture mechanics-based investigation of bioinspired soft-hard interfaces fabricated by multi-material additive manufacturing. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 139.

Ay, E., 2019. Plastik malzemeden üretilmiş otomotiv aydınlatma parçalarının modal analizi ve sonlu elemanlar modelinin güncellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 91.

ElHassan, A., Ahmed, W., and Zaneldin, E., 2024. A Comparative Investigation of the Reliability of Biodegradable Components Produced through Additive Manufacturing Technology. *Polymers*, *16*(5), 615. https://doi.org/10.3390/polym16050615

Eser, M.A., 2021. Topology optimization of slider-crank mechanism under dynamic loading. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 98.

Frascio, M., Zafferani, A., Monti, M. and Avalle, M., 2024. Investigating enhanced interfacial adhesion in multi-material filament 3D printing: a comparative study of t and Mickey Mouse geometries. *Progress in additive manufacturing*, *9*(6), 2113-2122. https://doi.org/10.1007/s40964-024-00570-8

İncesu, R., 2023. FDM tipi 3 boyutlu yazıcı üretim parametrelerinin hibrit biyokompozit malzemelerin karakteristik özelliklerine etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Bakırçay Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İzmir, 183.

Karabıyık, Ö. and Apak, K., 2021. Eklemeli imalat yöntemiyle PLA malzemesinden üretilen ürünlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi. *Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi*, 13(2), 62–68.

Karagöz, İ., Danış Bekdemir, A. and Tuna, Ö., 2021. 3B Yazıcı Teknolojilerindeki Kullanılan Yöntemler ve Gelişmeler Üzerine Bir Derleme. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(4), 1186–1213. https://doi.org/10.29130/dubited.877423

Liu, B., 2024. Cooperative enhancement of multi-material interface strength by mechanical interlocking structures and FDM path planning. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 134(9–10), 4099–4115. https://doi.org/10.1007/s00170-024-14398-7

Memiş, M., 2024. FDM teknolojisinde kullanılan Fe tozu takviyeli kompozit filamentin üretim parametrelerinin, mekanik ve mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 55.

Mihalache, A. M., Ermolai, V., Sover, A., Nagîţ, G., Boca, M. A., Slătineanu, L. and Rîpanu, M. I., 2022. Tensile behavior of joints of strip ends made of polymeric materials. *Polymers*, *14*(22), 4990. https://doi.org/10.3390/polym14224990

Mustafa, I. and Kwok, T., 2022. Interlacing Infills for Multi-Material Fused Filament Fabrication Using Layered Depth Material Images. *Micromachines*, 13(5), 773. https://doi.org/10.3390/mi13050773

Özden, O.B. and Gökçe, B., 2023. Sonlu Elemanlar Yöntemi ve Taguchi Metodu Kullanılarak Bir Kara Aracının Parametrik Olarak Optimum Tasarımının Geliştirilmesi. *DÜMF Mühendislik Dergisi, 14(2), 305-313* https://doi.org/10.24012/dumf.1203178

Patan, Z.Y., 2019. Karbon fiber takviyeli ABS kompozitlerin FDM 3B yazıcı ile üretimi ve ANSYS ile modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 94.

Pawlak, W., Wıeleba, W. and Wróblewskı, R., 2019. Research Of Trıbologıcal Propertıes Of Polylactıde (Pla) In The 3d Prıntıng Process In Comparıson To The Injectıon Process. *Tribologia*, 283(1), 25–28. *https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.1432*

Peralta Marino, G., De la Pierre, S., Salvo, M., Díaz Lantada, A. and Ferraris, M., 2022. Modelling, additive layer manufacturing and testing of interlocking structures for joined components. *Scientific Reports*, *12*(1), 2526. https://doi.org/10.1038/s41598-022-06521-z

Ribeiro, M., Sousa Carneiro, O. and Ferreira da Silva, A., 2019. Interface geometries in 3D multi-material prints by fused filament fabrication. *Rapid Prototyping Journal*, 25(1), 38–46. https://doi.org/10.1108/RPJ-05-2017-0107

Shanmugam, V., 2021. Fatigue behaviour of FDM-3D printed polymers, polymeric composites and architected cellular materials. *International Journal of Fatigue*, 143, 106007. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.106007

Singh, R., 2019. Multi-Material Additive Manufacturing of Sustainable Innovative Materials and Structures. *Polymers*, 11(1), 62. https://doi.org/10.3390/polym11010062

Sürmen, H.K., 2019. Eklemeli İmalat (3B Baskı): Teknolojiler ve Uygulamalar. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 24(2), 373–392. https://doi.org/10.17482/uumfd.519147

Test Method for Tensile Properties of Plastics 2014. West Conshohocken, PA: ASTM International. https://doi.org/10.1520/D0638-14

Turan, S.R., 2022. Stereolithografi Eklemeli İmalat Yöntemiyle Farklı Doluluk Oranlarında Üretilen Numunelerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 6(3), 399–407. https://doi.org/10.46519/ij3dptdi.1138450

Wang, X., 2019. Effect of Porosity on Mechanical Properties of 3D Printed Polymers: Experiments and Micromechanical Modeling Based on X-ray Computed Tomography Analysis. *Polymers*, 11(7), 1154. https://doi.org/10.3390/polym11071154

Wang, Z., Yin, X. and Wang, L., 2023. An experimental investigation on the tensile properties of PEEK-PEI sandwich structures prepared via fused filament fabrication. *High Performance Polymers*, 35(3), 276–294. https://doi.org/10.1177/09540083221126623

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367 DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1882492
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. 26(4) (2026) 1013-1023

Stiren Akrilonitril ile Polietilen Tereftalatın Mekanik ve Termal İletkenlik Özelliklerinin Geliştirilmesi

*Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 05.02.2026
Kabul/Accepted: 03.06.2026
Yayımlandı/Published: 03.08.2026

Enhancement of The Mechanical and Thermal Conductivity Properties of Polyethylene Terephthalate with Styrene Acrylonitrile

Yunus KARTAL*

Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırıkkale, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, polietilen tereftalat (PET) polimerinin özelliklerini geliştirmek amacıyla PET matrisine stiren akrilonitril (SAN) takviyesi eklenmiştir. Ağırlıkça dört farklı takviye oranında (2%, 4%, 6% ve 8%) hazırlanan karışım, çift vidalı ekstruder kullanılarak kompozit filamentlere ekstrüde edilmiştir. Kompozit filamentlerden standartlara uygun nesneler üretmek için eriyik biriktirme modelleme (EBM) yöntemi kullanılmıştır. Kompozitlerin mekanik, termal iletkenlik, kristalografik karakterizasyonları ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik karakterizasyon için, saf PET ve PET/SAN kompozitlerine çekme ve darbe dayanımı testleri ile yüzey sertliği testleri gerçekleştirilmiştir. Kristalografik karakterizasyon için X-ışını dağılımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Çalışmada sonunda, SAN takviyesinin numunelerin çekme dayanımını saf PET'e kıyasla ortalama %13,97, darbe dayanımını ise ortalama %25,81 artırdığı belirlenmiştir. Shore-D yüzey sertliği ölçümleri, kompozitlerin saf PET'e nazaran %4,44 daha yüksek değere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca PET/SAN kompozitlerin daha yüksek kristallik derecesine sahip olduğu belirlenmiştir. SEM analizi ile yapılan yüzey morfolojisi incelemeleri, PET/SAN kompozitlerin kırılma yüzeylerinin saf PET'e göre daha pürüzsüz olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: *PET bazlı kompozit, Katmanlı imalat, Eriyik biriktirme modelleme, Mekanik özellikler, Termal özellikler, Taramalı elektron mikroskobu*

Abstract

In this study, styrene acrylonitrile (SAN) reinforcement was added to the polyethylene terephthalate (PET) matrix to improve the properties of the PET polymer. The mixture, prepared with four different reinforcement ratios by weight (2%, 4%, 6%, and 8%), was extruded into composite filaments using a twin-screw extruder. The fused deposition modeling (FDM) method was used to produce objects from the composite filaments. The mechanical, thermal and crystallographic characterizations of the composites and surface analyses using scanning electron microscopy (SEM) were carried out. For mechanical characterization, tensile and impact strength tests and surface hardness tests were carried out on pure PET and PET/SAN composites. X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out to investigate the degree of crystallization of the samples. The study was determined that SAN reinforcement increased the tensile strength of the samples by an average of 13.97% and the impact strength by an average of 25.81% compared to pure PET. Shore-D surface hardness measurements revealed that the composites had a 4.44% higher surface hardness than pure PET. It has also been determined that PET/SAN composites had a higher crystallinity. Surface morphology investigations carried out by SEM analysis revealed that the fracture surfaces of PET/SAN composites were smoother compared to pure PET.

Keywords: *PET-based composite, Additive manufacturing, Fused deposition modeling, Mechanical properties, Thermal properties, Scanning electron microscopy*

1. Giriş

İmalat endüstrisinde kullanılan teknolojiler geleneksel ve geleneksel olmayan olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Tornalama, frezeleme gibi talaşlı imalat işlemleri geleneksel imalat yöntemleri grubuna dahil iken, eklemeli imalat yöntemleri ise geleneksel olmayan imalat yöntemlerine dahil edilebilir.

Nesnelerin katman katman üretildiği eklemeli imalat, son on yılda özellikle ilgi çekici bir imalat yöntemi haline gelmiştir. Eklemeli imalat yönteminde nesneler üretmenin ilk adımı üç boyutlu tasarımdır. Üç boyutlu tasarımlardan, uygun dilimleme yazılımı kullanılarak üretim için gerekli G kodları oluşturulur. Üretilen G kodları üç boyutlu eklemeli imalat cihazı (3B yazıcı) tarafından okunur ve nesneler katman katman üretilir. Bu yöntem genellikle düşük atık, yüksek boyutsal doğruluk ve düşük üretim maliyetleri gibi önemli avantajlar sunar (Prasad *et al.* 2024, Laureijs *et al.* 2017, Thomas *et al.* 2014, Campell *et al.* 2012).

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yunus KARTAL e-posta/e-mail: y.kartal@kku.edu.tr

Eriyik biriktirme modelleme (EBM) yönteminde, PET (Çevik 2025, Darsin *et al.* 2024, Kartal 2025), ABS (Veidt *et al.* 2007, Gödek *et al.* 2023), TPU (Yadavalli *et al.* 2024, Wang *et al.* 2020), PLA (Mohan *et al.* 2020, Yanar *et al.* 2025), ASA (Rakshit *et al.* 2023, Zsiopol *et al.* 2024, Kartal and Kantık *et al.* 2026) ve PP (Wang *et al.* 2018, Sodefian *et al.* 2019, Kartal 2025) polimerleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu polimerler arasında PET, su şişeleri, ambalaj endüstrisi ve kozmetik sektöründe yıllık milyonlarca ton tüketilmektedir (Mohajan 2025, Tsironi *et al.* 2022). PET, canlı yapılarla uyumlu bir polimerdir ve ayrıca yüksek termal dayanıklılık ve UV direncine sahiptir (Swar *et al.* 2017, Nair *et al.* 2020). Hem PET hem de diğer polimerler, yüksek UV direnci ve boyutsal dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahiptir, ancak düşük mekanik özellikleri, kullanımlarını sınırlayan en önemli faktördür (Beniak *et al.* 2018).

Polimerlerin düşük mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla genellikle kompozitlendirilerek kullanılır. Bu dezavantajını ortadan kaldırmak için kullanılan kompozit türlerinden birisi de, polimer matrisli ve polimer takviyeli kompozitlerdir [Mi *et al.* 2023, George *et al.* 2025).

PET matrisli ve polimer takviyeli kompozitlerin yanısıra; CF (Raja *et al.* 2021, Kartal 2025) ve PP (Haung *et al.* 2021) gibi lifler ile SiC (Risad *et al.* 2024, Kartal 2025), Al_2O_3 (Bhimaraj *et al.* 2005) ve BN (Sheikh *et al.* 2024) gibi nanopartiküller de katkı olarak kullanılmaktadır.

PET matrisli kompozitlerin kullanım amacı genellikle, PET polimerinin mekanik (Jasaym 2019, Gavali *et al.* 2020) ve termal iletkenlik (Olcun *et al.* 2022, İbrahim *et al.* 2020) özelliklerini iyileştirmektir.

Literatürde PET bazlı kompozitlerin yer aldığı çalışmalar incelendiğinde, PET matrisine genellikle elyaf ve nanopartiküllerin eklendiği ve üretilen kompozitlerin özelliklerinin incelendiği anlaşılmaktadır. Üretilen kompozitlerin amacı PET'in mekanik ve termal iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesidir. Üretilen kompozitler genellikle eklemeli imalat yöntemlerinden EBM yöntemi ile nesnelere dönüştürülmüştür.

Ancak, PET özelliklerini iyileştirmek için PET matrise eklenen polimerlerin etkisine yönelik araştırmalar sınırlıdır. Bu durum, eklemeli imalatta PET matrisi ve polimer takviyeli kompozitlerin mekanik, termal iletkenlik ve kristalografik yapısının araştırılması ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır.

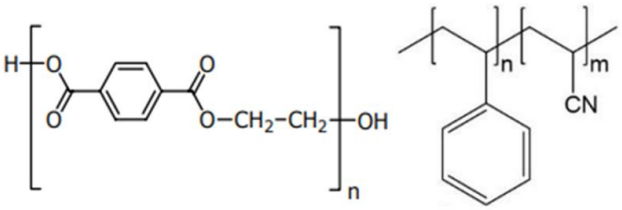
Bu nedenle, bu çalışmada PET matrisli ve polimer takviyeli kompozitler üretilmiştir. Matris olarak PET'in kullanıldığı çalışmada takviye polimer olarak stiren akrilonitril (SAN) kullanılmıştır. SAN takviyeli kompozitin mekanik, termal ve kristalografik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, eklemeli imalatta PET matris ve polimer takviyeli kompozitler için rehber görevi görebilecek bir kaynak oluşturmayı amaçlamaktadır.

Çalışmada SAN polimeri, ağırlıkça dört farklı oranda (%2, %4, %6 ve %8) PET matrisine takviye edilmiştir. Saf PET ve kompoziti üzerinde mekanik, termal iletkenlik ve kristalografik analizler gerçekleştirilmiştir. Mekanik karakterizasyon için, her bir malzeme grubunda çekme testi, darbe dayanımı testi ve yüzey sertliği testi yapılmıştır. Çalışmanın sonunda, polimer takviyeli kompozitlerin başarıyla üretildiği ve PET'in mekanik özelliklerinin iyileştirildiği belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzeme

PET granülleri (yoğunluk: 1,38 g/cm³) Filameon, Türkiye firmasından tedarik edilmiştir. SAN granülleri (yoğunluk: 1,33 g/cm³) Filameon, Türkiye firmasından tedarik edilmiştir. PET [*Alyamaç-Seydibeyoğlu 2004*] ve SAN [*Krause et al.* 2021] polimerinin kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. PET [Alyamaç-Seydibeyoğlu 2004] ve SAN [Krause et al. 2021] polimerinin kimyasal yapısı

SAN granülleri, PET matrisine ağırlıkça dört farklı oranda eklenmiştir (%2, %4, %6 ve %8). Kompozitler, PET matrisindeki SAN miktarına göre isimlendirilmiştir. Çizelge 1, kompozit içeriğini ve isimlendirmesini göstermektedir.

Çizelge 1. Kompozitin bileşimi ve isimlendirilmesi

Grup	Matris malzemesi	SAN içeriği (%)	Kodu
1	PET	0	PS0
2	PET	2	PS2
3	PET	4	PS4
4	PET	6	PS6
5	PET	8	PS8

2.2. Yöntem

Kompozitlerin üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Savsan marka EX30 model çift vidalı ekstruderde gerçekleştirilen bu aşamada PET ve SAN granülleri karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin sonunda yaklaşık 4-5 mm uzunluğunda kompozit granüller üretilmiştir. Üretilen kompozitler 80 °C'de 8 saat süreyle kurutulmuştur. Kullanılan çift vidalı

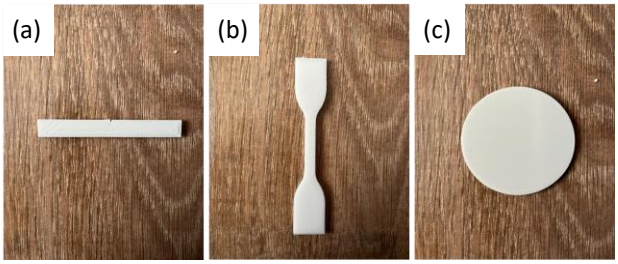
ekstrüderin içinde dört farklı sıcaklık bölgesi oluşturulmuştur. Bu bölgeler şunlardır: besleme bölgesi, eritme bölgesi, ölçüm bölgesi ve kalıplama bölgesi. Besleme bölgesi, eritme bölgesi, ölçüm bölgesi ve kalıplama bölgesinin sıcaklıkları sırasıyla 280, 295, 300 ve 300 °C'dir. İkinci aşamada, üretilen PET/SAN granülleri yeniden ekstrüde edilerek 1,75 mm çapında filamentlere dönüştürülmüştür. Ekstrüder içinde ısıtılan ve 1,75 mm çapında üretilen filamentler, 80 °C sıcaklıktaki sudan geçirilerek soğutulmuştur. Sudan geçen kompozitin çapını ölçmek için Beta 3010 marka ve model lazer destekli ölçüm cihazı kullanıldı. Üretilen filamentler daha sonra 80 °C'de 8 saat bekletilmiştir.

Daha sonra, 1,75 mm çapındaki PET/SAN kompozitler, Elegoo marka Neptune 4 pro model 3B yazıcı ile nesnelerin üretiminde kullanılmıştır. Çizelge 2, 3B yazıcı ile nesnelerin üretiminde kullanılan sabit parametreleri göstermektedir.

Çizelge 2. Üretimdeki değişmeyen değerler

Parametre	Derecesi
Nozul sıcaklığı (°C)	260
Tabla sıcaklığı (°C)	80
Üretim deseni	Kübik
Yazdırma hızı (mm/sn)	150
Kabuk kalınlığı (mm)	1,2
Doluluk oranı	100
Katman kalınlığı (mm)	0,12

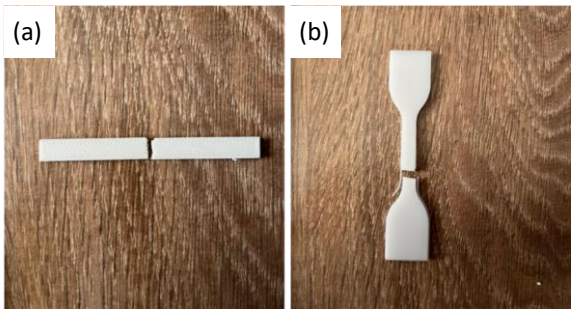
Çalışma kapsamında kompozitlerin mekanik, termal iletkenlik ve kristalografik özellikleri incelenmiştir. Mekanik özellikleri incelemek için çekme testi, darbe dayanımı testi ve yüzey sertliği testi yapılmıştır. Çekme testi numunesi ASTM D638 Tip IV standardına uygun olarak üretilmiştir. Kompozitlerin çekme mukavemeti, 5 mm/dk çapraz çene hızında gerçekleştirilen ve 5 kez tekrarlanan testlerin aritmetik ortalaması alınarak belirlenmiştir. Darbe dayanımı numunesi TS EN ISO 179-1 standardına uygun olarak üretilmiştir. Kompozitin darbe dayanımı, 16 joule enerjili TERCO marka darbe dayanımı cihazında gerçekleştirilen testlerin sonucu olarak belirlenmiştir. Darbe dayanımı belirlenirken, her test aynı parametreler altında 5 kez tekrarlanmıştır. Numunenin darbe dayanımı değeri, tekrarlanan testler sonucunda ölçülen darbe dayanımı değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak belirlenmiştir. Yüzey sertlik testleri Shore D sertlik test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey sertlik değerleri, hem çekme numunesinde hem de darbe dayanımı numunesinde yapılan 5 ayrı ölçümden elde edilen 10 ölçümün aritmetik ortalaması alınarak belirlenmiştir. Kompozitlerin kristalografik yapısı XRD analizi ile belirlenmiştir. XRD testleri, 3-90° aralığında 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilen X-ışını taramaları ile belirlenmiştir. Kompozitlerin kırılma davranışı, çekme testi numunesinin kırık yüzeyinde gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) testleri kullanılarak incelenmiştir. Kırılma davranışı, kırık yüzeylerin 35X büyütme oranında genel görüntüsü ve 1000X büyütme oranında ayrıntılı görüntüsü incelenerek belirlenmiştir. Kompozitlerin termal iletkenlik davranışını incelemek için FOX marka 50 model termal iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Termal iletkenlik özelliğini incelemek için 4 mm kalınlığında ve 30 mm çapında numuneler üretilmiştir. Şekil 2, çekme, darbe dayanımı ve termal iletkenlik test numunelerini göstermektedir.



Şekil 2. a) Darbe dayanımı test numunesi b) Çekme dayanımı test numunesi c) Isıl iletkenlik test numunesi

3. Bulgular

Kompozitlerin mekanik, termal iletkenlik ve kristalografik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Mekanik karakterizasyon testleri çekme, darbe dayanımı ve yüzey sertliği testlerinden oluşmuştur. Şekil 3, mekanik testlerde kullanılan numunelerin görüntülerini göstermektedir.



Şekil 3. a) Darbe dayanımı testinde kırılan test numunesi b) Çekme testinde kırılan test numunesi

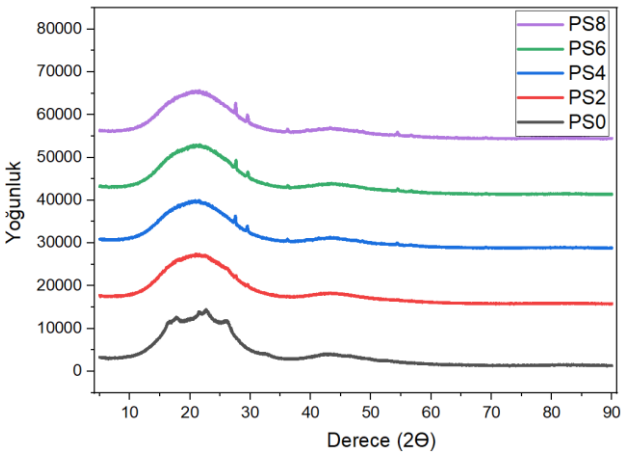
3.1. XRD deseni

Saf PET ve kompozitlerinin kristalografik yapısını incelemek için XRD analizi yapılmıştır. Genel olarak kristal polimerler genellikle XRD analizinde birkaç tepe noktası gösterirken, amorf polimerler nispeten geniş tepe noktaları gösterir. Saf PET'in XRD paterni Şekil 4'te gösterilmektedir. Saf PET, 17,83°, 22,89° ve 26,07°'de tepe noktaları göstermiştir. Ölçülen bu değerler literatürle uyumludur. Gupta, S., Park, S., Zhang, H. ve Agrawal, S. çalışmalarında benzer sonuçlar bulmuşlardır (Gupta *et al.* 2010, Park *et al.* 2021, Zhang *et al.* 2013, Agrawal *et al.* 2018). PS0 polimerinden farklı olarak PS2,

PS4, PS6 ve PS8 kompozitleri 25-30° değerlerinde yeni pikler sergilemiştir. Bu pikler literatürdeki değerler ile de uyumludur (Liao *et al.* 2018). Bu yeni piklerin sebebi PET matrisine ilave edilen SAN kompozitlerinin etkinliğinin artmasıdır. PET polimerinde SAN takviyesi ile tepe noktalarının azaldığı gözlemlenmiştir. PS8 kompozitinde neredeyse hiç tepe noktası oluşmamıştır. Bunun nedeni, XRD analizlerinde PET'in etkinliğinin azalmasıdır. Numunelerin kristallik derecesi, SAN takviye oranının artmasıyla birlikte artmıştır. Kristallik derecesinin artması, matris polimerinin takviye polimeriyle uyumlu bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Çalışmada kristallik derecesi Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır (Papajani 2015).

$$\text{Kristallik}\ (\%) = \frac{\text{Kristal pik}}{\text{bütün pikler}} \qquad (1)$$

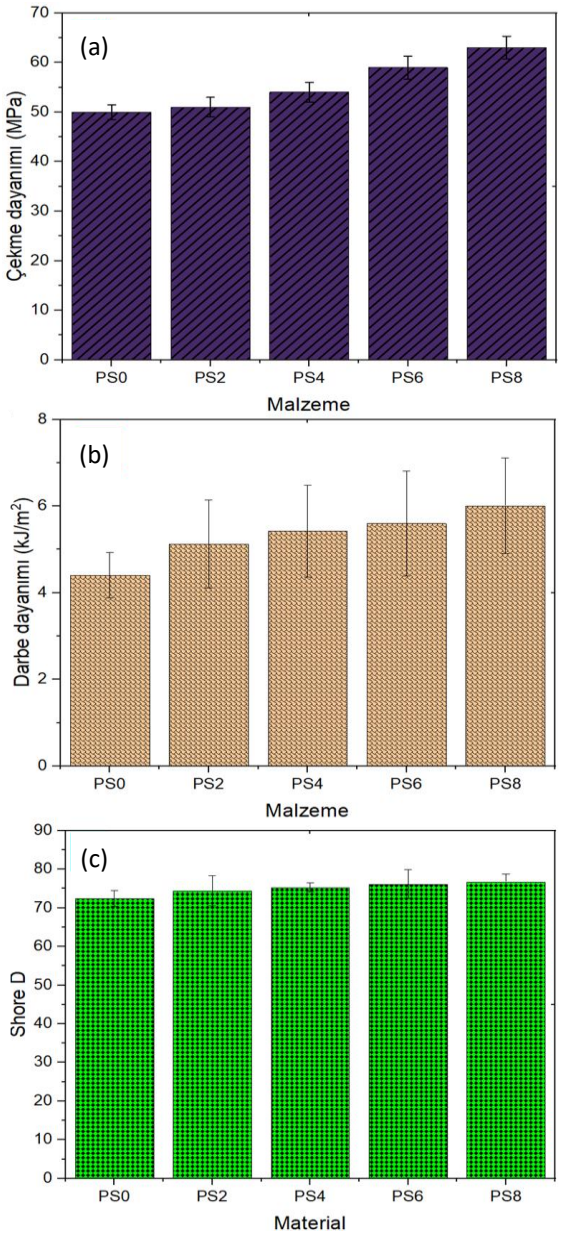
Genel olarak kristallik derecesinin artması nedeniyle mekanik özelliklerde de bir artış gözlenir. Buna göre, en yüksek mekanik özelliklerin PS8 polimerinde, ardından sırasıyla PS6, PS4 ve PS2 polimerlerinde gözlemlenmesi beklenmektedir. PS8 kompozitine ek olarak, saf PET'te de gözlemlenen kristal pikler diğer kompozitlerde de görülmektedir; ancak bu piklerin değeri takviye oranının artmasıyla azalmaktadır. Bunun nedeni, PET polimerini çevreleyen SAN polimerinin etkisini yeterince gösterememesidir (Şekil 4).



Şekil 4. Saf PET ve kompozitlerinin XRD deseni

3.2. Mekanik özellikler

Dixit M. ve ark., göre kompozit polimerlerin mekanik özellikleri uyumluluk derecesine, bileşimine ve kristalleşme derecesine bağlıdır. Matris polimeri ile takviye polimeri arasındaki uyumluluk neticesinde, güçlü bir ara yüzey bağı mekanik özellikleri iyileştirir (Dixit *et al.*2009). Şekil 5, kompozitlerin çekme mukavemeti, darbe dayanımı ve yüzey sertliği değerlerini göstermektedir. Şekil 5'te de gibi, kompozit polimerler arasındaki uyumluluk sonucunda mekanik özellikler iyileşmiştir. Mekanik özelliklerin artmasının bir başka nedeni de Song F. ve ark. (Song *et al.* 2016) tarafından bildirildiği gibi kristalleşme derecesinin artmasıdır. Saf PET'in çekme mukavemeti 50 MPa'dır ve bu sonuç literatürdeki sonuçlarla da uygundur (Korycki *et al.* 2022) (Şekil 5a).



Şekil 5. a) Saf PET ve kompozitlerin çekme mukavemeti, b) darbe mukavemeti, c) yüzey sertliği

PS2, PS4, PS6 ve PS8 kompozitlerinin çekme mukavemetleri sırasıyla 51,17, 54,21, 59,14 ve 61,41 olarak ölçülmüştür. Diğer bir deyişle, saf PET ile karşılaştırıldığında, PS2, PS4, PS6 ve PS8 kompozitlerinin çekme mukavemeti sırasıyla %2,34, %8,42, %18,28 ve %26,82 daha yüksektir. Çekme mukavemetindeki bu artışın, literatürde belirtildiği gibi (Antor *et al.* 2025), polimer matris ve polimer takviyesinin uyumluluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Saf PET'in darbe mukavemeti 4,404 kJ/m^2 olarak ölçülmüştür. Literatürde, Bocz K. ve ark. ile Gabriel S.A. ve ark. da saf PET'in darbe mukavemetinin yaklaşık 4 kJ/m^2 olduğunu bildirmiştir (Şekil 5b) (Sousa *et al.* 2023, *Bocz et al.* 2021). SAN

takviyesi, saf PET'in darbe dayanımını artırmıştır. En yüksek darbe dayanımı özelliği PS8 kompozitinde (6,01 kJ/m^2) bulunmuştur. SAN takviyesinin artmasıyla, saf PET'in darbe dayanımı da artmıştır. PS2 kompozitinde 5,124 kJ/m^2 (yüzde 16,39 artışla), PS4 kompozit 5,426 kJ/m^2 (yüzde 23,21 artışla), PS6 kompozit 5,6 kJ/m^2 (yüzde 27,16 artışla) ve PS2 kompozit 6,01 kJ/m^2 (yüzde 36,47 artışla) değerlerine sahiptir. Darbe dayanımındaki bu artış, Kajornprai, T. ve ark. tarafından belirtildiği gibi, kristalleşme derecesindeki artıştan kaynaklanmaktadır (Kajornprai *et al.* 2021). Kompozitlerde ölçülen yüzey sertliği değerleri Şekil 5c'de verilmiştir. Şekil 5'te gösterildiği gibi, saf PET'in yüzey sertliği 72,43 Shore D'dir. Literatürden, polimerlerin yüzey sertliğinin 50 ila 85 arasında değiştiği bilinmektedir (Mizera *et al.* 2012, Teymoorzadeh *et al.* 2015, Abd Razak *et al.* 2020), Yüzey sertliği, SAN polimer takviyesi ile hafifçe artmıştır. En yüksek yüzey sertliği değeri PS8 kompozitte bulunmuştur. Bu kompozit, saf PET'e kıyasla %5,92 daha yüksek sertlik değerine sahiptir. Sertlik değerindeki artış, polimerlerin uyumluluğu ve kristalleşme derecesindeki artıştan kaynaklanmaktadır.

Saf PET ve SAN ile takviye edilmiş kompozitlerde gerçekleştirilen mekanik testlerde ölçülen değerler Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Saf PET ve PET/SAN bazlı kompozitlerin mekanik özellikleri

Parametre		Malzeme				
	Birim	PS0	PS2	PS4	PS6	PS8
Çekme dayanımı	MPa	50,02	51,17	54,21	59,14	63,41
Darbe dayanımı	kJ/m^2	4,404	5,126	5,426	5,6	6,01
Yüzey sertliği	Shore D	72,43	74,43	75,29	76,14	76,71

Aynı parametre değerlerinde gerçekleştirilen 5 testin aritmetik ortalaması alınarak belirlenen özelliklerin standart sapma değerleri Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Saf PET ve PET/SAN bazlı kompozitlerde ölçülen standart sapma değerleri

	Standart sapma değeri		
Malzeme	**Çekme Dayanımı**	**Darbe dayanımı**	**Yüzey Sertliği**
PS0	1,50	0,52	2,08
PS2	2,00	1,02	3,92
PS4	2,00	1,06	1,15
PS6	2,30	1,21	3,70
PS8	2,30	1,10	2,08

3.3.Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Analizi

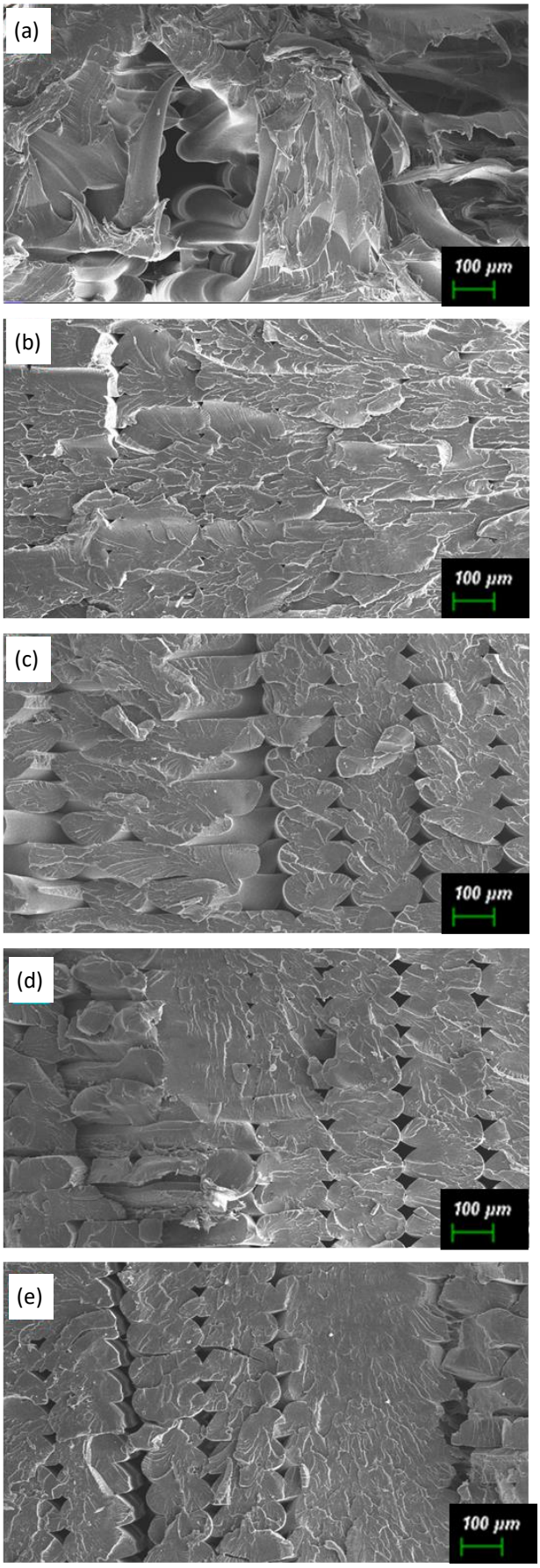
Saf PET ve kompozitlerinin çekme testi sonrasında kırılma yüzeyi SEM kullanılarak analiz edilmiştir. Kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 6'da ve Şekil 7'de gösterilmektedir. Numuneler SEM analizinden önce yüzey kontaminasyonlarını gidermek amacıyla temizlenmiştir. Elektriksel iletkenliği artırmak ve görüntü kalitesini iyileştirmek amacıyla numuneler ince bir altın (Au) kaplama ile kaplanmıştır. Görüntüler hem düşük büyütmede (35X) genel morfoloji hem de yüksek büyütmede (1000X) mikro yapı analizi için alınmıştır. Şekil 6'da ve Şekil 7'de gösterildiği gibi, saf PET ve kompozitlerin SEM görüntüleri arasında önemli farklılıklar vardır. Saf PET'in kırık yüzeyi son derece karmaşık ve pürüzlüdür. Ancak, PET matrisine SAN polimer takviyesi eklenmesiyle yüzey nispeten pürüzsüz hale gelmiştir.

Özellikle PS8 kompozitin kırık yüzeyi son derece pürüzsüzdür. Hem saf hem de kompozit malzemelerde mikro boşluklar gözlemlenmiştir. Bu boşluklar, eklemeli üretim sürecinden kaynaklanmaktadır (Anoop *et al.* 2019). Eklemeli üretim yöntemleri kullanılarak nesneler %100 yoğunlukta üretilse bile, yine de boşluklar oluşmaktadır (Rehmani *et al.* 2020 Ficzere *et al.* 2019). Şekil 6a, 35X büyütmede saf PET'in yüzey morfolojisini gösterirken, Şekil 7a, SEM analizinde 1000X büyütmede saf PET'in yüzey morfolojisini göstermektedir. Saf PET'in kırık yüzeyi çoğu polimere kıyasla pürüzsüz olsa da, PET kompozitlere kıyasla karmaşık ve pürüzlüdür. Mircea R. ve arkadaşları da çalışmalarında saf PET'in kırık yüzeyinin benzer olduğunu tespit etmişlerdir (Rusu *et al.* 2019).

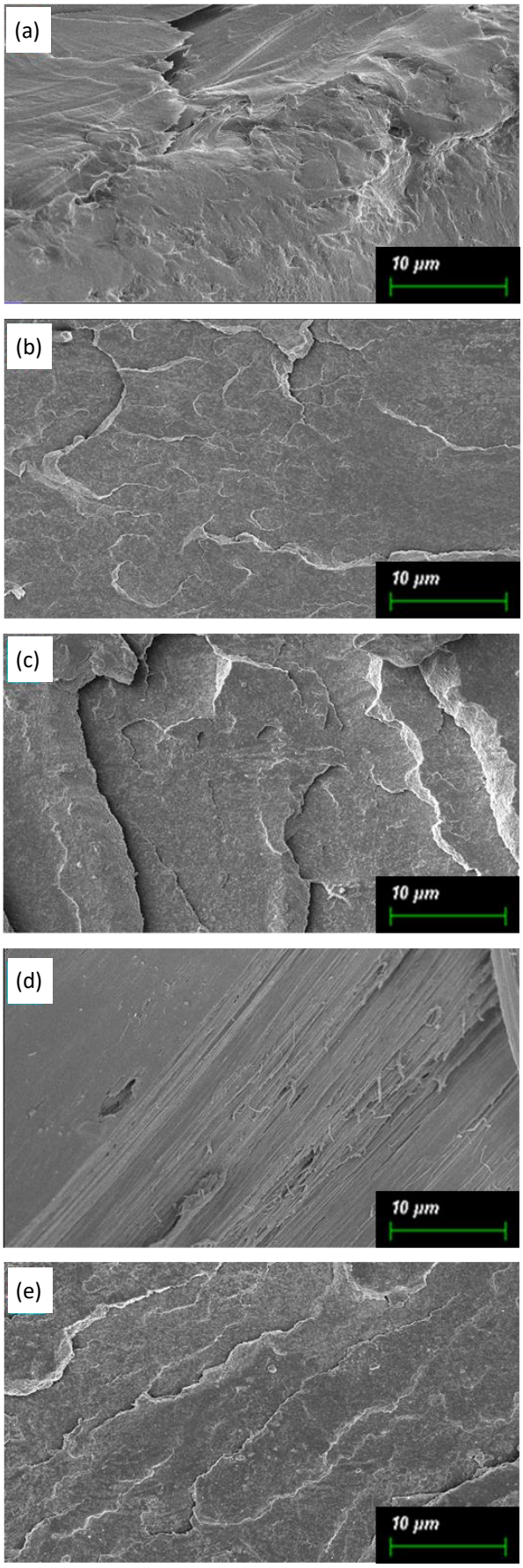
PS2 kompozitin kırık yüzey morfolojisinin ayrıntılı ve genel görünümü sırasıyla Şekil 6b ve Şekil 7b'de gösterilmektedir. Şekil 6b, kompozitin kırık yüzeyinin saf PET'in etkisiyle pürüzlü olduğunu göstermektedir. Bu, PET'in PS2 kompozitin kırılma davranışında hala etkili olduğunu göstermektedir. PS4, PS6 ve PS8 kompozitlerinin kırılma davranışı benzer özellikler göstermiştir. Hem 35X hem de 1000X büyütmede kırılma yüzeyleri son derece pürüzsüzdür. PET ve SAN polimerlerinin uyumlu karışımı nedeniyle, kompozitin kırılma yüzeyi son derece pürüzsüzdür. Lago D. ve diğerleri, polimerlerin uyumluluğunun mekanik ve diğer özellikleri iyileştirdiğini belirtmiştir (Lago *et al.* 2019).

3.4. Termal iletkenlik katsayısı

Polimerlerin düşük termal iletkenlik katsayısı önemli dezavantajlarından biridir. Polimerin kullanım alanına bağlı olarak, termal iletkenlikteki küçük bir fark bile önemli sonuçlara yol açabilir. Bu nedenle, bu çalışmanın amaçlarından biri, PET'in termal iletkenliğini, az da olsa iyileştirmektir. Literatürde, PET'in termal iletkenliği oda sıcaklığında 0,19 W/mK olarak belirtilmektedir (Lopes *et al.* 2004). Ayrıca, saf SAN polimerinin termal iletkenlik katsayısı oda sıcaklığında 0,19-0,20 W/mK aralığındadır (Mathur *et al.* 2016).



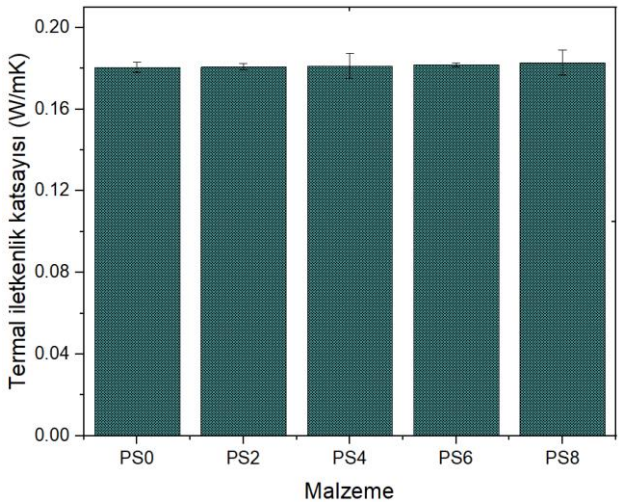
Şekil 6. Saf PET ve kompozitlerinin 35X büyütmede görüntüleri a) PS0'ın 35X büyütmesi b) PS2'nin 35X büyütülmüş görüntüsü c) PS4'ün 35X büyütülmüş görüntüsü d) PS6'nın 35X büyütülmüş görüntüsü e) PS8'in 35X büyütülmüş görüntüsü



Şekil 7. Saf PET ve kompozitlerinin 35X büyütmede görüntüleri a) PS0'ın 1000X büyütmesi b) PS2'nin 1000X büyütülmüş görüntüsü c) PS4'ün 1000X büyütülmüş görüntüsü d) PS6'nın 1000X büyütülmüş görüntüsü e) PS8'in 1000X büyütülmüş görüntüsü

Literatürden anlaşılabileceği gibi, katkı oranına bağlı olarak, saf PET'e takviye olarak SAN polimerinin eklenmesiyle termal iletkenlik değerinin artması beklenmektedir.

Bu çalışmada, saf PET'in ısıl iletkenliği, FOX marka 50 model ısıl iletkenlik cihazı ile yapılan 5 ölçümün aritmetik ortalaması ile belirlenmiştir. Buna göre, saf PET'in ısıl iletkenliği 0,1785 W/mK'dir. Bu sonuç literatürle uyumludur (Lopes *et al.* 2004, Olenka et al 2001). Saf PET'e SAN ilavesiyle, katkı maddesi oranına bağlı olarak termal iletkenlik hafifçe artmıştır. PS8 kompozitin termal iletkenliği, saf PET'inkinden %3,5 daha yüksektir (PS8 kompozitin termal iletkenlik katsayısı: 0,1847 W/mK). PS2, PS4, PS6 ve PS8 kompozitlerinin termal iletkenliği sırasıyla 0,18074, 0,181175, 0,181775 ve 0,18475 W/mK olarak ölçülmüştür. Bu değerlere göre, PS2, PS4, PS6 ve PS8 kompozitlerinin termal iletkenliği, saf PET'inkinden sırasıyla %1,26, %1,49, %1,83 ve %3,50 daha yüksektir. Ölçülen tüm değerler, saf PET ve saf SAN polimerinin termal iletkenlik değeri sınırları içindedir ve beklendiği gibi, SAN polimer katkı oranı arttıkça kompozitin termal iletkenliği de artmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. Saf PET ve kompozitlerin termal iletkenlik özellikleri

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, PET polimerinin mekanik ve termal iletkenlik özelliklerini iyileştirmek için SAN takviyesi yapılmıştır. Ağırlıkça dört farklı takviye oranında kompozitler üretilmiş ve standartlara uygun olarak çekme, darbe dayanımı ve termal iletkenlik numuneleri üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik, termal iletkenlik, kristalografik ve kırılma yüzey morfolojileri deneysel olarak incelenmiştir. Üretimde eriyik biriktirme modelleme yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada, SAN ile takviye edilmiş PET polimerin mekanik özellikleri, saf PET'e kıyasla iyileşmiştir. Takviye oranının artmasıyla mekanik özelliklerdeki artış daha yüksek olmuştur. En yüksek SAN takviyesine sahip PS8 polimerinin gerilme mukavemeti, saf PET'ten %26,82 daha yüksektir. Bu özellik, PS6, PS4 ve PS2 polimerlerinde sırasıyla saf PET'ten %18,28, %8,42 ve %2,34 daha yüksektir. Ayrıca, PS8, PS6, PS4 ve PS2 kompozitlerinin darbe dayanımı, saf PET'e göre sırasıyla %36,47, %27,15, %23,21 ve %16,39 daha yüksektir. Örnekler üzerinde yapılan yüzey sertlik analizleri, PET kompozitlerin yüzey sertlik değerinin saf PET'e göre ortalama %5 daha yüksek olduğunu göstermiştir. PET/SAN kompozitlerin yüksek kristalleşme derecesinin mekanik testlerdeki bu artışın nedeni olduğu düşünülmekte olup, bu durum yapılan XRD analizi ile doğrulanmıştır. Ayrıca, ölçümler kompozitlerin saf PET'e göre ortalama %2,02 daha yüksek termal iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, saf PET'e SAN takviyesinin eklenmesinin termal iletkenliğini artırdığını göstermiştir. PET/SAN kompozitlerinde gözlenen termal iletkenlik artış oranlarını (%1–3,5) görece sınırlıdır. Ancak bu artışlar, polimer esaslı malzemelerin doğası göz önüne alındığında uygulama açısından anlamlıdır. Nitekim polimerlerin intrinsik olarak düşük termal iletkenlik katsayılarına sahip olması nedeniyle, küçük oranlı iyileşmeler dahi ısı transfer performansında dikkate değer farklar oluşturabilmektedir. Bu bağlamda, elde edilen %3,5'e varan artış, özellikle eklemeli imalat ile üretilen numunelerde katmanlar arası ısı birikiminin azaltılması, termal gerilmelerin düşürülmesi ve boyutsal kararlılığın iyileştirilmesi açısından önem arz etmektedir. Ayrıca bu tür sınırlı ancak sistematik artışlar, elektronik muhafazalar, düşük güç yoğunluklu ısı yayılım uygulamaları ve ısı birikiminin kritik olduğu polimer bileşenlerde performans iyileştirmesi sağlayabilmektedir. Geliştirilen kompozitin, mekanik ve termal özellikler açısından saf PET'in yeterli olmadığı alanlarda kullanılabileceği söylenebilir.

Etik Standartlar Bildirgesi
Yazar tüm etik standartlara uyduğunu beyan eder.

Yazarlık Katkı Beyanı
Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak

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

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

Teşekkür

Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje numarası 2023/171).

5. Kaynaklar

Ales, M., Miroslav, M., Zdenek, H., David, M., Michal, S., Jakub, C., Martin, B., Ovsik, M., (2012). Properties of HDPE after radiation cross-linking. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation, 6*. 584-591.

Alyamaç-Seydibeyoğlu, E. (2004). Impact Modified Poly (Ethylene terephthalate) – Organoclay Nanocomposites. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 134.

Aneesh, N., Piyush, S., Vishal, S., Diwan, P., K., (2020). Effect of UV-irradiation on the optical properties of transparent PET polymeric foils. *Materials Today: Proceedings*, 21, 2105-2111. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.330.

Anoop, M.S, Senthil P., (2019). Homogenisation of elastic properties in FDM components using microscale RVE numerical analysis. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 41, 540. https://doi.org/10.1007/s40430-019-2037-8

Antor, R.I., Bithi, A.M., Nahin, A.M., (2025). Variation in mechanical properties of polymer composites with reinforcements from different animal origins—a comprehensive review. *International Journal of Polymer Science* 4184239. https://doi.org/10.1155/ijps/4184239.

Bocz, K., Ronkay, F., Decsov, K.E., Molnár, B., Marosi, G., (2021). Application of low-grade recyclate to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 185, 109505. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109505

Campbell, R.I., David, B., Gibson, Ian., (2012). Additive manufacturing: Rapid prototyping comes of age. *Rapid Prototyping Journal*, 18. https://doi.org/10.1108/13552541211231563.

Dal Lago, E., Boaretti, C., Piovesan, F., Roso, M., Lorenzetti, A., Modesti, M., (2019). The Effect of Different Compatibilizers on the Properties of a Post-Industrial PC/PET Blend. *Materials*, 12(1), 49. https://doi.org/10.3390/ma12010049

Dashan, M., Jie, Z., Xianqing, Z., Xinhe, Z., Shikui, J., Haiqing, B., (2023). Direct 3D Printing of Recycled PET/PP Granules by Shear Screw Extrusion. *Polymers*. 15, 4620. https://doi.org/10.3390/polym15244620.

Dixit, M., Mathur, V., Gupta, S., Baboo, M., Sharma, K., Saxena, N. S., (2009). Morphology, miscibility and mechanical properties of PMMA/PC blends. *Phase Transitions*, 82, 866–878. https://doi.org/10.1080/01411590903478304

Eren, G., Seyfi, Ş., Özgür Ö., (2023). Pattern and filament optimization for 3D-printed reinforcements to enhance the flexural behavior of cement-based composites. *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies*, 8, 1, 3. https://doi.org/10.47481/jscmt.1207739.

George, G., Balakrishnamurthy. S.K., Shivamurthy, B., Raghav, G.R., Rengaraj, M., Senthil, T., (2025). Preparation and characterization of SiC particle enhanced polyester fabric/epoxy hybrid composites. *Polymer Composites*, 46, 12780-12789. https://doi.org/10.1002/pc.29897.

Haradhan M., (2025). Polyethylene Terephthalate (PET): An Overview on Production, Consumption, and Recycling. *Art and Society*, 4, 30-35. https://doi.org/10.63593/AS.2709-9830.2025.07.004.

Jeefferie, A.R., Sit,i W., Noraiham, M., Poppy, P., Rosidah, J., Pindo, T., (2020). The Effects of R-HDPE/R-PP Formulation Ratio into mechanical, Thermal and Morphological Behaviour of r-HDPE/r-PP polymeric blends. *Journal of Engineering and Management in Industrial System*. 8, 1-9. https://doi.org/10.21776/ub.jemis.2020.008.02.1.

Juraj, B., Peter, K., Miloš, M., Michal, S., (2018). Experimental testing of PLA biodegradable thermoplastic in the frame of 3D printing FDM technology. *MATEC Web of Conferences*. 157, 06001. https://doi.org/10.1051/matecconf/201815706001

Kaeem J., (2019). Experimental investigation on mechanical behaviour and parameters of FDM printed carbon fibre reinforced PET-G and PET-G. *International Journal of Engineering & Technology*, 8, 295-301. https://doi.org/10.14419/ijet.v8i3.27327.

Kajornprai, T., Suttiruengwong, S., Sirisinha, K., (2021). Manipulating Crystallization for Simultaneous Improvement of Impact Strength and Heat Resistance of Plasticized Poly(l-lactic acid) and Poly(butylene succinate) Blends. *Polymers*, 13, 3066. https://doi.org/10.3390/polym13183066

Kartal, Y. (2025). Investigation of Additive Manufacturing of Biocompatible Objects: Optimization of Degradation, Mechanical and Physical Properties. *Scientia Iranica*. https://doi.org/10.24200/sci.2025.65162.9325

Kartal Y. (2025). Reinforced biocomposites: Improvement of mechanical properties of 3D printed short carbon fiber reinforced PLA composites Via optimization. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. 239(12):4526-4536. https://doi.org/doi:10.1177/09544062251323034

Kartal Y. (2026).Thermal annealing assisted 3D printing: Enhancement of the mechanical and thermal properties of a SiC reinforced PET polymer in the FDM process. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*. 240(1), 1081-1093. https://doi.org/doi:10.1177/09544089251346883

Kartal, Y., Metin, A.U. & Das, M.T. (2026). Laser annealing-integrated 3D printing of PP/BN composites: mechanical and thermal performance. Polymer Bulletin, 83, 91. https://doi.org/10.1007/s00289-025-06209-0

Kartal, Y., & Kantık, S., (2026). Optimisation of Production Parameters of ASA Based Materials in Additive Manufacturing Process by Taguchi L16 Method. International Journal of Engineering Research and Development, 18(1), 1-11. https://doi.org/10.29137/ijerad.1746449

Korycki, A., Garnier, C., Irusta, S., Chabert, F., (2022). Evaluation of Fatigue Life of Recycled Opaque PET from Household Milk Bottle Wastes. *Polymers*, 14(17), 3466. https://doi.org/10.3390/polym14173466

Krause, B., Liguoro, A., Pötschke, P., (2021). Blend Structure and n-Type Thermoelectric Performance of PA6/SAN and PA6/PMMA Blends Filled with Single walled Carbon Nanotubes. *Nanomaterials*, 11, 1146. https://doi.org/10.3390/nano11051146. 2021.

Kumar, R., & Naiju, C.D., Senthil M., Padmanabhan K., Naol. D., (2021). Evaluation and Comparison of Mechanical Properties of PETG and CF - PETG Fabricated using FDM Process of Additive Manufacturing. *SAE Technical Papers*, 1, https://doi.org/10.4271/2021-28-0208.

Laureijs, R. E., Roca, J. B., Narra, S. P., Montgomery, C., Beuth, J. L., and Fuchs, E. R. H., (2017). Metal Additive Manufacturing: Cost Competitive Beyond Low Volumes. *ASME. Journal of Manufacturing Science Engineering,* 139(8): 081010. https://doi.org/10.1115/1.4035420

Liao, Y,j., Wu, Xl., Zhu, L., (2018). Synthesis and properties of novel styrene acrylonitrile/polypropylene blends with enhanced toughness. *Chemistry Central Journal*, 12, 78. https://doi.org/10.1186/s13065-018-0447-9

Lopes, Cristina, L., and Maria, F., (2004). Thermal conductivity of PET/(LDPE/Al) composites determined by MDSC. Polymer Testing, 23, 637-643. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting. 2004.01.013.

Mahros, D., Jauza, L., Gaguk, J., Yuni, H., Aris, M., (2024). Feasibility study of PETG filament using FDM 3D printing technique for throttle sleeve products. *ScienceRise*. 2, 32-41. https://doi.org/10.21303/2313-8416.2024.003683.

Miaozi, H., and Alois, S., (2021). Polypropylene/poly(ethylene terephthalate) microfibrillar reinforced composites manufactured by fused filament fabrication. *Journal of Applied Polymer Science*, 138. https://doi.org/10.1002/app.50557.

Muhammad R., Swapna J., Khalid A., (2020). Study of Microchannels Fabricated Using Desktop Fused Deposition Modeling Systems. *Micromachines,* 12, 14. https://doi.org/10.3390/mi12010014.

Olenka, L. & Silva, E. & Santos, Washington & Muniz, Edvani & Rubina, A. & Cardoso, Lisandro & Medina, Antonio & Miranda, Luiz & Baesso, Mauro & Bento, Antonio. (2001). Evaluation of the thermophysical properties of modified and dyed poly(ethylene terephthalate) films. *Journal of Physics D Applied Physics,* 34. 2248-2254. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/15/302.

Peter, F., and Norbert, L., (2019). Evaluation opportunities of SEM pictures by CAD software. *Design of Machines and Structures* 9, 20-24. https://doi.org/10.32972/dms.2019.011.

Park, S., Thanakkasaranee, S., Shin, H., Lee, Y., Tak, G., & Seo, J. (2021). PET/Bio-Based Terpolyester Blends with High Dimensional Thermal Stability. *Polymers,* 13(5), 728. https://doi.org/10.3390/polym13050728

Papajani, B., Qoku, E., Malkaj, P., et al., (2015). The study of phase compound and the degree of crystallinity of recycled LDPE by X-ray diffractometer and optical microscope, *Int J Sci Res*, 4(2): 2228-2232.

Prasad, G., Arunav, H., Dwight, S., Ghosh, M. B., Jayadev, A., & Nair, D. I. (2024). Advancing Sustainable Practices in Additive Manufacturing: A Comprehensive Review on Material Waste Recyclability. *Sustainability*, 16(23), 10246. https://doi.org/10.3390/su162310246

Praveen, B., Burris, D.L. Jason, A., Toney, C., Richard, S., Linda, S., (2005). Effect of matrix morphology on the wear and friction behavior of alumina nanoparticle/poly (ethylene) terephthalate composites. *Wear*. 258, 1437-1443. https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.077.

Rakib Hasan R., Ahmed, Md & Abul, B., Shafinur R., Mahfuz, Md & Ahmed S., Khan H., (2024). FDM printing process and its Biomedical Application. *Chemical Research and Technology*, 1, 138-149. https://doi.org/10.22034/chemrestec.2024.467346 .1021.

Ramesh M., Panneerselvam, K., (2020). PLA-Based Material Design and Investigation of Its Properties

by FDM. *Advances in Additive Manufacturing and Joining,* 1, 229-241. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9433-2_20.

Rupam R., Paramasivan K., Sanjib, A., Subhash P., Dipten, M., (2023). Development of high specific strength acrylonitrile styrene acrylate (ASA) structure using fused filament fabrication. *Progress in Additive Manufacturing,* 8, 1-11. https://doi.org/10.1007/s40964-023-00420-z.

Rusu, M., & Radu, S., & Moldovan, C., Sarosi, C., Mazilu, A., Rusu, L., (2019). Mechanical and structural properties of composites made from recycled and virgin polyethylene terephthalate (PET) and metal chip or mesh wire. *MATEC Web of Conferences*, 299, 06007. https://doi.org/10.1051/matecconf/201929906007

Sandhya, G., Dinesh P., Mahesh B., Kananbala S., Saxena, N., (2010). Investigation of Al Schottky junction on n-type CdS film deposited on polymer substrate. *Frontiers of Optoelectronics in China*, 3, 321-327. https://doi.org/10.1007/s12200-010-0102-0.

Santosh, A., Ninad, I., Uttam, M., Vir, J.R., Pradip, M., (2018). Effect of Aqueous HCl with Dissolved Chlorine on Certain Corrosion-Resistant Polymers. ACS Omega. 3, 6692-6702. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00515.

Sheikh, T., Behdinan, K., (2024). Fused Deposition Modelling of Thermoplastic Polymer Nanocomposites: A Critical Review. *C,* 10, 29. https://doi.org/10.3390/c10020029.

Sinan, O., Yehia, I., Caleb, I., Mohamed, K., Ahmed, E., Roger, K., (2022). Thermal Conductivity of 3D-Printed Continuous Pitch Carbon Fiber Composites. *Additive Manufacturing Letters*, 4, 100106. https://doi.org/10.1016/j.addlet.2022.100106.

Sodeifian, G., Ghaseminejad, S., Yousefi, A., (2019). Preparation of Polypropylene/Short Glass Fiber Composite as Fused Deposition Modeling (FDM) Filament. *Results in Physics*, 12. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.065.

Song, F., Wang, Q., Wang, T., (2016). The effects of crystallinity on the mechanical properties and the limiting PV (pressure× velocity) value of PTFE. Tribology International, 93, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.09.017

Sousa, J., Oliveira, R., Santos, A., Gamallo, O., Araujo, L., Middea, A., Cid, Y., Nora C., R., (2023). Superabsorbent biodegradable CMC membranes loaded with propolis: Peppas-Sahlin kinetics release. *Polímeros*, 33. https://doi.org/10.1590/0104-1428.20230010.

Swar, S., Máková, V., Rysová, M., Lovětinská-Šlamborová, I., Voleský, L., Stibor, I., (2017). Biocompatible surface modification of poly(ethylene terephthalate) focused on pathogenic bacteria: Promising prospects in biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 134. https://doi.org/10.1002/app.44990.

Teymoorzadeh, H., Rodrigue, D., (2015). Biocomposites of Wood Flour and Polylactic Acid: Processing and Properties. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 9, 1-6. https://doi.org/10.1166/jbmb.2015.1510.

Thomas, D., Gilbert, S., (2014). Costs and Cost Effectiveness of Additive Manufacturing. *National Institute of Standards and Technology*, 1176. https://doi.org/10.6028/NIST.SP.1176.

Tsironi, T., Chatzidakis, S., Stoforos, N., (2022). The future of polyethylene terephthalate bottles: Challenges and sustainability. *Packaging Technology and Science*, 35. https://doi.org/10.1002/pts.2632.

Veidt, M., Albermani, F., Daniel, W., Nikzad, M., Griffiths, J., Hargreaves, D., Mcaree, P., Meehan, P., Tan, A., (2007). Thermo-Mechanical Properties of a Metal-filled Polymer Composite for Fused Deposition Modelling Applications. *Source.* 7, 123-131

Vinayak, G., Pravin, K., Hrushikesh, K., (2020). Mechanical and Thermo-mechanical Properties of Carbon fiber Reinforced Thermoplastic Composite Fabricated Using Fused Deposition Modeling Method. *Materials Today: Proceedings*. 22, 1786-1795. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.012.

Vishal, M., Kananbala, S., (2016). Thermal response of polystyrene/poly methyl methacrylate (PS/PMMA) polymeric blends. *Heat and Mass Transfer*, 52, https://doi.org/10.1007/s00231-016-1779-4.

Wang, J., Yang, B., Lin, X., Gao, L., Liu, T., Lu, Y., Wang, R., (2020). Research of TPU Materials for 3D Printing Aiming at Non-Pneumatic Tires by FDM Method. *Polymers,* 12, 2492. https://doi.org/10.3390/polym12112492.

Wang, L., Sanders, J. Gardner, D., Han, Y., (2018). Effect of fused deposition modeling process parameters on the mechanical properties of a filled polypropylene. *Progress in Additive Manufacturing*, 3, 1-10. https://doi.org/10.1007/s40964-018-0053-3.

Yadavalli, V., Myadam, A., Telu, S., (2024). FDM 3D-Print on Thermoplastic Polyurethane (TPU) with Different Process Parameters Using Gyroid and Zigzag Infill Patterns. *Research and Development*, 11, 11203. https://doi.org/10.4236/oalib.1111203.

Yanar, F. N., & Kartal, Y. (2026). Yüksek Mekanik Özellikler ve Boyutsal Doğruluk Temelli Yaklaşımın Eklemeli İmalat Yönteminde Taguchi Metodu ile Optimizasyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(1), 190-199. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1708300

Yehia, I., Ahmed, E., Jonathon S., Garrett M., Roger K., (2020). Effective thermal conductivity of 3D-printed continuous fiber polymer composites. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 6, 1-12. https://doi.org/10.1080/20550340.2019.1710023.

Zhang, H., Song, J., Liu, C., (2013). Immobilization of α-Fe2O3 Nanoparticles on PET Fiber by Low Temperature Hydrothermal Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 7403–7412. https://doi.org/10.1021/ie400019t.

Zihni, Ç., (2025). The Effect of FDM Process Parameters on The Machinability of PET-G material: Delamination Analysis Using the Taguchi Approach. International *Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 9, 310-319. https://doi.org/10.46519/ij3dptdi.1704399.

Zisopol, D., Minescu, M., Iacob, D., (2024). A Study on the Influence of FDM Parameters on the Compressive Behavior of ASA Parts. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 14, 16237-16241. https://doi.org/10.48084/etasr.8067.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Düzeltme Makalesi / Erratum Article
e-ISSN: 2149-3367 **DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.2001735**
CITE: Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering. **26(4)** (2026) 1024-1024

İslahiye-Hassa Trası Katkılı Çimento Harçlarının Dayanım ve Dayanıklılık Özelliklerinin Araştırılması

Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 13.07.2026
Kabul/Accepted: 17.07.2026
Yayımlandı/Published: 03.08.2026

Investigation of the Strength and Durability Properties of Cement Mortars with Islahiye-Hassa Trace Additive

Hadaan PEHLİVAN[1*], Mahmut AYTEKİN[2]

[1] Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kilis, Türkiye
[2] Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, İnşaat Teknolojisi Programı, Kilis, Türkiye

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz
Düzeltme istenen makale künyesi:

Pehlivan, H., & Aytekin, M. (2024). İslahiye-Hassa Trası Katkılı Çimento Harçlarının Dayanım ve Dayanıklılık Özelliklerinin Araştırılması. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(1), 90-102. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1280918

Yukarıda künye bilgileri verilen makale için yazar tarafından düzeltme talebinde bulunulmuştur. Makalenin başlık bölümünde birinci yazar ismi sehven "Hadan Pehlivan" olarak yazıldığı makale yayınından sonra tespit edilmiştir. Yazarın yazılı talebine istinaden ilgili bilgi aşağıda belirtilen şekliyle düzeltilmiştir. Okuyucuların ve kullanıcıların bilgisine sunarız.

Anahtar Kelimeler: *Düzeltme makalesi*

Abstract
The article for which correction is requested:

Pehlivan, H., & Aytekin, M. (2024). İslahiye-Hassa Trası Katkılı Çimento Harçlarının Dayanım ve Dayanıklılık Özelliklerinin Araştırılması. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(1), 90-102. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1280918

The author has made a correction request for the article whose information is above. The first author's name was mistakenly written as "Hadan Pehlivan" in the title section and detected after the article was published. The relevant information has been added upon the author's written request, as stated below. We present it to the information of readers and users.

Keywords: *Erratum article*

Yazar Adı / Author Name:
Hadaan PEHLİVAN

**Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hadaan PEHLİVAN* *e-posta/e-mail: hadaantaban@kilis.edu.tr*