



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXII

SAYI / NUMBER: 2

NİSAN / APRIL 2022

## FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

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

## Afyon Kocatepe Üniversitesi FEN ve MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University  
Journal of Science and  
Engineering



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

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

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

*Afyon Kocatepe University*  
*Journal of Science and Engineering*

Cilt / Volume 22  
Sayı / Number 2

e – ISSN: 2149-3367

NİSAN 2022

APRIL 2022



## **Derginin Amacı ve İÇeriği**

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

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

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

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

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

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

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

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

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ**  
*Afyon Kocatepe University*  
*Journal of Science and Engineering*

**İMTİYAZ SAHİBİ/OWNER**

---

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

**EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF**

---

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

**YARDIMCI EDİTÖR/ ASSOCIATE EDITOR**

---

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

**ALAN EDİTÖRLERİ / EDITORIAL BOARD**

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mustafa Serhat BAŞPINAR, Metallurgy and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)  
*e-mail: sbaspinar@aku.edu.tr*

Mustaque Hossain, Civil Engineering, Kansas State University, (USA)  
*e-mail: mustak@k-state.edu*

Ramazan ŐEVİK, Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)  
*e-mail: ramazansevik03@yahoo.com*

Regita Bendikiene, Department of Production Technologies, Kaunas University of Technology,  
(Lithuania)  
*e-mail: regita.bendikiene@ktu.lt*

Sinan SARAÇLI, Statistics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)  
*e-mail: ssaracli@aku.edu.tr*

Yüksel OĞUZ, Electrical Electronics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)  
*e-mail: yukseloguz@aku.edu.tr*

**ADRES/ADDRESS:**

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Ahmet Necdet Sezer Kampusu, 03200, AFYONKARAHİSAR  
Telefon: 444 03 03 / 1460-1470  
Belgegeçer: 0 272 218 14 62  
e-posta: fmbd@aku.edu.tr

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

#### FİZİK / PHYSICS (11)

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Yıldız İç Yapı Modellerinin Asterosismik Olarak İncelenmesi The Astroseismic Analysed of Stellar Interior Models Zeynep ÇELİK ORHAN	<b>021101 (262-267)</b>
---	-------------------------

#### KİMYA / CHEMISTRY (12)

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Monoaminoksidaz İnhibitörü Olarak Propargil Yan Zinciri Taşıyan Yeni Şalkon Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Moleküler Modelleme Çalışmaları Synthesis, Characterization and Docking Studies of New Chalcone Derivatives Carrying Propargyl Side Chain as a Monoaminoxidase Inhibitor Derya OSMANİYE, Begüm Nurpelin SAĞLIK	<b>021201 (268-274)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Bazı Yeni 3-Alkil-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin in vitro Antioksidan ve Antimikrobiyal Özellikleri In vitro Antioxidant and Antimicrobial Activities of Some Novel 3-Alkyl-4-[3-methoxy-4-(p-nitrobenzoxy)-benzylideneamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones Sevda MANAP, Haydar YÜKSEK, Zeynep EKİNCİ, Elif SEL	<b>021202 (275-281)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> İmin Bağlı İnorganik ve Organik Bileşiklerin Plastikleştirilmemiş Poli(vinil klorür) İçin Termal Stabilizatör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması Investigation of Usability of Imine Bonded Inorganic and Organic Compounds as Thermal Stabilizers for Unplasticized Poly(vinyl chloride) Burak AY, Yener GÖKBULUT	<b>021203 (282-290)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> 2-Aminoantrakınon ile Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrot Kullanılarak Nitrobenzenin Elektrokimyasal Tayini Electrochemical Determination of Nitrobenzene Using a Glassy Carbon Electrode Modified with 2-Aminoanthraquinone Faysal SELİMOĞLU, Züleyha KUDAŞ	<b>021204 (291-300)</b>



<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Hermite-Hadamard-Fejer Tipi Eşitsizliklerin Güçlü s-η Konveks Fonksiyonlarıyla İlgili Bazı Sonuçlar Some Results Related to Strongly s-η Convex Functions of Hermite-Hadamard-Fejer Type Inequalities Hasan ÖĞÜNMEZ, Nurila TOIGOMBAEVA	<b>021301 (301-306)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Odd Genelleştirilmiş Yarı Lojistik Weibull-Rayleigh Dağılımı: Özellikleri ve Bir Uygulama Odd Generalized Half-Logistic Weibull Rayleigh Distribution: Properties and an Application Ceren ÜNAL, Gamze ÖZEL	<b>021302 (307-314)</b>

## MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Hidrojen Peroksit Uygulamasının Hasat Sonrası Depolama Döneminde Çilek (Fragaria ananassa, var. Festival) Meyvelerinin Fizyo-kimyasal Özellikleri Üzerine Etkileri The Effects of Hydrogen Peroxide Application on Physio-chemical Properties of Strawberry (Fragaria ananassa, var. Festival) Fruits in Postharvest Storage Period Selman ULUIŞIK	<b>025401 (315-323)</b>
--	-------------------------

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Hidronik Isıtma Sistemli Asfalt Üstyapılarda Gömülü Boruların Farklı Tabakalarda Yer Aldığı Durumlarda Aşınma Tabakasında Meydana Gelen Gerilmelerin İncelenmesi Investigation of Stress Occurring in the Wearing Layer in Cases of Embedded Pipes in Different Layers in Asphalt Pavements with Hydronic Heating System Hüseyin AKBULUT, Lale ATILGAN GEVREK	<b>025601 (324-331)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Dar Hız Kesici Tümsek ve Geniş Hız Kesici Tümsek Geçişlerinde Maruz Kalınan Titreşim Seviyeleri Vibration Levels Exposed at Speed Bump and Speed Hump Transitions Ufuk KIRBAŞ	<b>025602 (332-341)</b>

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Klasik Laminasyon Teorisinin Üç Boyutlu Yazıcı ile Eriyik Yığıma Modelleme Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş Plastiklere Uygulanması ve Tam Alanlı Yüzey Gerinim Haritalanması Application of Classical Lamination Theory to Fused Deposition Method 3-D Printed Plastics and Full Field Surface Strain Mapping Çağatay YILMAZ, Hafiz Qasim ALİ, Mehmet YILDIZ	<b>025701 (342-352)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC Kompozitlerin Yüksek SiC Takviyesi ile Üretimi ve Karakterizasyonu Production and Characterization of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC Composites with High SiC Reinforcement Serhatcan Berk AKÇAY, Temel VAROL, Hüseyin Can AKSA, Onur GÜLER	<b>025702 (353-365)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Biyoyumlu Polimerik Kürelerden 5-Fluorourasilin Kontrollü Salımı Controlled Release of 5-Fluorouracil from Biocompatible Polymeric Beads Merve OLUKMAN ŞAHİN, Oya ŞANLI	<b>025703 (366-376)</b>

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Yüreğil (Emirdağ) Kireçtaşlarının Mineralojik-Petrografik ve Jeokimyasal Özellikleri The Mineralogical-Petrographical and Geochemical Properties of Yüreğil (Emirdağ) Limestones Metin BAĞCI, Sami Serkan İŞOĞLU, Ahmet YILDIZ	<b>025801 (377-389)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Aksu Çayı Havzası (Tefenni-Burdur) Su Kaynaklarının Hidrojeokimyasal İncelemesi Hydrogeochemical Investigation of Water Resources in the Aksu Stream Basin (Tefenni-Burdur) Ayşen DAVRAZ, Simge VAROL	<b>025802 (390-404)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Konya Güneyindeki Miyosen Yaşlı Karbonatlı Kayaçların Doğal Yapıtaşı Olarak Kullanılabilirliğinin Değerlendirilmesi Evaluation of the Usability of Miocene Aged Carbonate Rocks as Natural Building Stone in South of Konya Fetullah ARIK, Figen UYSAL, Yeşim ÖZEN	<b>025803 (405-416)</b>

<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Paleosismoloji Çalışmalarında Kolüvyal Çökellerdeki Su İçeriğinin Lüminesans Tarihlendirmeye Etkisinin Değerlendirilmesi; Soma-Kırkağaç Fayı'ndan Bir Örnek</p> <p>Evaluation of the Effect of Water Content in Colluvial Sediments on Luminescence Dating in Paleoseismology Studies; An Example From Soma-Kırkağaç Fault</p> <p>Mustafa SOFTA, Mehmet UTKU</p>	<p><b>025804 (417-430)</b></p>
---	--------------------------------

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

<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Pleksiglas Takozların Farklı Frekans ve Çaptaki Ultrasonik Probların Muayene Hassasiyetine Etkisi</p> <p>Comparison of Measurement Accuracy of Ultrasonic Probes at Frequencies and Diameters in Railway Wheel Inspection</p> <p>Emre GÖRGÜN</p>	<p><b>025901 (431-435)</b></p>
<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Metanol Benzin Karışımlarının Bir Benzin Motorunun Performans ve Emisyonları Üzerine Etkisi</p> <p>Effect of Methanol Gasoline Blends on the Performance and Emissions of a Gasoline Engine</p> <p>İdris CESUR</p>	<p><b>025902 (436-443)</b></p>

*MÜHENDİSLİK DİĞER / OTHER ENGINEERING (72)*

<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Farklı Çalışma Parametrelerinde Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği Simülasyonu ile Kritik Isı Akısının Tahmini</p> <p>Estimation of Critical Heat Flux in Different Operating Parameters by Computational Fluid Dynamics Simulation</p> <p>Ayşe Nur ESEN</p>	<p><b>027201 (444-453)</b></p>
--	--------------------------------

## Araştırma Makalesi / Research Article

## Yıldız İç Yapı Modellerinin Asterosismik Olarak İncelenmesi

Zeynep ÇELİK ORHAN<sup>1</sup><sup>1</sup>Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümü, İzmir.e-posta: zeynep.celik@ege.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9424-2339>

Geliş Tarihi: 06.02.2022

Kabul Tarihi: 05.04.2022

## Öz

Yıldızların yapı ve evrimin anlamak için genel olarak iç yapı modellerine başvurulmaktadır. Yıldızları en iyi temsil eden modeller gözlem parametreleriyle birlikte belirlenmektedir. Bunun için elde edilen modellerin çıktı verileri gözlem verileriyle kıyaslanmaktadır. Bir yıldız modeller yardımıyla merkezinden yüzeyin kadar temsil edilebilmektedir. Yıldızlardan alınan fotonlar sayesinde gözlem ile modellerin yüzey parametreleri kıyaslanabilir. Ancak yıldızların model merkezi koşullarının gözlemlerle kıyaslanması oldukça zordur. Günümüzde ise gelişen teknoloji ve uzay teleskopları sayesinde artık yıldızların merkez ve merkezi bölgeleri hakkında gözlemsel verilere sahip olunabilmektedir. Bu alanda en önemli gelişmeler yıldız sismolojisi (asterosismoloji) sayesinde olmuştur. Asterosismolojiyle iç yapı modelleri daha detaylı olarak incelenebilir ve yıldızlara ait temel parametreler doğrudan gözlemsel veriler kullanılarak daha kolay ve hassas olarak belirlenebilir. Bu çalışmada güneş kompozisyonunda olan 1.00-1.60  $M_{\odot}$  kütle aralığındaki iç yapı modelleri incelendi. MESA evrim koduyla elde edilen bu modellerin asterosismik olan ve asterosismik olmayan parametreleri birbiriyle kıyaslandı. Bu sayede yıldızların tespit edilmesi zor olan yaşa dair ilişkiler elde edildi. Modellerden elde edilen  $2\Delta v/R^3$  ile yaş arasında bir lineer ilişki ilk kez bu çalışmada bulundu.

## Anahtar kelimeler

Yıldız sismolojisi; Yıldız iç yapı modelleri; Güneş benzeri titreşim frekansları; Yıldız temel parametreleri

## The Astroseismic Analysed of Stellar Interior Models

## Abstract

The stellar interior models are generally used to understand the structure and evolution of stars. The models that best represent the stars are decided by the observation parameters. For this purpose, the output data of the models obtained are compared with the observation data. A star can be represented from its core to the surface with the help of models. While the surface observation parameters and model surface parameters can be compared thanks to the photons taken from the stars, it is very difficult to compare the central conditions. Today, thanks to the developing technology and space telescopes, stellar seismology (asteroseismology) can now have observational data about the core and central regions of the stars. Thus, the internal structure models can be examined in more detail and the basic direct observation parameters of the stars can be determined more easily and precisely. In this study, models in solar composition were examined for the mass range of 1.00-1.60  $M_{\odot}$  with the MESA evolution code. Thanks to these models, the asteroseismic and non-asteroseismic parameters of the star were compared with each other. In this way, information about the age, which is difficult to detect, was obtained with the internal structure models of the stars. Here, the first time, a linear relationship was found between  $2\Delta v/R^3$  obtained from the models and age.

## Keywords

Asteroseismology; Stellar interior models; Solar-like oscillation frequencies; Stellar fundamental parameters

## 1. Giriş

Yıldızların yapı ve evrimini anlamak için yıldızların merkezlerinden yüzeyine kadar kaliteli gözlem verilerine ve iç yapı modellerine ihtiyaç vardır. Bu amaçla yıldızlardan gelen fotonlardan elde edilen gözlemsel veriler iç yapı modelleri ile birlikte incelenmektedir. Ancak fotometri ya da tayfçekerle

alınan bu fotonlar, yıldızların en son salınan yüzey katmanı hakkında bilgi vermektedir. Bu yüzden yıldızların merkezi bölgelerini gözlemlerle açıklamak oldukça zordur. Yine de birkaç gözlemsel yöntemle yıldızların ötekleri hakkında doğrudan bilgi alınabilmektedir. Örneğin yıldızların merkezi bölgelerinde nükleer tepkimeler sonucunda üretilen

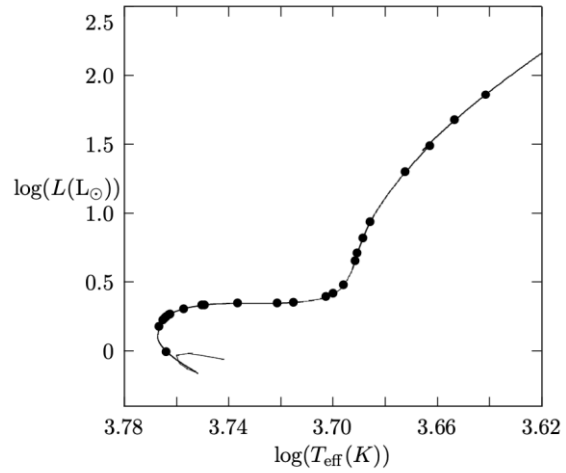
nötrinolar bu amaçla kullanılabilir. Nötrinolar ortamla hiçbir tepkimeye girmeyen parçacıklar oldukları için merkezde üretildikleri gibi yıldızın yüzeyinden salınmaktadırlar. Ortamla etkileşime girmeyen nötrinoların gözlem verilerini elde etmek bir o kadar da zordur. Nötrinoların gözlenmesi için yeryüzünde özel gözlemevleri vardır, örneğin Super-Kamiokande detektör gibi (Abe *et al.* 2014). Bu nötrinolar yakalanarak yıldızların ötekleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Ancak bize yakın olduğu için en iyi bildiğimiz olan Güneş'te bile nötrino yakalama sorunu yaşanmaktadır. Bu yüzden de yıldızların merkezi koşulları hakkında detaylı bilgi edinmek için bu yöntemden daha farklı gözlem tekniklerine ihtiyaç vardır.

Yıldızların merkezi bölgelerini görebildiğimiz bir diğer çalışma alanı da yıldız sismolojisi (asterosismoloji). Günümüzde gelişen teknoloji ve Kepler (2009) ve TESS (2017) uzay teleskopları sayesinde çok sayıda titreşim yapan yıldız gözlemi yapılmıştır. Bu tür yıldızların ötek bölgeleri, gözlem ve model verileri kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir.

Yıldızlarda görülen titreşimler genel olarak p (presure, basınç) ve g- (gravity, çekim) kaynaklıdır. Bu titreşimlerin sürdürücü kuvvetleri sırasıyla basınç ve çekim kuvvetleridir. p- modlu titreşimler basınç kaynaklı olup güneş benzeri titreşim yapan yıldızlarda görülmektedir. Bu yıldızlarda ince bir konvektif katmanın varlığı tür titreşimlerin oluşabilmesi için yeterlidir (Chaplin and Miglio 2013). Uzay teleskopları sayesinde güneş benzeri titreşim yapan çok sayıda anakol ve evrimleşmiş yıldız tespit edilmiştir. g-modlu titreşimler çekim kaynaklıdır. Bu tür titreşimler kütle bakımından yoğun olan beyaz cücelerde ve güneş benzeri titreşim yapan yıldızların öteklerinde meydana gelmektedir. Bu tür titreşimler güneş benzeri titreşim yapan yıldızlarda merkezi tuzaklanmaktadır ve yıldızların yüzeyine ulaşamamaktadır. Bu yüzden g-modlu titreşimlerin bu yıldızlarda gözlenmesi mümkün değildir. Ancak evrimle beraber ötekte g-modu yüzeyde p- modu gibi davranan karma modların ortaya çıkmasıyla artık yıldızların ötekleri

hakkında bilgi edinmek mümkündür (Chaplin and Miglio 2013). Bu yüzden karma mod gösteren güneş benzeri titreşim yapan evrimleşmiş yıldızlar önemli bir çalışma alanıdır (Chaplin and Miglio 2013, Kjeldsen and Bedding 1995, Metcalfe *et al.* 2014, Mathur *et al.* 2012).

Bu çalışmada 1.00 -1.60  $M_{\odot}$  kütle aralığı için MESA (Paxton *et al.* 2013) evrim koduyla anakol ve evrimleşmiş modeller yapılmıştır. Bu yıldız iç yapı modellerinin ADIPLS (Christensen-Dalsgaard 2008) paketiyle adyabatik titreşim frekansları hesaplanmıştır. Böylece modellerle elde edilen asterosismik olan ve olmayan temel parametreler birlikte incelenmiştir. Bu sayede ilk kez frekanslardan hesaplanan büyük ayrılma ( $\Delta\nu$ ) ile yaş arasında lineer bir ilişki tespit edilmiştir. Bu çalışmanın 2. kısımda MESA ile yapılan iç yapı modellerinin özelliklerine değinilmiştir. 3. ve 4. kısımlarında yapılan incelemelerden elde edilen bulgulara ve sonuç ve tartışmalara sırasıyla yer verilmiştir.

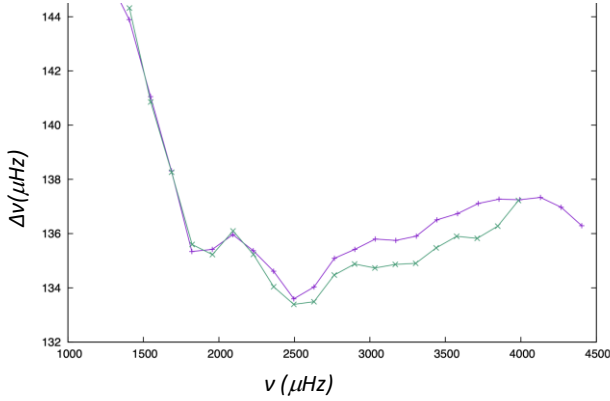


**Şekil 1.** 1.00  $M_{\odot}$  modeli için elde edilen iç yapı modellerinin sıklığını veren grafik.

## 2. MESA İç Yapı Modellerinin Özellikleri

1.00 -1.60  $M_{\odot}$  kütle aralığı için iç yapı modelleri yapılmıştır. Bunun için MESA evrim kodunun 15140 numaralı en güncel versiyonu kullanılmıştır. MESA evrim kodunun bu versiyonu için Güneş değerleri olan  $Z=0.0172$ ,  $Y=0.2745$  ve  $a=1.8125$  olarak alınmıştır (Çelik Orhan 2021). 1.00-1.60  $M_{\odot}$  kütle

aralığında her bir kütle için yapılan modellerde anakol ve anakol sonrası evrim aşamaları Şekil 1'deki gibi göz önünde bulundurulmuştur. Yapılan iç yapı modelleri difüzyonu ve konvektif fırlatmayı (overshooting) içermemektedir.



**Şekil 2.** Yapılan Güneş modelinin (mor çizgiler) ve Güneş'in BiSON gözlem (yeşil çizgiler) titreşim frekanslarının kıyaslandığı  $\Delta v$ -v grafiği.

Şekil 1'da MESA evrim koduyla yapılan  $1.00 M_{\odot}$ 'e ait modelin HRD diyagramında hangi sıklıkla ve evrelerde modellerinin yapıldığı gösterilmiştir. Yapısal bir değişimin yakalanması için özellikle anakolu terk ettikten sonra model sıklığı artırılmıştır. Dev kolunun son evresinde sadece iki model yapılmıştır. Diğer kütleler için de buna benzer aralıklarla modeller hesaplanmıştır.

Modellerin frekansları ADIPLS (Chirstensen-Dalgaard 2008) paketi yardımıyla hesaplanmıştır. Bunun için her modelin fgong dosyası elde edilmiştir. Bu elde edilen fgong dosyalarıyla ADIPLS paketinde gerekli düzenlemeler yapılarak modellerin adyabatik titreşim frekansları hesaplanmıştır. Daha sonra bu frekanslar kullanılarak Şekil 2'deki gibi büyük ayrılmaya karşı frekans ( $\Delta v$ -v) grafiği çizilmiştir. Bu grafikteki frekansların ortalamasından modellerin büyük ayrılma değeri hesaplanmıştır. Ayrıca bu büyük ayrılmaya karşı frekans grafiklerinde görülen düşmelerden minimum frekanslar tespit edilmiştir (Çizelge 1).

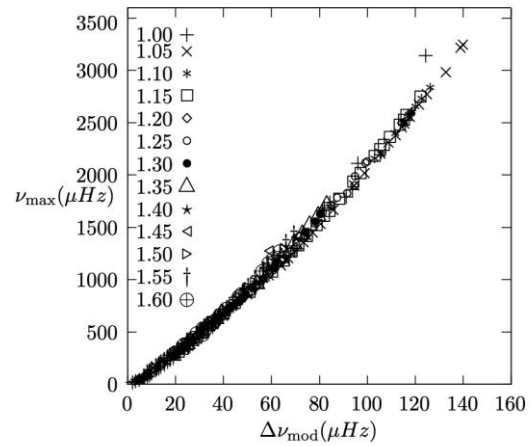
$1.00 M_{\odot}$  kütlelerinden başlanılarak  $0.05 M_{\odot}$  adımlarla  $1.60 M_{\odot}$  kütleye kadar toplam 12 farklı kütle için iç yapı modelleri yapılmıştır. Çizelge 1'de modellere ait asterosismik olan ve olmayan temel parametrelere

yer verilmiştir. Bu çizelgede sırasıyla model kütlesi ( $M$ ), büyük ayrılma ( $\Delta v$ ), model yarıçapı ( $R$ ), ısıtması ( $L$ ) ve etkin sıcaklığı ( $T_{\text{eff}}$ ), modellerden belirlenen konvektif katmanın kütlesi ve yarıçapı (sırasıyla  $M_{\text{con}}$  ve  $R_{\text{con}}$ ), maksimum frekans genliği ( $v_{\text{max}}$ ), frekanslarda görülen minimumlar ( $v_{\text{min0}}$ ,  $v_{\text{min1}}$  ve  $v_{\text{min2}}$ ) yüzey adyabatik indeksi ( $\Gamma_{1s}$ ) ve yaş ( $t$ ) yer almaktadır. Bu veriler, evrimleşmiş ve anakol modellerinin yapısını incelerken gerekli olan temel parametrelerdir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Modellerin Asterosismik Olarak İncelenmesi

$1.00$ - $1.60 M_{\odot}$  kütle aralığında yapılan modeller için adyabatik titreşimleri frekansları elde edilmiştir. Bu frekanslar kullanılarak Şekil 2'deki gibi  $\Delta v$ -v grafiği her bir yıldız için çizilmiştir. Şekil 2'de Güneş için yapılan iç yapı modelinin titreşim frekanslarıyla BiSON gözlem titreşim frekansları (Chaplin *et al.* 1999) kıyaslanmıştır. Bu sayede MESA ile yapılan Güneş kalibrasyonun gözlemlerle ne kadar uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 2'deki  $\Delta v$ -v grafiğine  $f(x)=a$  lineer temsili yapılarak modellerin ortalama  $\Delta v$  değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca grafiklerde görülen frekans düşmelerinden modellere ait  $v_{\text{min0}}$ ,  $v_{\text{min1}}$  ve  $v_{\text{min2}}$  frekansları elde edilmiştir (Yıldız *et al.* 2014, 2015, 2016). Bunlar yüksek frekanstan düşük frekansa göre sırasıyla  $v_{\text{min0}}$ ,  $v_{\text{min1}}$  ve  $v_{\text{min2}}$  olarak adlandırmıştır. Modellerden belirlenen  $\Delta v$  ve minimum frekansları Çizelge 1'de yer almaktadır.



**Şekil 3.**  $1.00$  - $1.60 M_{\odot}$  kütle aralığında yapılan evrimleşmiş modeller için hesaplanan  $v_{\text{max}}$  ve  $\Delta v$  değişimini veren grafik.

Bu tür yıldızlarda gözlenen bir diğer asterosismik parametre ise maksimum frekans genliği olan  $v_{max}$ 'tir. Modellerin  $v_{max}$  değeri Denklem 1'den hesaplanmıştır (Brown *et al.* 1991).

$$\left(\frac{v_{max}}{v_{max,\odot}}\right)^3 = \left(\frac{M}{M_{\odot}}\right) \left(\frac{R}{R_{\odot}}\right)^{-2} \left(\frac{T_{eff}}{T_{eff,\odot}}\right)^{-0.5} \quad (1)$$

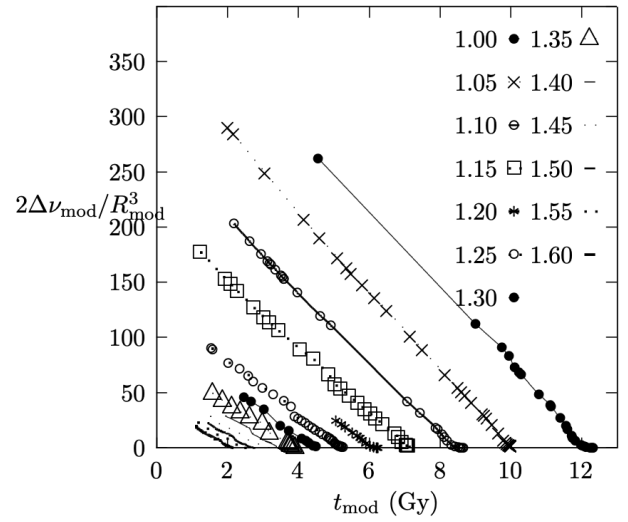
burada M, R ve  $T_{eff}$  değerleri sırasıyla model kütlesi, yarıçapı ve etkin sıcaklığıdır.  $\odot$  ile Güneş temsil edilmektedir.  $v_{max}$  değerini hesaplanırken  $T_{eff,\odot} = 5777 K$  olarak alınmıştır (Kjeldsen and Bedding 1995, Yıldız *et al.* 2014). Şekil 3'te modellerden elde edilen  $v_{max}$  ile ortalama  $\Delta v$  değeri birlikte çizilmiştir. Bu sayede hesaplanan  $v_{max}$  ve  $\Delta v$  değerleri kıyaslanmıştır. Hem evrimleşmiş hem de anakol modelleri için  $\Delta v$  ile  $v_{max}$  arasındaki lineer ilişkinin korunduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca modellerden belirlenen bu iki frekans değerinin doğru hesaplanıp hesaplanmadığı bu grafikte test edilmiştir. Şekil 3'teki  $\Delta v$  ile  $v_{max}$  değerlerinin saçılma göstermemesi bunun kanıtıdır.

### 3.2. Modellerin Asterosismik Olan ve Asterosismik Olmayan Parametrelerinin Kıyaslanması

1.00-1.60  $M_{\odot}$  kütle aralığındaki modellerin adyabatik titreşim frekansları elde edildikten sonra modellerin asterosismik olan ve olmayan parametreleri birlikte incelenmiştir. Özellikle gözlemlerle oldukça hassas bir şekilde belirlenen  $\Delta v$  ile modellerden elde edilen temel parametreler kıyaslanmıştır. Bunun için Şekil 4'teki grafik çizilmiştir. Böylece belirlemesi oldukça zor olan yıldız yaşları ile  $\Delta v$  arasında lineer bir ilişki elde edilmiştir. Şekil 4'te elde edilen bu ilişki esas olarak  $\Delta v/R^3$  ile yaş arasındadır. Bu lineer ilişki oldukça önemli bir sonuçtur, çünkü bu ilişki hem 1.00 -1.60  $M_{\odot}$  gibi geniş bir kütle aralığı için benzerdir hem de evrimleşmiş ve anakol modellerinin hepsini kapsamaktadır. Bunlara ek olarak bu ilişkiden gözlemlerle hassas olarak belirlenebilen  $\Delta v$  ve ölçeklendirme ilişkisinden ya da modellerden hesaplanan yarıçap kullanılarak yıldızların yaşlarının hassas olarak hesaplanabileceği ortaya çıkmıştır.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada güneş benzeri titreşim yapan ve kütle aralığı olan 1.00 -1.60  $M_{\odot}$  olan evrimleşmiş ve anakol yıldız iç yapı modelleri asterosismik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bunun için MESA evrim koduyla yapılan modellerin ADIPLS paketiyle adyabatik titreşim frekansları hesaplanmıştır. Çizelge 1'de asterosismik olan ve olmayan model parametreleri verilmiştir. Çizelge 1'de yer alan asterosismik olan ve olmayan tüm parametreler detaylıca incelenmiştir. Bu sayede yıldız modellerinden elde edilen asterosismik olan ve olmayan temel parametreler arasında ilişkiler elde edilmiştir.



Şekil 4. Modellerden belirlenen  $2\Delta v/R^3$  ile yaş arasındaki ilişkiyi veren grafik.

Asterosismik parametrelerle yıldız modellerinin birlikte incelenmesi iç yapı modellerinin geliştirilmesi için önemli bir yöntemdir. Bu sayede yıldızların merkez ve merkezi bölgeleri hakkında daha detaylı bilgi edinilebilir. Bu çalışmada da yıldız modellerinin temel parametreleriyle model adyabatik titreşim frekansları birlikte incelenmiştir. Böylece yıldızlarda önemli olan ve tespit edilmesi çok zor olan yaş ile büyük ayrılma arasında lineer bir ilişki tespit edilmiştir. Bu ilişki de gözlemlerle hassas olarak belirlenen büyük ayrılma ve ölçeklendirme ilişkileriyle hesaplanabilen yarıçap kullanılmaktadır. Bu sayede güneş benzeri titreşim yapan yıldızların  $\Delta v/R^3$  ile yaş arasındaki lineer ilişki kullanılarak yıldızların yaşları bilgi sahibi olunabilir. Bu ilişki güneş benzeri titreşim yapan evrimleşmiş ve anakol yıldızlar için geçerlidir.

Son olarak maksimum frekans genliği  $v_{\max}$  ile  $\Delta v$  arasındaki lineer ilişkinin anakol modellerinde olduğu gibi incelenen tüm kütle aralığındaki evrimleşmiş yıldızlarda geçerli olduğu bu çalışmada açıkça görülmektedir (Şekil 3).

**Çizelge 1:** 1.00 -1.60  $M_{\odot}$  modelleri için elde edilen asterosismik olan ve olmayan temel parametrelere örnek.

$M$	$\Delta v_{\text{mod}}(\mu\text{Hz})$	$R (R_{\odot})$	$L (L_{\odot})$	$T_{\text{eff}} (K)$	$M_{\text{con}} (M_{\odot})$	$R_{\text{con}} (R_{\odot})$	$v_{\max}(\mu\text{Hz})$	$v_{\text{min}0}(\mu\text{Hz})$	$v_{\text{min}2}(\mu\text{Hz})$	$v_{\text{min}1}(\mu\text{Hz})$	$\Gamma_{1s}$	$t (Gy)$
1.00	124.63	0.9835	0.9853	5802	0.9775	0.7123	3145.78	-----	1957.28	2635.81	1.6377	4.570
1.00	96.23	1.1987	1.5039	5842	0.97819	0.84455	2110.54	-----	1350.42	1803.54	1.63413	9.000
1.05	77.465	1.4834	2.2958	5837	1.02695	1.02673	1447.71	1620.33	1260.58	944.245	1.63221	8.907
1.05	67.182	1.6348	2.5358	5701	1.0058	1.05060	1206.29	1348.94	1024.79	766.31	1.6348	9.207
1.10	27.758	2.9412	4.7445	4907	0.3831	0.73298	418.10	427.89	261.23	-----	1.6465	8.338
1.10	20.615	3.5667	6.76368	4933	0.9342	0.61259	285.40	492.22	296.54	234.39	1.6479	6.429
1.15	115.444	1.1602	2.1739	6158	1.1451	0.93091	2520.53	-----	221.43	1651.41	1.6092	2.090
1.15	109.725	1.2008	1.8709	6165	1.4545	0.96425	2354.52	-----	2054.00	1504.65	1.6075	2.734
1.20	22.935	3.4263	2.6.519	4987	0.2834	0.6934	335.58	353.54	274.46	216.31	1.6484	6.038
1.20	14.279	4.6821	11.434	4901	0.2827	0.6934	335.58	353.54	276.46	216.31	1.6482	6.142
1.25	63.400	1.7915	4.1894	6174	1.2478	1.4625	1149.17	1086.46	816.30	447.21	1.5945	4.200
1.25	61.507	1.8298	4.2893	6143	1.2473	1.4795	1104.19	1041.49	735.45	806.49	1.5976	4.300
1.30	42.668	2.3696	4.5497	5480	1.4563	1.3544	725.02	612.49	443.47	262.95	1.6456	4.237
1.30	37.142	2.5831	4.3526	5190	0.8341	1.1398	626.89	519.71	338.77	-----	1.6829	4.316
1.35	54.293	2.027	5.8049	6297	1.3495	1.7458	959.76	980.50	709.65	445.00	1.5686	3.199
1.35	39.608	2.5155	4.7208	5368	1.089	1.3269	675.04	729.22	556.23	412.20	1.6475	3.705
1.40	41.862	2.4631	7.2053	6029	1.3961	1.9542	688.92	662.11	468.28	303.11	1.6049	3.100
1.40	40.463	2.5281	7.0851	5938	1.3916	1.9164	664.17	614.04	456.78	256.18	1.6155	3.133
1.45	47.467	2.2498	7.7925	6434	1.4499	2.0463	827.94	980.85	645.75	342.35	1.5358	2.516
1.45	40.473	2.5395	8.1993	6134	1.4487	2.1113	665.53	687.13	472.62	293.06	1.5890	2.702
1.50	41.581	2.4831	9.2105	6386	1.4999	2.2588	705.81	835.81	544.76	300.81	1.5413	2.132
1.50	39.824	2.5671	9.2997	6295	1.4997	2.2643	665.08	750.50	503.95	283.30	1.5590	2.350
1.55	48.955	2.2548	7.6227	6391	----	-----	884.02	982.24	661.98	161.61	1.5471	1.952
1.55	48.629	2.2606	7.8256	6246	-----	-----	877.29	997.39	687.20	113.46	1.5393	1.945
1.60	32.185	3.0432	1.5513	6104	1.59881	2.54597	512.69	561.60	371.27	232.86	1.58827	1.941
1.60	31.477	3.1085	1.0806	5941	1.5941	2.4375	477.37	477.80	331.50	195.04	1.61118	1.957



## Teşekkür

Bu çalışma 118F352 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmektedir. Ayrıca Beni her konuda destekleyen Prof. Dr. Mutlu YILDIZ'a ve her zaman yanımda olan oğlum Emirhan Sami'ye, annem Ayşe ve babam Sami ÇELİK'e çok teşekkür ederim.

## 5. Kaynaklar

Abe, K. et al., 2014. Calibration of the Super-Kamio-  
kande detector. *Nuclear Instruments and Methods in  
Physics Research A*, **737**, 253–272.

Brown T.M., Gilliland R. L., Noyes R. W., Ramsey L. W.,  
1991. Detection of possible p-mode oscillations on  
Procyon. *Astrophysical Journal*, Part 1, **368** 599-609.

Chaplin, W. J., Elsworth, Y., Isaak, G. R., Miller, B. A., New,  
R., 1999. Skew-symmetric solar P modes in low-l  
BiSON data. *Monthly Notices of the Royal  
Astronomical Society*, **308**, 424–430.

Chaplin W. J. and Miglio A., 2013. Asteroseismology of  
Solar-Type and Red-Giant Stars. *Annual Review of  
Astronomy and Astrophysics*, **51**, 353-392.

Chirstensen- Dalsgaards J., 2008. Lecture Notes on Stellar  
Oscillations. *Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus  
Universitet, and Teoretisk Astrofysik Center,*  
Danmarks Grundforskningsfond, **345**, 215-355.

Çelik Orhan, Z., 2021. Asteroseismic analysis of eight  
solar-like oscillating evolved stars in the open cluster  
NGC 6811. *Monthly Notices of the Royal Astronomical  
Society*, **506**, 4413–4420.

Kjeldsen, H., Bedding, T. R., 1995. Amplitudes of stellar  
oscillations: the implications for asteroseismology.  
*Astronomy and Astrophysics*, **293**, 87-106.

Mathur S., Hekker S., Trampedach R., Ballot J.,  
Kallinger T. et al., 2012. A Uniform Asteroseismic  
Analysis of 22 Solar-type Stars Observed by Kepler.  
*The Astrophysical Journal*, **749**, 14.

Metcalfe T. S., Creevey O. L., Doğan G., Mathur S., Xu, H.  
et al., 2014. Properties of 42 Solar-type Kepler Targets  
from the Asteroseismic Modeling Portal. *The  
Astrophysical Journal Supplement Series*, **214**, 27, 13.

Paxton B., Cantiello M., Arras P., Bildsten L., Brown E.F. et  
al., 2013. Modules for Experiments in Stellar  
Astrophysics (MESA): Planets, Oscillations, Rotation,  
and Massive Stars. *The Astrophysical Journal  
Supplement*, **208**, 1, article id. 4, 42.

Yıldız M., Çelik Orhan Z., Aksoy Ç., Ok S., 2014. Funda-  
mental properties of solar-like oscillating stars from

frequencies of minimum  $\Delta\nu$  - I. Model computations  
for solar composition. *Monthly Notices of the Royal  
Astronomical Society*, **441**, 2148-2158.

Yıldız M., Çelik Orhan Z., Kayhan C., 2015. Fundamental  
properties of solar-like oscillating stars from  
frequencies of minimum  $\Delta\nu$  - II. Model computations  
for different chemical compositions and mass.  
*Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*,  
**448**, 3689-3696.

Yıldız M., Çelik Orhan Z., Kayhan C., 2016. Fundamental  
properties of Kepler and CoRoT targets - III. Tuning  
scaling relations using the first adiabatic exponent.  
*Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*,  
**462**, 1577-1590.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 021201 (268-274)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 021201 (268-274)

DOI: 10.35414/akufemubid.946219

Araştırma Makalesi / Research Article

# Monoaminoksidaz İnhibitörü Olarak Propargil Yan Zinciri Taşıyan Yeni Şalkon Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Moleküler Modelleme Çalışmaları

Derya OSMANİYE<sup>1,2\*</sup>, Begüm Nurpelin SAĞLIK<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, 26470, Eskişehir, Türkiye<sup>2</sup>Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Doping ve Narkotik Maddeler Laboratuvarı, 26470, Eskişehir, TürkiyeSorumlu yazar e-posta: dosmaniye@anadolu.edu.tr\* ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0499-436X>  
bnsaglik@anadolu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0151-6266>

Geliş Tarihi: 01.06.2021

Kabul Tarihi: 10.03.2022

## Öz

Monoamin oksidazlar (MAO), endojen ve ekzojen aminlerin oksidatif deaminasyonundan sorumlu enzim ailesidir. MAO-A ve MAO-B olarak isimlendirilen iki izoformdan oluşan MAO enzimi nörotransmitterlerin metabolizmasındaki rollerinden dolayı nöropsikiyatrik ve nörodejeneratif bozuklukların tedavisi için ilaçların geliştirilmesinde önemli hedeflerdir. Özellikle MAO-B inhibitörlerinin Parkinson hastalığı (PH) ve Alzheimer hastalığı (AH) gibi en sık görülen nörodejeneratif hastalıkların tedavisinde sıklıkla tercih edildiği bilinmektedir. Bu amaçla, bu çalışma kapsamında yeni propargil-şalkon türevleri sentezlenmiş ve yapı tayinleri <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi (HRMS) metotları kullanılarak aydınlatılmıştır. *In vitro* aktivite testleri sonucunda elde edilen veriler **2c** kodlu bileşiğin MAO-B inhibitörü olarak umut vaat edici olduğunu ortaya koymuştur. Gerçekleştirilen moleküler modelleme çalışmaları ile bileşik **2c**'nin hMAO-B enzim aktif bölgesindeki bağlanma ve etkileşim noktaları belirlenmiştir.

### Anahtar kelimeler

Monoaminoksidaz;  
Şalkon; Propargil; *In vitro* enzim inhibisyonu; Moleküler docking

## Synthesis, Characterization and Docking Studies of New Chalcone Derivatives Carrying Propargyl Side Chain as a Monoaminoxidase Inhibitor

### Abstract

Monoamine oxidases (MAO) are a family of enzymes responsible for the oxidative deamination of endogenous and exogenous amines. The MAO enzyme, which consists of two isoforms named MAO-A and MAO-B, are important targets in the development of drugs for the treatment of neuropsychiatric and neurodegenerative disorders due to their role in the metabolism of neurotransmitters. It is known that MAO-B inhibitors are frequently preferred in the treatment of the most common neurodegenerative diseases such as Parkinson's disease (PD) and Alzheimer's disease (AD). For this purpose, within the scope of this study, new propargyl-chalcone derivatives were synthesized and the structure determinations were elucidated using <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and high-resolution mass spectroscopy (HRMS) methods. The data obtained as a result of *in vitro* activity tests showed that the compound **2c** is promising as a selective MAO-B inhibitor. With the molecular modelling studies carried out, the binding and interaction points of the compound **2c** in the hMAO-B enzyme active site were determined.

### Keywords

Monoaminoxidase;  
Chalcone; Propargyl; *In vitro* enzyme inhibition; Molecular docking

### 1. Giriş

Monoamin oksidazlar (MAO'lar), hem merkezi hem de periferel dokulardaki çeşitli ekzojen ve ksenobiyotik aminlerinin oksidatif deaminasyonunu katalize eden enzim ailesidir (Guglielmi *et al.* 2020).

MAO ailesi, seçicilikleri substratlara ve inhibitörlere göre farklılık gösteren MAO-A ve MAO-B olarak isimlendirilen iki izoenzimden oluşur. Serotonin ve nöradrenalin, tercihen A izoformu tarafından deamine edilirken; 2-feniletilamin ve benzilamin

MAO-B'nin substratlarıdır (Distinto *et al.* 2016). Nörotransmitterlerin metabolizmasındaki rollerinden dolayı, MAO'lar nöropsikiyatrik ve nörodejeneratif bozuklukların tedavisi için ilaç geliştirilmesinde önemli hedefler olmuşlardır. MAO-A ve MAO-B inhibitörleri bu nedenle sırasıyla depresyon ve Parkinson hastalığının (PH) tedavisi için kullanılmaktadır. Depresyonda, MAO-A inhibitörleri, serotonin ve nörepinefrinin merkezi metabolizmasını bloke ederek hareket ederken; PH'de MAO-B inhibitörleri, dopaminin merkezi sinir sisteminde parçalanmasını önleyerek etki etmektedir (Van der Walt *et al.* 2017). Glial hücrelerde MAO-B'nin baskın ekspresyonu nedeniyle insan beynindeki MAO-B aktivitesi yaşla birlikte artmaktadır. MAO-B aktivitesinin seviyesinin kontrol edilmesi, AH ve PH dahil olmak üzere nörodejeneratif hastalıklara duyarlılığı etkileyebilir. Yaşlılarda MAO-B'nin neden olduğu artan dopaminin oksidasyon seviyesi, substantia nigradaki dopaminerjik nöronların kaybı ile ilişkilidir ve PH'li hastalarda gözlenmektedir (Lee *et al.* 2017). Bunlara ek olarak seçici MAO-B inhibitörleri, ör. selegilin, rasajilin ve yakın zamanda onaylanmış safinamidin PH tedavisinde bağımsız bir monoterapi olarak veya kombinasyon tedavisinin bir parçası olarak kullanıldığı bilinmektedir (Jismy *et al.* 2021). Şalkonların veya propargil yan zinciri taşıyan yapı iskeletinin MAO-B'yi seçici olarak inhibe ettiği ve umut verici nöroprotektif özellikler sergilediği bildirilmiştir (Guglielmi *et al.* 2020; Hammuda *et al.* 2016; Zindo *et al.* 2019; Kumar *et al.* 2019; Sang *et al.* 2019; Mezeiova *et al.* 2021). Ek olarak, MAO-B inhibitörleri kısa enamid, doymamış keton, çoklu konjuge keton, amitler veya hidrazon gibi ayırıcılar ile ayrılmış iki aril veya heteroaril hidrofobik halka yapısının olduğu rapor edilmiştir (Çeçen *et al.* 2020). Yukarıda aktarılan bilgiler ışığında bu çalışmada şalkon ve propargil gruplarını birlikte içeren yeni bileşikler sentezlenmiş ve *in vitro* MAO enzim inhibitör etkinlikleri incelenmiştir. Biyolojik aktivite sonucunda elde edilen bilgiler ışığında aktif türev ile moleküler docking çalışmaları gerçekleştirilmiş ve MAO-B enzim aktif bölgesi ile bağlanma özellikleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışmadaki bileşiklerin sentezi Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Araştırma Laboratuvarında, bileşiklerin analizi ve aktivitesi ise Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Doping ve Narkotik Maddeler Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

### 2.1 Sentez Çalışmaları

#### 2.1.1. 1-(4-(4-(Prop-2-in-1-il) piperazin-1-il) fenil)etan-1-on sentezi (1)

1-(4-(Piperazin-1-il) fenil)etan-1-on (0,008 mol) 100 ml hacimli balon içerisine alınmış, üzerine 30 ml aseton, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,008 mol) ve propargil bromür (0,008 mol) ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, oda ısısında yaklaşık 10 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi bitiminde aseton uçurulmuş ve kalan bakiye su ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün 3 defa etil asetat (20 ml) ile ekstre edilmiştir. Etil asetatlı fazlar birleştirilmiş ve alçak basınç altında etil asetat uzaklaştırılmıştır. Kalan bakiye kazınarak alınmıştır.

#### 2.1.2. Hedef bileşiklerin sentezi (2a-2e)

1-(4-(4-(Prop-2-in-1-il) piperazin-1-il) fenil)etan-1-on (0,001 mol) metanol içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltinin içerisine KOH (0,0012 mol) ilave edilmiş ve 20 dakika oda ısısında karıştırılmıştır. Elde edilen bu reaksiyon karışımının üzerinde aldehit türevleri (0,001 mol) ilave edilmiş ve 24 saat boyunca oda ısısında karıştırılmıştır. Reaksiyon bitimi İTK ile karar verildikten sonra, reaksiyon içeriği buzlu suya dökülmüş ve elde edilen bakiye süzülerek alınmıştır, kurutulmuş ve etanolden kristallendirilmiştir.

#### 3-(4-Metoksifenil)-1-(4-(4-(prop-2-in-1-il) piperazin-1-il) fenil) prop-2-en-1-on (2a)

Verim: 79 %, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 2.55-2.60 (4H, m, piperazin), 3.18-3.20 (1H, m, prop-2-en), 3.35 (2H, s, prop-2-en), 3.37-3.40 (4H, m, piperazin), 3.81 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 6.83-6.86 (1H, m, Ar-H), 6.95-7.03 (3H, m, Ar-H), 7.45 (1H, d, *J*=8.8 Hz, Ar-H), 7.63 (1H, d, *J*=15.5 Hz, Ar-H), 7.76-7.84 (3H, m, Ar-H), 8.04 (1H, d, *J*=9.0 Hz, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 46.42, 46.80, 46.93, 51.22, 76.45, 79.55, 113.63, 125.61, 127.81, 128.11, 130.94, 131.54, 137.03, 142.58, 154.18, 161.47, 186.87.

HRMS (m/z): [M+H]<sup>+</sup> hesaplanan; C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 361.1991; bulunan: 361.1896.

*3-(4-Florofenil)-1-(4-(4-(prop-2-in-1-il) piperazin-1-il) fenil) prop-2-en-1-on (2b)*

Verim: 79 %, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 2.54-2.60 (4H, m, piperazin), 3.18-3.21 (1H, m, prop-2-en), 3.35 (2H, s, prop-2-en), 3.37-3.42 (4H, m, piperazin), 6.89 (1H, d, *J*=12.9 Hz, Ar-H), 6.97 (1H, d, *J*=9.1 Hz, Ar-H), 7.03 (1H, d, *J*=9.1 Hz, Ar-H), 7.12 (1H, t, *J*=8.9 Hz, Ar-H), 7.29 (1H, t, *J*=8.9 Hz, Ar-H), 7.47 (1H, dd, *J*<sub>1</sub>=5.6 Hz, *J*<sub>2</sub>=8.7 Hz, Ar-H), 7.66 (1H, d, *J*=15.6 Hz, Ar-H), 7.84 (1H, d, *J*=15.5 Hz, Ar-H), 7.92-7.98 (1H, m, Ar-H), 8.06 (1H, d, *J*=9.0 Hz, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ =46.40, 46.87, 51.22, 76.45, 79.55, 113.69, 116.17, 122.58, 127.49, 128.25, 131.11, 131.81, 135.68, 141.39, 154.31, 186.81. HRMS (m/z): [M+H]<sup>+</sup> hesaplanan; C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 349.1771; bulunan: 349.1695.

*3-(4-Siyanofenil)-1-(4-(4-(prop-2-in-1-il) piperazin-1-il) fenil) prop-2-en-1-on (2c)*

Verim: 79 %, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 2.56-2.60 (4H, m, piperazin), 3.20-3.21 (1H, m, prop-2-en), 3.35 (2H, s, prop-2-en), 3.40-3.43 (4H, m, piperazin), 7.03 (2H, d, *J*=9.1 Hz, Ar-H), 7.69 (1H, d, *J*=15.6 Hz, Ar-H), 7.91 (2H, d, *J*=8.4 Hz, Ar-H), 8.06-8.11 (5H, m, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ =46.41, 46.80, 51.24, 76.46, 79.53, 112.34, 113.64, 119.20, 126.06, 127.15, 129.72, 131.33, 133.14, 140.13, 140.41, 154.44, 186.57. HRMS (m/z): [M+H]<sup>+</sup> hesaplanan; C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O: 356.1757; bulunan: 356.1740.

*3-(4-Nitrofenil)-1-(4-(4-(prop-2-in-1-il) piperazin-1-il) fenil) prop-2-en-1-on (2d)*

Verim: 79 %, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 2.56-2.60 (4H, m, piperazin), 3.19-3.20 (1H, m, prop-2-en), 3.35 (2H, s, prop-2-en), 3.41-3.44 (4H, m, piperazin), 7.03 (2H, d, *J*=9.1 Hz, Ar-H), 7.73 (1H, d, *J*=15.6 Hz, Ar-H), 8.07-8.16 (5H, m, Ar-H), 8.27 (2H, d, *J*=8.9 Hz, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ =46.42, 46.79, 51.24, 76.46, 79.53, 113.63, 124.37, 126.87, 127.09, 130.11, 131.37, 139.80, 142.10, 148.27, 154.47, 186.50. HRMS (m/z): [M+H]<sup>+</sup> hesaplanan; C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: 376.1656; bulunan: 376.1638.

*3-(2,4-Diklorofenil)-1-(4-(4-(prop-2-in-1-il) piperazin-1-il) fenil) prop-2-en-1-on (2e)*

Verim: 79 %, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 2.56-2.60 (4H, m, piperazin), 3.19-3.20 (1H, m, prop-2-en), 3.35 (2H, s, prop-2-en), 3.40-3.44 (4H, m, piperazin), 7.02-7.05 (2H, m, Ar-H), 7.23-7.31 (1H, m, Ar-H), 7.54 (1H, dd, *J*<sub>1</sub>=2.0 Hz, *J*<sub>2</sub>=8.5 Hz, Ar-H), 7.73-7.76 (1H, m, Ar-H), 7.89 (1H, d, *J*=15.5 Hz, Ar-H), 8.02 (1H, d, *J*=15.5 Hz, Ar-H), 8.07 (1H, d, *J*=9.0 Hz, Ar-H), 8.26 (1H, d, *J*=8.6 Hz, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ =46.41, 46.78, 51.23, 76.46, 79.53, 113.63, 126.06, 127.04, 128.35, 130.21, 131.34, 132.19, 133.46, 135.36, 135.60, 135.96, 154.46, 186.36. HRMS (m/z): [M+H]<sup>+</sup> hesaplanan; C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>: 399.1025; bulunan: 399.1010.

## 2.2 Monoaminoksidaz İnhibitör Aktivite

Elde edilen bileşiklerin *h*MAO-A ve *h*MAO-B enzimlerine karşı inhibe edici aktiviteleri, önceki çalışmalarımızda tanımlanan yöntemlerde olduğu gibi siyah tabanlı 96 kuyucuklu plakalarda değerlendirilmiştir (Can *et al.* 2018, Ilgın *et al.* 2017, Can *et al.* 2017, Sağlık *et al.* 2019). Enzim inhibisyon deneyindeki tüm pipetleme prosedürleri, bir robotik sistem olan Biotek Precision XS (Winooski, VT) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Selegilin ve moklobemid referans ilaçlar olarak kullanılmıştır.

## 2.3 Moleküler Modelleme Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen ve enzim inhibitör potansiyelleri araştırılan bileşiklerin (2a-2e) biyolojik aktivite sonuçlarının moleküler modelleme çalışmaları ile kıyasını yapılabilmek ve bu bileşiklerin *h*MAO-B enzim aktif bölgesindeki bağlanma ve etkileşim noktalarını belirlemek amacıyla yapı temelli *in silico* docking metodu uygulanmıştır. *h*MAO-B kristal yapısı (PDB Kodu:2V5Z) (Binda *et al.* 2007) üzerinde protein-ligand etkileşim analizi gerçekleştirilmiştir. İnsan orijinli bir kristal olması, enzim aktif bölgelerinin detaylı bir şekilde aydınlatılmış olması ve aynı zamanda yüksek çözünürlüğe sahip olması sebebiyle bu kristal yapı tercih edilerek moleküler docking çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

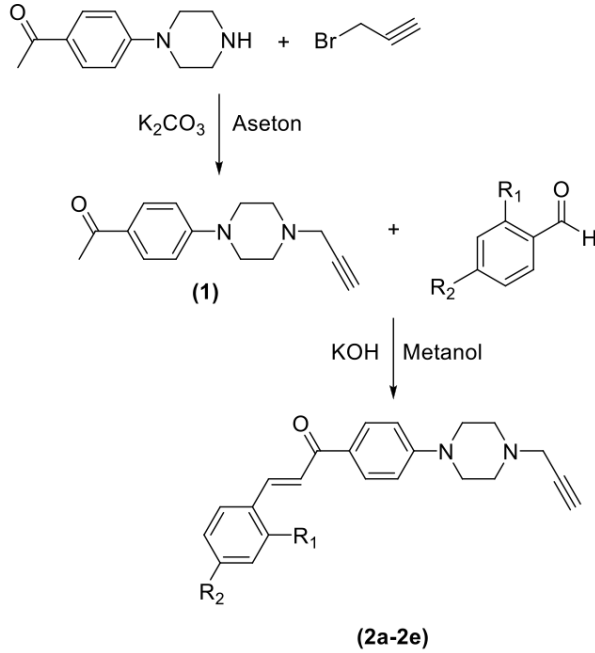
Protein Data Bank veri tabanından ([www.pdb.org](http://www.pdb.org)) elde edilen kristal yapıları öncelikle *Schrödinger Maestro* ara yüzünü kullanarak (Maestro 2016) *Schrödinger Suite 2016 Update 2*'de (Schrödinger 2016) yer alan *Protein Preparation Wizard* protokolü

uygulanarak docking çalışmaları için hazır hale getirilmiştir. OPLS 2005 kuvvet alanı kullanılarak bağ uzunlukları düzenlenmiş ve yüklü amino asitlerin üzerindeki atomların belirtilen ortam koşullarındaki olası yükleri otomatik olarak belirlenmiştir. Bileşikler *LigPrep 3.8* (LigPrep 2016) modülü ile docking için hazırlanmıştır. *Glide 7.1* (Glide 2016) modülü ile grid oluşturulmuş ve yine aynı modül kullanılarak *single precision (SP)* ara yüzü ile docking işlemi gerçekleştirilmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Sentez Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında 5 adet şalkon türevi bileşik sentezlenmiş ve MAO inhibitör etkinlikleri incelenmiştir. Hedef bileşiklere ait sentez şeması **Şekil-1'**de sunulmuştur. İlk olarak 1-(4-(4-(Prop-2-in-1-il) piperazin-1-il) fenil)etan-1-on (**1**) bileşiğini elde etmek amacıyla propargil bromür kullanılarak bir sübtüsyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak, elde edilen bileşik (**1**) aldehit türevleri ile reaksiyona sokularak Claisen Schmidt kondenzasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen 5 adet yeni şalkon türevinin yapıları  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve HRMS spektroskopisi verileri yardımıyla aydınlatılmıştır.



Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
<b>2a</b>	-H	-OCH <sub>3</sub>
<b>2b</b>	-H	-F

<b>2c</b>	-H	-CN
<b>2d</b>	-H	-NO <sub>2</sub>
<b>2e</b>	-Cl	-Cl

**Şekil 1:** Hedef bileşiklerin (**2a-2e**) sentez şeması

#### 3.2. Monoamin Oksidaz İnhibitör Aktivite

Elde edilen bileşiklerin hMAO-A ve hMAO-B inhibitör aktivitelerini değerlendirmek için *in vitro* çalışmalar yapılmıştır. Selegilin ve moklobemid, referans bileşikler olarak kullanılmıştır. % inhibisyon olarak elde edilen sonuçlar **Çizelge 1'**de sunulmuştur. *In vitro* aktivite çalışmaları kapsamında sentezlenen bileşikler  $10^{-3}$  ve  $10^{-4}$  M konsantrasyonlarda hazırlanmış ve MAO-A ve MAO-B inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

Elde edilen verilere göre çoğu bileşik her iki konsantrasyon ( $10^{-3}$  M ve  $10^{-4}$  M) değerinde %50 değerinin altında aktivite göstermiştir. Fakat bileşik **2c** umut verici aktivite sonuçları sergilemiştir. Bu bileşik sırasıyla  $10^{-3}$  M ve  $10^{-4}$  M konsantrasyonlarında MAO-B enzime karşı %80,25 ve %60,38 inhibisyon değerleri ile aktivite göstermiştir. Ayrıca bu bileşiğin MAO-B enzime karşı seçicilik göstermesi dikkat çekmektedir. Bu bilgiler ışığında propargil-şalkon türevi bileşiklerin MAO-B enzime karşı seçici inhibisyon potansiyeli gösterdikleri görülmektedir. Seçici MAO-B enzim inhibitörlerinin PH tedavisi için önemli olduğu bilinmektedir. Ayrıca aktif bileşiğin sübtüentine bakıldığında siyano (CN) grubu dikkat çekmektedir. Bu grubun aktiviteye katkı sağladığı düşünülmektedir. Bu katkının hangi şekilde gerçekleştiğini belirlemek amacıyla *in silico* moleküler docking çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 1.** 2a-2e Kodlu Bileşiklere Ait %MAO-A ve %MAO-B İnhibisyon Değerleri

Bileşik	MAO-A % İnhibisyonu		MAO-B % İnhibisyonu	
	$10^{-3}$ M	$10^{-4}$ M	$10^{-3}$ M	$10^{-4}$ M
	<b>2a</b>	49.24 ± 0.23	35.48 ± 0.41	65.25 ± 0.32
<b>2b</b>	21.38 ± 0.61	15.35 ± 0.58	49.96 ± 0.36	25.39 ± 0.25
<b>2c</b>	45.45 ± 0.68	29.35 ± 0.15	<b>80.25</b> ± <b>0.35</b>	<b>60.38</b> ± <b>0.45</b>
<b>2d</b>	39.58 ± 0.45	21.68 ± 0.38	60.25 ± 0.28	30.38 ± 0.29

<b>2e</b>	36.20 ± 0.58	22.36 ± 0.55	50.39 ± 0.36	38.86 ± 0.59
<b>Selejilin</b>	38.68 ± 0.15	34.36 ± 0.22	98.36 ± 0.19	89.35 ± 0.25
<b>Moklobemid</b>	83.38 ± 0.33	68.68 ± 0.28	22.27 ± 0.11	18.25 ± 0.14

### 3.3 Moleküler Modelleme Çalışmaları

Sentezlenen bileşiklerin (**2a-2e**) hMAO-B enzim aktif bölgesi ile olası etkileşimlerini belirlemek için hMAO-B enzimine ait (PDB Kodu:2V5Z) (Binda *et al.* 2007) kristal yapısı üzerinde docking çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada *Glide 7.1* (Glide 2016) programı ile gerçekleştirilen docking tekniği uygulanmış ve *GlideScore SP* ile en olası pozlar üretilmiştir.

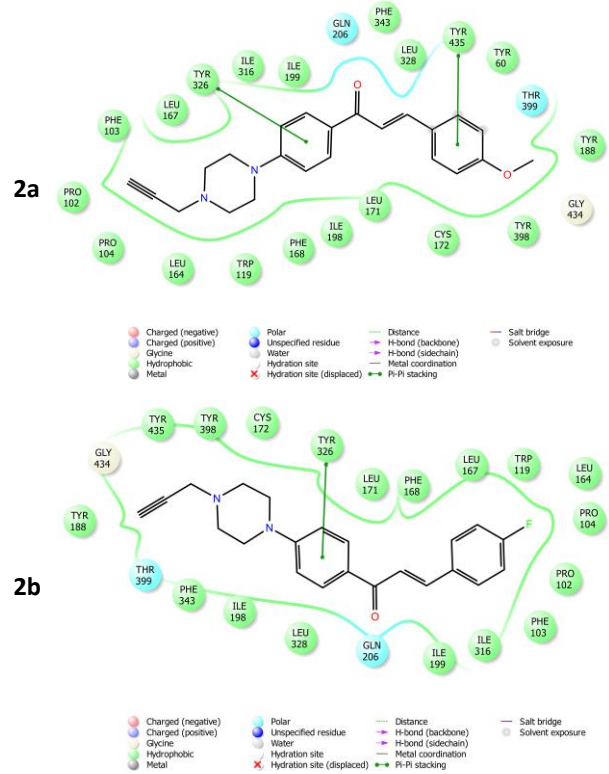
**Şekil 2'**de bileşik **2a-2e**'nin MAO-B enzim aktif bölgesiyle oluşturdukları etkileşimlerin iki boyutlu etkileşim pozları verilmiştir. Elde edilen bu docking sonuçları analiz edildiğinde tüm bileşiklerin ortak yapısında yer alan piperazine komşu fenil halkasının Tyr326'nın fenili ile bir  $\pi-\pi$  etkileşimi kurduğu görülmektedir. **2a** ve **2d** kodlu bileşiklerde ise yapıda bulunan sübstitüe fenil halkası ile Tyr435'in fenili arasında bir diğer  $\pi-\pi$  etkileşimi tespit edilmiştir. Ayrıca yine bu amino asit ile **2d** kodlu bileşiğin fenil halkasının 4. konumunda bulunan nitro grubu arasında katyon- $\pi$  etkileşimi görülmektedir. Docking çalışmaları neticesinde **2a-2e** kodlu bileşiklerin enzim aktif yöresine gösterdikleri bağlanma affiniteleri **Çizelge 2'**de verilmiştir.

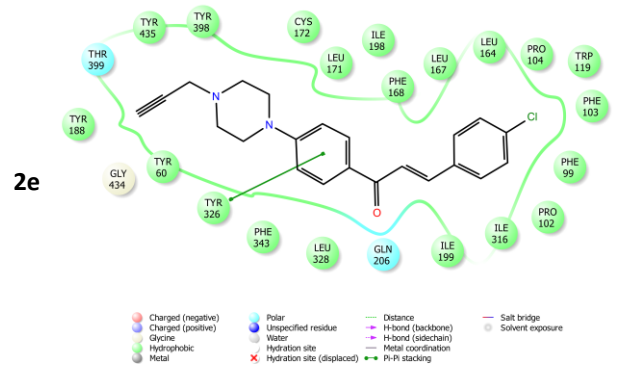
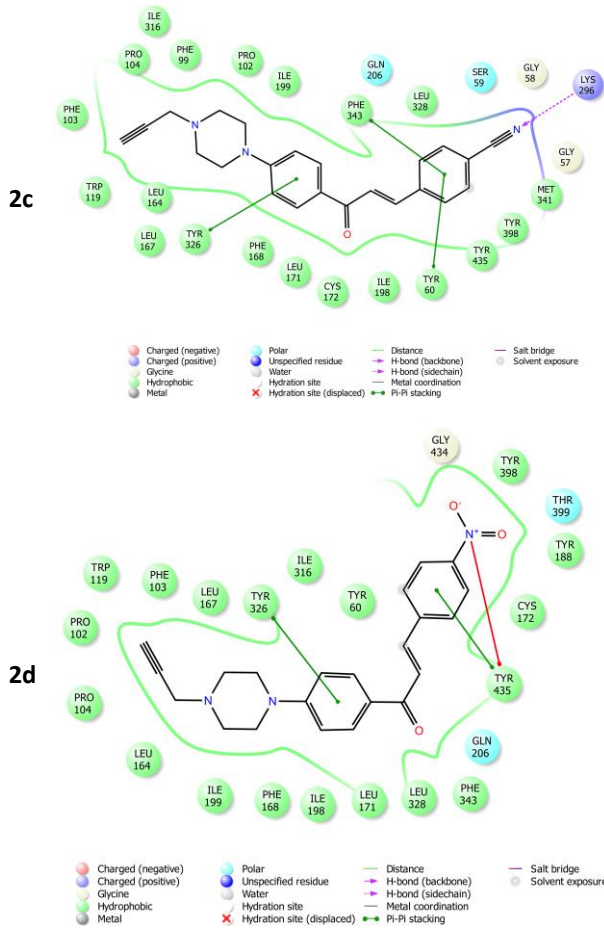
**Çizelge 2.** Sentezlenen Bileşiklerin (**2a-2e**) MAO-B Enzimine Göre Bağlanma Affiniteleri

Bileşik	Bağlanma affinitesi (Kcal/mol)		
	Docking skor	Glide gskor	Glide emodel
<b>2a</b>	-9.231	-9.260	-43.842
<b>2b</b>	-8.224	-8.256	-20.135
<b>2c</b>	-9.344	-9.376	-59.576
<b>2d</b>	-9.269	-9.301	-47.769
<b>2e</b>	-8.430	-8.482	-35.244
<b>Safinamid</b>	-11.247	-11.331	-86.584

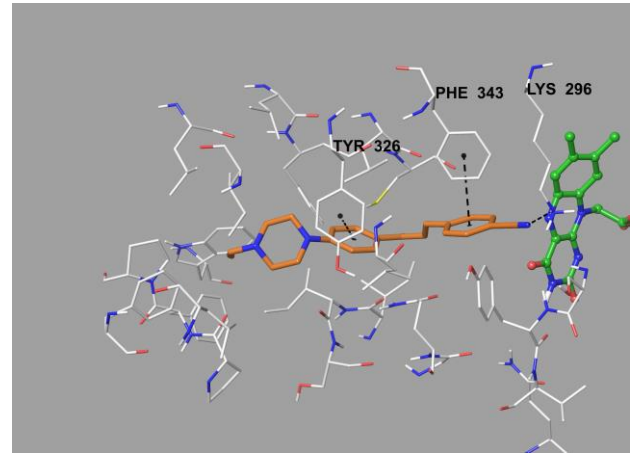
Elde edilen türevler arasında MAO-B enzime karşı en yüksek inhibisyon potansiyeli gösteren bileşik **2c**'nin enzim aktif yöresiyle olan bağlanma noktalarının iki (**Şekil 2**) ve üç boyutlu (**Şekil 3**) görüntüleri incelendiğinde bu bileşiğin enzim aktif

bölgesine uygun bir şekilde bağlandığı görülmektedir. Yukarıda bahsedilen ortak etkileşimler haricinde **2c** kodlu bileşiğin ilave bağlanma noktalarına sahip olduğu görülmektedir. Yapıda bulunan 4-siyanofenil halkası, Tyr60 ve Phe 343 amino asitlerinin fenil halkaları ile iki  $\pi-\pi$  etkileşimi kurmaktadır. Ayrıca bu halka üzerinde bulunan CN grubu ise Lys 296 amino asidi ile H bağı oluşturarak etkileşmektedir. Siyano grubunun enzim aktif bölgesinde gösterdiği bu güçlü etkileşim bu grubun aktiviteyi arttırmasının sebebinin açıklanmaktadır. Ayrıca **Çizelge 2'**den de anlaşılacağı üzere **2c** kodlu bileşiğin bağlanma affinitesi (docking skorları) serideki diğer bileşiklerden daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak; bileşik **2c** ile ilgili tespit edilen ve seri içerisindeki diğer türevlerde görülemeyen bu ilave etkileşimler, **2c** kodlu bileşiğin diğer türevlerden daha yüksek MAO-B enzim inhibitör aktivite göstermesini açıklamaktadır.





**Şekil 2.** Bileşik 2a-2e'nin hMAO-B Enzimi Aktif Bölgesi ile Etkileşiminin İki Boyutlu Görünümü



#### 4. Tartışma ve Sonuç

Özetle bu çalışma kapsamında Claisen Schmidt kondenzasyon reaksiyonu ile yeni şalkon türevleri sentezlenmiş, bileşiklerin yapı tayinler  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve HRMS spektroskopik analizleri yapılarak tamamlanmış ve bu bileşiklerin *in vitro* MAO inhibitör aktiviteleri incelenmiştir. Bileşiklerin hiçbiri hMAO-A enzime karşı inhibitör etkinlik göstermez iken; bileşik **2c** hMAO-B enzime karşı umut vaat edici düzeyde aktivite göstermiştir. Yapılan moleküler modelleme çalışmaları ile bileşik **2c**'nin enzim aktif bölgesindeki bağlanma etkileşimleri incelenmiştir. Bileşik **2c**'nin yapısında diğer bileşiklerden farklı olarak bulunan CN grubu enzim aktif bölgesinde Lys 296 amino asidi ile hidrojen bağı oluşturmuştur. Bu bileşiğin aktivite potansiyelinin diğer bileşiklerden daha yüksek olmasının CN grubunun bu etkileşiminden kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen veriler seçici hMAO-B inhibitör potansiyeli yüksek türevler geliştirmek adına umut vericidir.

#### Teşekkür

Bu makalenin yazarları olarak Anadolu Üniversitesi Doping ve Narkotik Maddeler Laboratuvarına teşekkür ederiz.

#### 5. Kaynaklar

- Binda, C., Wang, J., Pisani, L., Caccia, C., Carotti, A., Salvati, P., ... and Mattevi, A. 2007. Structures of human monoamine oxidase B complexes with selective noncovalent inhibitors: safinamide and coumarin analogs. *Journal of medicinal chemistry*, **50**(23), 5848-5852.
- Can, Ö. D., Osmaniye, D., Özkay, Ü. D., Sağlık, B. N., Levent, S., Ilgin, S., Baysal, M., Özkay, Y. and Kaplancıklı, Z. A. 2017. MAO enzymes inhibitory activity of new benzimidazole derivatives including hydrazone and propargyl side chains. *European journal of medicinal chemistry*, **131**, 92-106.
- Can, N. Ö., Osmaniye, D., Levent, S., Sağlık, B. N., Korkut, B., Atlı, Ö., Özkay, Y. and Kaplancıklı, Z. A. 2018. Design, synthesis and biological assessment of new thiazolyl hydrazine derivatives as selective and reversible hMAO-A inhibitors. *European journal of medicinal chemistry*, **144**, 68-81.

- Çeçen, M., Oh, J. M., Özdemir, Z., Büyüktuncel, S. E., Uysal, M., Abdelgawad, M. A., ... and Kim, H. 2020. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Pyridazinones Containing the (2-Fluorophenyl) Piperazine Moiety as Selective MAO-B Inhibitors. *Molecules*, **25(22)**, 5371.
- Distinto, S., Meleddu, R., Yanez, M., Cirilli, R., Bianco, G., Sanna, M. L., ... and Maccioni, E. 2016. Drug design, synthesis, in vitro and in silico evaluation of selective monoaminoxidase B inhibitors based on 3-acetyl-2-dichlorophenyl-5-aryl-2, 3-dihydro-1, 3, 4-oxadiazole chemical scaffold. *European journal of medicinal chemistry*, **108**, 542-552.
- Glide, Version 7.1, Schrödinger, LLC: New York, NY, USA, 2016.
- Guglielmi, P., Mathew, B., Secci, D. and Carradori, S. 2020. Chalcones: Unearthing their therapeutic possibility as monoamine oxidase B inhibitors. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **112650**.
- Hammuda, A., Shalaby, R., Rovida, S., Edmondson, D. E., Binda, C. and Khalil, A. 2016. Design and synthesis of novel chalcones as potent selective monoamine oxidase-B inhibitors. *European journal of medicinal chemistry*, **114**, 162-169.
- İlgin, S., Osmaniye, D., Levent, S., Sağlık, B. N., Acar Çevik, U., Çavuşoğlu, B. K., Özkay, Y. and Kaplancıklı, Z. A. 2017. Design and synthesis of new benzothiazole compounds as selective hMAO-B inhibitors. *Molecules*, **22(12)**, 2187.
- Jismy, B., El Qami, A., Pišlar, A., Kos, J., Gobec, S., Knez, D. and Abarbri, M. 2021. Pyrimido [1, 2-b] indazole derivatives: Selective inhibitors of human monoamine oxidase B with neuroprotective activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **209**, 112911.
- Kumar, B., Kumar, V., Prashar, V., Saini, S., Dwivedi, A. R., Bajaj, B., ... and Kumar, V. 2019. Dipropargyl substituted diphenylpyrimidines as dual inhibitors of monoamine oxidase and acetylcholinesterase. *European journal of medicinal chemistry*, **177**, 221-234.
- Lee, J., Lee, Y., Park, S. J., Lee, J., Kim, Y. S., Suh, Y. G., and Lee, J. 2017. Discovery of highly selective and potent monoamine oxidase B inhibitors: Contribution of additional phenyl rings introduced into 2-aryl-1, 3, 4-oxadiazin-5 (6H)-one. *European journal of medicinal chemistry*, **130**, 365-378.
- LigPrep, Version 3.8, Schrödinger, LLC: New York, NY, USA, 2016.
- Maestro, Version 10.6, Schrödinger, LLC: New York, NY, USA, 2016.
- Mezeiova, E., Janockova, J., Andrys, R., Soukup, O., Koblrova, T., Muckova, L., ... and Korabecny, J. 2021. 2-Propargylamino-naphthoquinone derivatives as multipotent agents for the treatment of Alzheimer's disease. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **211**, 113112.
- Sağlık, B. N., Çavuşoğlu, B. K., Osmaniye, D., Levent, S., Çevik, U. A., İlgin, S., Özkay, Y., Kaplancıklı, Z.A. and Öztürk, Y. 2019. In vitro and in silico evaluation of new thiazole compounds as monoamine oxidase inhibitors. *Bioorganic chemistry*, **85**, 97-108.
- Sang, Z., Wang, K., Shi, J., Liu, W. and Tan, Z. 2019. Design, synthesis, in-silico and biological evaluation of novel chalcone-O-carbamate derivatives as multifunctional agents for the treatment of Alzheimer's disease. *European journal of medicinal chemistry*, **178**, 726-739.
- Sang, Z., Wang, K., Zhang, P., Shi, J., Liu, W. and Tan, Z. 2019. Design, synthesis, in-silico and biological evaluation of novel chalcone derivatives as multi-function agents for the treatment of Alzheimer's disease. *European journal of medicinal chemistry*, **180**, 238-252.
- Schrödinger, Version 2016-2, LLC: New York, NY, USA, 2016
- Tzvetkov, N. T., Stammer, H. G., Neumann, B., Hristova, S., Antonov, L. and Gastreich, M. 2017. Crystal structures, binding interactions, and ADME evaluation of brain penetrant N-substituted indazole-5-carboxamides as subnanomolar, selective monoamine oxidase B and dual MAO-A/B inhibitors. *European journal of medicinal chemistry*, **127**, 470-492.
- Van der Walt, M. M., Terre'Blanche, G., Petzer, J. P. and Petzer, A. 2017. Benzyloxynitrostyrene analogues—A novel class of selective and highly potent inhibitors of monoamine oxidase B. *European journal of medicinal chemistry*, **125**, 1193-1199.
- Zindo, F. T., Malan, S. F., Omoruyi, S. I., Enogieru, A. B., Ekpo, O. E. and Joubert, J. 2019. Design, synthesis and evaluation of pentacycloundecane and hexacycloundecane propargylamine derivatives as multifunctional neuroprotective agents. *European journal of medicinal chemistry*, **163**, 83-94.

#### İnternet kaynakları

1-[http:// www.pdb.org](http://www.pdb.org), (07.05.2021)



## Bazı Yeni 3-Alkil-4-[3-metoksi-4-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin *in vitro* Antioksidan ve Antimikrobiyal Özellikleri

Sevda MANAP<sup>1\*</sup>, Haydar YÜKSEK<sup>1</sup>, Zeynep EKİNCİ<sup>1</sup>, Elif SEL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, Kimya Bölümü, 36100 Kars, Türkiye

Sorumlu yazar: e-posta: manapsevda@gmail.com,

hhigh61@gmail.com,

zeynep.72sinan@gmail.com,

arda\_5551@hotmail.com,

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5025-9622>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1289-1800>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1527-5416>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5887-8516>

Geliş Tarihi: 11.10.2021

Kabul Tarihi: 17.03.2022

### Öz

#### Anahtar kelimeler

Schiff bazı; 1,2,4-Triazol-5-on; Sentez; Antioksidan aktivite; Antimikrobiyal aktivite

Bu çalışmada, dokuz yeni 3-alkil-4-[3-metoksi-4-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**3**) bileşiği 3-alkil-4-amino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**1**) bileşiklerinin 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehidin trietilaminli ortamda *p*-nitrobenzoil klorür ile reaksiyonundan elde edilen 3-metoksi-4-(*p*-nitrobenzoksi)-benzaldehyd (**2**) ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşikler IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrum verileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmada, ayrıca, yeni bileşiklerin *in vitro* antibakteriyel etkinlikleri altı bakteriye karşı agar kuyucuk yöntemi ile belirlenmiştir. *In vitro* ortamda sentezlenen yeni bileşiklerin antioksidan aktiviteleri üç farklı yöntemle tayin edilmiştir.

## *In vitro* Antioxidant and Antimicrobial Activities of Some Novel 3-Alkyl-4-[3-methoxy-4-(*p*-nitrobenzoxy)-benzylideneamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones

### Abstract

#### Keywords

Schiff base; 1,2,4-Triazol-5-one; Syntheses; Antioxidant activity; Antimicrobial activity

In this study, nine novel 3-alkyl-4-[3-methoxy-4-(*p*-nitrobenzoxy)-benzylideneamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones (**3**) were synthesized from the reactions of 3-alkyl-4-amino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones (**1**) with 3-methoxy-4-(*p*-nitrobenzoxy)-benzaldehyde (**2**), which was synthesized by the reaction of 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde with *p*-nitrobenzoyl chloride by using triethylamine. The structures of novel compounds were established from IR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectral data. In addition, *in vitro* antibacterial capacities of the new compounds were determined against six bacteria by means of agar well diffusion method. Furthermore, newly synthesized compounds antioxidant capacities were performed by three different methods.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

### 1. Giriş

Yapısında 1,2,4-triazol halkası içeren bileşiklerin biyolojik aktiviteleri ve kullanım alanlarını içeren çok sayıda çalışma rapor edilmiştir (Ahmad *et al.* 2017, Malbec *et al.* 1984, Amir *et al.* 2008, Eswaran *et al.* 2009, Shaker *et al.* 2005, Salgın-Gökşen vd. 2007). Aminotriazol bileşiklerinin aromatik aldehitlerle reaksiyonlarından elde edilen birçok imin tipi Schiff

bazılarının biyolojik aktiviteleri incelenmiştir (Aktaş-Yokuş vd. 2015, Çiftçi vd. 2018, Demirbaş vd. 2002, Yüksek vd. 1997, Yüksek vd. 2013, Sztanke *et al.* 2008).

Vücudun antioksidan savunma sistemi ve hücrelerde lipid katmanlarının peroksidasyonuna sebep olan serbest radikallerin üretimi arasındaki dengenin bozulması, oksidatif stres olarak tanımlanmaktadır Mercan (2004). Organizmaların oksidatif etkiden

korunmasındaki önemleri nedeniyle yeni antioksidan bileşiklerin sentezi giderek önem kazanmaktadır. Nitekim, 1,2,4-triazol türevlerinin antioksidan etkileri de araştırılmıştır (Gürsoy-Kol vd.2013, Manap vd. 2020, Yüksek vd. 2015).

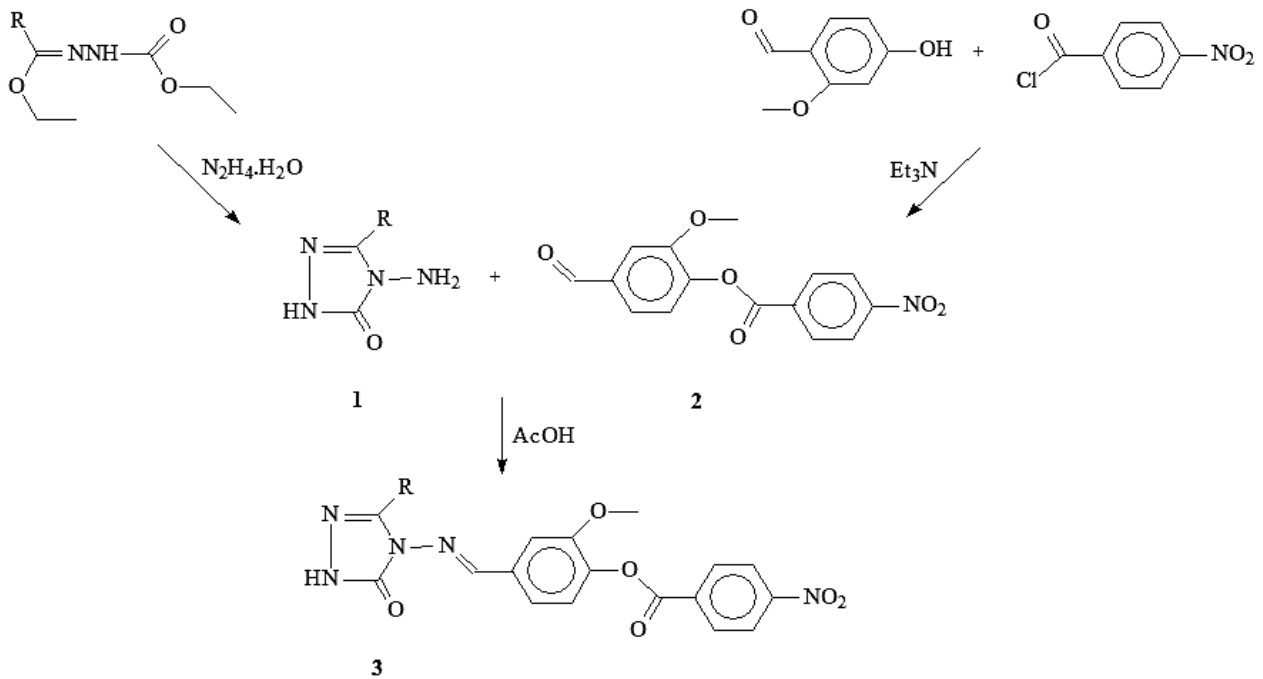
Bu çalışma kapsamında, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerini incelemek amacıyla dokuz yeni bileşik 3-alkil-4-[3-metoksi-4-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu amaçla, bilinen yöntemler (İkizler ve Ün 1979, İkizler ve Yüksek 1993) uygulanarak **1** türevi bileşikler elde edilmiştir.

Daha sonra, **1** tipi bileşiklerin, 3-metoksi-4-hidroksi-benzaldehyd ve *p*-nitrobenzoil klorür ile reaksiyonu sonucu elde edilen 3-metoksi-4-(*p*-nitrobenzoksi)-

benzaldehyd (**2**) ile muamelesinden çalışma için gerekli **3** tipi bileşikler elde edilmiş (Şema 1), yapıları spektroskopik yöntemlerle tanımlanmıştır.

Sentezlenen **3** tipi bileşiklerin antioksidan incelemeleri; Blois metoduna göre Blois (1958) radikal giderme aktivitesi, Oyaizu metoduna göre Oyaizu (1986) indirgeme gücü ve Dinis metoduna göre (Dinis *et al.* 1994) metal şelat aktivite testleri yapılmıştır.

Çalışmada son olarak **3** tipi bileşiklerin antimikrobiyal özellikleri altı bakteriye (Gram negatif *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonia* ve *Escherichia coli*, Gram pozitif *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus* ve *Staphylococcus aureus*) karşı agar kuyucuk yöntemi ile incelenmiş, sonuçlar uygun antibiyotikler kullanılarak değerlendirilmiştir (Perez *et al.* 1990)



- a) R = CH<sub>3</sub>, b) R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, c) R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, d) R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, e) R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (*p*-), f) R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (*p*-), g) R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (*p*-), h) R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (*m*-), i) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Şema 1. 1-3 Bileşiklerinin sentezi

## 2. Materyal ve Metot

Çalışma için gerekli kimyasallar Merck AG'den sağlanmıştır. Erime noktaları tayininde Stuart SMP30 erime noktası aparatı kullanılmıştır. IR spektrumları Alfa-P Bruker FT-IR

spektrofotometresi, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrum verileri, Bruker Avance III spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

## 2.1 Sentez

### Genel Yöntem: 3-Alkil-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onların (3) Sentezi

3-Metoksi-4-hidroksibenzaldehidin (0.01 mol) etil asetatteki çözeltisine *p*-nitrobenzoilklorür (0.01 mol) eklenmiş ve karıştırılarak çözeltiye soğukta trietilaminin (0.01 mol) 10 mL etil asetatteki çözeltisi ilave edilmiş ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Sonra karışım 3 saat reflaks edilerek süzümüştür. Süzüntü buharlaştırılmış, kalıntı su ile yıkanmış ve kristallendirmesi etanolde yapılarak **2** bileşiği olarak tanımlanmıştır. Verim: 93.0%; e.n. 186°C; IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2849 ve 2754 (CHO), 1743, 1698 (C=O), 1265 (COO), 814 (1,4-disubstitue benzenoid halka).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  H: 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.59 (d, 1H, ArH,  $J = 8.0$  Hz), 7.66 (dd, 1H, ArH,  $J = 8.0, 1.6$  Hz), 8.23 (d, 1H, ArH,  $J = 1.6$  Hz), 8.38 (d, 2H, ArH,  $J = 8.8$  Hz), 8.43 (d, 2H, ArH,  $J = 8.8$  Hz), 10.02 (s, 1H, CHO);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  C: 56.23 (OCH<sub>3</sub>), [112.20, 123.56, 123.77, 124.15 (2C), 131.41 (2C), 133.60, 135.54, 143.86, 150.80, 151.45] (ArC), 162.19 (COO), 192.03 (CHO). Sonra, **1** bileşiği (0.01 mol) etanoik asitte (20 mL) çözülerek üzerine 3-metoksi-4-(*p*-nitrobenzoksi)-benzaldehyd (**2**) (0.01 mol) eklenmiştir. Balon içeriği 1.5 saat reflaks edilmiş ve su ilavesiyle çöktürülerek süzülüp kurutulmuştur. Kalıntı etanoik asit-su (1:3) dan kristallendirilmiştir.

### 3-Metil-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3a)

Verim: 80.0%, e.n. 237°C. IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3152 (NH), 1741, 1707 (C=O), 1606, 1582 (C=N), 1521 and 1349 (NO<sub>2</sub>), 1263 (COO), 798 (1,4-disubstitue benzenoid halka).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  H: 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.45 (d, 1H, ArH,  $J = 8.0$  Hz), 7.54 (dd, 1H, ArH,  $J = 8.0, 1.6$  Hz), 7.66 (d, 1H, ArH,  $J = 1.6$  Hz), 8.37 (d, 2H, ArH,  $J = 8.8$  Hz), 8.43 (d, 2H, ArH,  $J = 8.8$  Hz), 9.77 (s, 1H, N=CH), 11.85 (s, 1H, NH);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  C: 11.07 (CH<sub>3</sub>), 56.12 (OCH<sub>3</sub>), [111.67, 120.51, 123.48, 124.12 (2C), 131.37 (2C), 133.02, 133.79, 141.38, 150.75, 151.22] (ArC), 144.30 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.14 (Triazol C<sub>5</sub>), 152.80 (N=CH), 162.39 (COO).

### 3-Etil-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3b)

Verim 73.0%, e.n. 265°C. IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3111 (NH), 1743, 1700 (C=O), 1599 (C=N), 1524 and 1347 (NO<sub>2</sub>), 1263 (COO), 815 (1,4-disubstitue benzenoid halka).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  H: 1.23 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz), 2.72 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.46 (d, 1H, ArH,  $J = 8.0$  Hz), 7.59 (d, 1H, ArH,  $J = 8.0$  Hz), 7.66 (s, 1H, ArH), 8.38 (d, 2H, ArH,  $J = 8.4$  Hz), 8.43 (d, 2H, ArH,  $J = 8.4$  Hz), 9.76 (s, 1H, N=CH), 11.87 (s, 1H, NH);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  C: 10.00 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.49 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.24 (OCH<sub>3</sub>), [112.20, 120.50, 123.79, 124.16 (2C), 131.43 (2C), 133.00, 133.80, 141.40, 150.80, 151.45] (ArC), 144.60 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.25 (Triazol C<sub>5</sub>), 152.80 (N=CH), 162.40 (COO).

### 3-(*n*-Propil)-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3c)

Verim 72.6%, e.n. 213°C. IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3188 (NH), 1743, 1700 (C=O), 1598 (C=N), 1528 and 1347 (NO<sub>2</sub>), 1260 (COO), 815 (1,4-disubstitue benzenoid halka).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  H: 0.97 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz), 1.71 (sext, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz), 2.68 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.46 (d, 1H, ArH,  $J = 8.4$  Hz), 7.54 (d, 1H, ArH,  $J = 8.0$  Hz), 7.66 (s, 1H, ArH), 8.38 (d, 2H, ArH,  $J = 8.4$  Hz), 8.43 (d, 2H, ArH,  $J = 8.4$  Hz), 9.76 (s, 1H, N=CH), 11.88 (s, 1H, NH);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  C: 13.48 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.97 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.70 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.08 (OCH<sub>3</sub>), [111.75, 120.34, 123.53, 124.13 (2C), 131.38 (2C), 133.06, 133.78, 141.36, 150.75, 151.29] (ArC), 146.97 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.13 (Triazol C<sub>5</sub>), 152.78 (N=CH), 162.40 (COO).

### 3-Benzil-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3d)

Verim 75.3%, e.n. 210°C. IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3163 (NH), 1741, 1704 (C=O), 1607, 1579 (C=N), 1529 and 1346 (NO<sub>2</sub>), 1263 (COO), 814 (1,4-disubstitue benzenoid halka), 760 ve 701 (monosubstitue benzenoid halka).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) (ppm)  $\delta$  H:

3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.09 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.21-7.25 (m, 1H, ArH), 7.30-7.36 (m, 4H, ArH), 7.43-7.48 (m, 2H, ArH), 7.58 (s, 1H, ArH), 8.37 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 8.43 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 9.75 (s, 1H, N=CH), 12.01 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ C: 31.21 (CH<sub>2</sub>Ph), 56.09 (OCH<sub>3</sub>), [110.94, 121.04, 123.47, 124.13 (2C), 131.37 (2C), 133.00, 133.78, 141.41, 150.76, 151.21] (ArC), [126.71, 128.25 (2C), 128.70 (2C), 135.88] (C<sub>3</sub>-ArC), 144.22 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.11 (Triazol C<sub>5</sub>), 152.26 (N=CH), 162.39 (COO).

**3-(p-metilbenzil)-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3e)**

Verim 99.3%, e.n. 212°C. IR (*ν*, cm<sup>-1</sup>): 3112 (NH), 1739, 1697 (C=O), 1602, 1579 (C=N), 1525 and 1347 (NO<sub>2</sub>), 1263 (COO), 806 (1,4-disubstitue benzenoid halka). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ H: 2.25 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.03 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.12 (d, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.23 (d, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.43 (d, 1H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.47 (d, 1H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.58 (s, 1H, ArH), 8.37 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 8.43 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 9.71 (s, 1H, N=CH), 12.00 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ C: 20.56 (PhCH<sub>3</sub>), 30.83 (CH<sub>2</sub>Ph), 56.05 (OCH<sub>3</sub>), [110.89, 121.05, 123.45, 124.11 (2C), 131.36 (2C), 133.02, 133.77, 141.40, 150.74, 151.22] (ArC), [128.57 (2C), 129.01 (2C), 132.75, 135.78] (C<sub>3</sub>-ArC), 146.37 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.10 (Triazol C<sub>5</sub>), 152.16 (N=CH), 162.39 (COO).

**3-(p-Metoksibenzil)-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3f)**

Verim 90.9%, e.n. 204°C. IR (*ν*, cm<sup>-1</sup>): 3216 (NH), 1743, 1720 (C=O), 1603 (C=N), 1512 and 1349 (NO<sub>2</sub>), 1252 (COO), 808 (1,4-disubstitue benzenoid halka). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ H: 3.70 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>-*p*), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.01 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.88 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 7.26 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 7.44 (d, 1H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 7.49 (dd, 1H, ArH, *J* = 8.0, 1.6 Hz), 7.60 (d, 1H, ArH, *J* = 1.6 Hz), 8.37 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 8.43 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 9.72 (s, 1H, N=CH), 11.98 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ C: 30.34 (CH<sub>2</sub>Ph), 55.01 (OCH<sub>3</sub>-*p*), 56.09 (OCH<sub>3</sub>), [111.00, 121.00, 123.48, 124.13 (2C), 131.37 (2C), 133.02, 133.78, 141.40, 150.73, 151.23]

(ArC), [113.89 (2C), 127.63, 129.77 (2C), 158.10] (C<sub>3</sub>-ArC), 146.53 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.12 (Triazol C<sub>5</sub>), 152.26 (N=CH), 162.40 (COO).

**3-(p-Klorobenzil)-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3g)**

Verim 71.4%, e.n. 215°C. IR (*ν*, cm<sup>-1</sup>): 3215 (NH), 1739, 1715 (C=O), 1606, 1580 (C=N), 1527 and 1345 (NO<sub>2</sub>), 1265 (COO), 801 (1,4-disubstitue benzenoid halka). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ H: 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.38 (m, 4H, ArH), 7.43-7.46 (m, 2H, ArH), 7.57 (s, 1H, ArH), 8.37 (d, 2H, ArH, *J* = 8.4 Hz), 8.43 (d, 2H, ArH, *J* = 8.0 Hz), 9.72 (s, 1H, N=CH), 12.04 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ C: 30.51 (CH<sub>2</sub>Ph), 56.10 (OCH<sub>3</sub>), [111.00, 121.03, 123.49, 124.13 (2C), 131.37 (2C), 132.94, 133.77, 141.44, 150.76, 151.20] (ArC), [128.40 (2C), 130.64 (2C), 131.42, 134.88] (C<sub>3</sub>-ArC), 145.89 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.12 (Triazol C<sub>5</sub>), 152.40 (N=CH), 162.39 (COO).

**3-(m-Klorobenzil)-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3h)**

Verim 86.5%, e.n. 238°C. IR (*ν*, cm<sup>-1</sup>): 3218 (NH), 1732, 1701 (C=O), 1594 (C=N), 1526 and 1348 (NO<sub>2</sub>), 1263 (COO), 812 (1,4-disubstitue benzenoid halka), 893 ve 781 (1,3-disubstitue benzenoid halka). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ H: 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.29-7.36 (m, 3H, ArH), 7.43-7.49 (m, 3H, ArH), 7.60 (d, 1H, ArH, *J* = 1.2 Hz), 8.37 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 8.43 (d, 2H, ArH, *J* = 8.8 Hz), 9.72 (s, 1H, N=CH), 12.04 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ C: 30.75 (CH<sub>2</sub>Ph), 56.10 (OCH<sub>3</sub>), [110.93, 121.11, 123.48, 124.13 (2C), 131.38 (2C), 132.97, 133.78, 141.46, 150.76, 151.14] (ArC), [126.76, 127.49, 128.78, 130.29, 132.93, 138.32] (C<sub>3</sub>-ArC), 145.71 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.14 (Triazol C<sub>5</sub>), 152.41 (N=CH), 162.39 (COO).

**3-Fenil-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3i)**

Verim 74.1%, e.n. 232°C. IR (*ν*, cm<sup>-1</sup>): 3289 (NH), 1740, 1720 (C=O), 1605, 1586 (C=N), 1523 and 1347 (NO<sub>2</sub>), 1266 (COO), ), 805 (1,4-disubstitue benzenoid

halka), 762 ve 688 (monosubstitue benzenoid halka). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ H: 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.46-7.56 (m, 5H, ArH), 7.65 (s, 1H, ArH), 7.93-7.95 (m, 2H, ArH), 8.37 (d, 2H, ArH, J = 8.8 Hz), 8.43 (d, 2H, ArH, J = 8.8 Hz), 9.73 (s, 1H, N=CH), 12.42 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) δ C: 56.00 (OCH<sub>3</sub>), [111.52, 120.87 123.59, 124.12 (2C), 131.37 (2C), 132.89, 133.75, 141.55, 150.74, 151.32] (ArC), [126.59, 128.01 (2C), 128.48 (2C), 130.13] (C<sub>3</sub>-ArC), 144.57 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.15 (Triazol C<sub>5</sub>), 155.09 (N=CH), 162.39 (COO).

## 2.2 Bileşiklerinin antioksidan özellikleri

### 2.2.1. İndirgeme gücü tayin edilmesi

3 Tipi bileşiklerin indirgeme gücünün tayini Oyaizu metoduna Oyaizu (1986) göre literatürde açıklandığı (Gürsoy-Kol vd. 2016) şekilde incelenmiştir.

### 2.2.2. Serbest radikal giderme aktivite tayini

3 Tipi bileşiklerin serbest radikal giderme potansiyellerinin tayini DPPH kullanılarak Blois yöntemine Blois (1998) göre literatürde belirtildiği (Gürsoy-Kol vd. 2016) şekilde yapılmıştır.

### 2.2.3. Metal şelatlama aktivitesinin tayini

Metal şelat aktivite tayini Dinis yöntemine göre (Dinis et al. 1994) literatürde uygulanan yöntem doğrultusunda (Gürsoy-Kol vd, 2016) belirlenmiştir.

## 2.3 Yeni bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi

Sentezi yapılan yeni bileşiklerin *P. aeruginosa* (ATCC-27853), *K. pneumoniae* (ATCC-4352), *E. coli* (ATCC-25922) *B. subtilis* (ATCC-11774), *B. cereus* (ATCC-11778) ve *S. aureus* (ATCC-6538) suşlarına olan etkinlikleri değerlendirilmiştir. Referans antibiyotikler olarak Ampicillin (X3261), Neomycin (X3360) ve Streptomycin (X3385) kullanılmıştır.

Antimikrobiyal aktivite incelenmelerinde agar kuyucuk difüzyon metodu kullanılmıştır (Lu et al. 2021, Zhao et al. 2021).

3 Tipi bileşiklerinin *in vitro* antibakteriyal aktiviteleri verilen referansda (Manap vd. 2020) açıklandığı şekilde uygulanmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, 1 tipi bileşiklerinin 3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzaldehyd (2) ile reaksiyonundan 3-alkil-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3) bileşikleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.

### 3.1. Antioksidan aktivite incelemeleri

Yeni bileşiklerin antioksidan özellikleri incelenerek sonuçların değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir:

#### 3.1.1. İndirgeme gücü

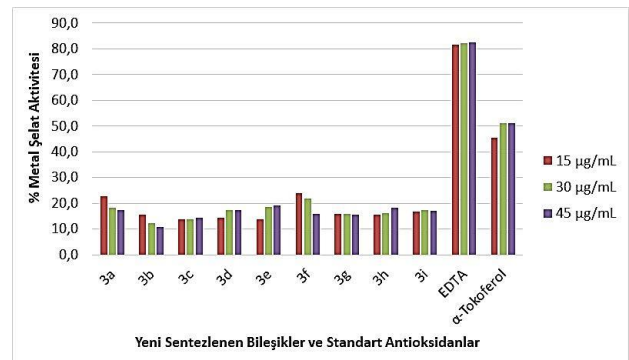
Sentezi yapılan bileşiklerin 700 nm de ölçülen indirgeme gücü testlerinden ele geçen bulgular sonucunda, sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon değerlerinin, referans antioksidanlara (BHT, BHA ve α-tokoferol) kıyasla çok daha düşük olduğu görülmüştür.

#### 3.1.2. Serbest radikal giderme aktivitesi

Yeni 3 tipi bileşiklerin 517 nm'de farklı derişimlerde yapılan radikal giderme aktivite testleri sonucunda bileşiklerin radikal giderici özelliğe sahip olmadıkları görülmüştür.

#### 3.1.3. Metal şelat aktivitesi

Yapılan metal şelatlama aktivite testlerinin sonuçları, 3 tipi bileşikler, EDTA ve α-tokoferol referans antioksidanları için Şekil 1'de % inhibisyon olarak gösterilmektedir. Grafikte 3c-e ve 3h bileşiklerinin anlamlı olarak konsantrasyonun artmasıyla metal şelatlama aktivitelerinin de arttığı görülmektedir, ancak yine de bahsi geçen bileşikler etkin şelatörler değildir.



Şekil 1. 3 Tipi bileşiklerin ve referans antioksidanların farklı konsantrasyonlardaki metal şelat aktiviteleri

### 3.2. Antimikrobiyal aktivite incelemeleri

Bu çalışmada elde edilen dokuz yeni bileşiğin antimikrobiyal özellikleri agar kuyucuk metodu ile incelenmiştir. Bileşiklerin *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC-27853), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC-4352), *Escherichia coli* (ATCC-25922), *Bacillus subtilis* (ATCC-11774), *Bacillus cereus* (ATCC-11778), *Staphylococcus aureus* (ATCC-6538), suşlarına karşı aktiviteleri değerlendirilmiştir. Referans antibiyotikler olarak Ampicillin (X3261), Neomycin (X3360) ve Streptomycin (X3385) kullanılmıştır. Sonuç olarak dokuz adet yeni bileşiğin altı farklı mikroorganizma ile testleri yapılmış ve aşağıdaki tabloda antimikrobiyal aktivitelerine ilişkin zon çapları verilmiştir.

**Çizelge 1. 3** Tipi bileşiklerin bakterilere karşılık gelen zon çap değerleri

Bileşik no	ZON çap değerleri (mm)					
	Bs	Bc	Pa	Kp	Sa	Ec
3a	14	13	9	12	12	10
3b	16	16	11	14	14	11
3c	10	9	11	19	16	9
3d	10	13	-	11	11	9
3e	10	9	12	12	12	10
3f	13	15	9	13	10	-
3g	14	10	11	10	14	10
3h	15	13	13	9	13	9
3i	11	11	-	10	10	9
Amp.	33	36	36	35	37	34
Neo.	17	17	17	16	13	16
Str.	12	12	12	11	21	10

İnhibisyon zonu: (-): <5.5 mm; (+): 5.5-10 mm; (++) : 11-16 mm; (+++): ≥17 mm

Pa: *Pseudomonas aeruginosa*, Kp: *Klebsiella pneumoniae*, Ec: *Escherichia coli*, Bs: *Bacillus subtilis*, Bc: *Bacillus cereus*, Sa: *Staphylococcus aureus*, Amp.: Ampicillin, Neo.: Neomycin, Str.: Streptomycin.

*Bacillus subtilis*'a karşı **3a**, **3b**, **3f-i** bileşikleri ılımlı aktivite; *Bacillus cereus*'a karşı **3a**, **3b**, **3d**, **3f**, **3h**, **3i** bileşikleri ılımlı aktivite; *Pseudomonas aeruginosa*'a karşı **3b**, **3c**, **3e**, **3g**, **3h** ılımlı aktivite; *Klebsiella pneumoniae*'a karşı **3c** bileşiği iyi aktivite, **3a**, **3b**, **3d-f** bileşikleri ılımlı aktivite; *Staphylococcus aureus*'a karşı **3a-3e**, **3g**, **3h** bileşikleri ılımlı aktivite ve son olarak *Escherichia coli*'ye karşı **3b** bileşiği ılımlı aktivite göstermiştir. *Pseudomonas aeruginosa*'a karşı **3d**, **3i** bileşikleri ve *Escherichia coli*'ye karşı **3f** bileşiği hiç aktivite göstermemiştir. Diğer bileşikler

ise belirtilen bakterilere karşı düşük aktivite göstermiştir.

### 4. Sonuç

Bu çalışmada, yeni 3-alkil-4-[3-metoksi-4-(p-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3**) bileşikleri sentezlenmiş ve spektral yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, 3 tipi bileşiklerin üç farklı yöntemle *in vitro* antioksidan özellikleri incelenerek düşük aktivite gösterdikleri görülmüştür. Son olarak sentezlenen **3** tipi bileşiklerin 6 farklı bakteriye karşı antimikrobiyal aktiviteleri agar kuyucuk yöntemi ile incelenmiş, bulunan sonuçlar Ampicillin, Neomycin ve Streptomycin antibiyotiklerinin sonuçları ile mukayese edilerek genelde ılımlı aktivite gösterdikleri değerlendirilmiştir.

### 5. Kaynaklar

- Ahmad, A., Varshney, H., Rauf, A., Sherwani, A. and Owais, M., 2017. Synthesis and anticancer activity of long chain substituted 1,3,4-oxadiazol-2-thione,1,2,4-triazol-3-thione and 1,2,4-triazolo [3,4-b]-1,3,4-thiadiazine derivatives. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**, S3347-S3357.
- Amir, M., Kumar, H. and Javed, S.A., 2008. Condensed bridgehead nitrogen heterocyclic system: Synthesis and pharmacological activities of 1,2,4-triazolo-[3,4-b]-1,3,4-thiadiazole derivatives of ibuprofen and biphenyl-4-yloxy acetic acid. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **43**(10), 2056-2066.
- Aktaş-Yokuş, Ö., Yüksek, H., Gürsoy-Kol, Ö. and Alpay-Karaoğlu, S., 2015. Synthesis and biological evaluation of new 1,2,4-triazol derivatives with their potentiometric titrations. *Medicinal Chemistry Research*, **24**, 2813–2824.
- Blois, M., 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, **181**, 1199-1200.
- Çiftçi, E., Beytur, M., Calapoğlu, M., Gürsoy Kol, Ö., Alkan, M., Toğay, V.A., Manap, S. and Yüksek, H., 2018. Synthesis, characterization, antioxidant and antimicrobial activities and DNA damage of some novel 2-[3-alkyl (aryl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one-4-yl]-phenoxyacetic acids in Human Lymphocytes. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, **9**(5), 1760-1771.
- Demirbas, N., Ugurluoglu, R. and Demirbas, A., 2002. Synthesis of 3-alkyl(Aryl)-4-alkylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones and 3-alkyl-4-

- alkylamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones as antitumor agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **10(12)**, 3717-3723.
- Dinis, T.C.P., Madeira, V.M.C. and Almeida, L.M., 1994. Action of phenolic derivatives (Acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxy radical scavengers. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **315(1)**, 161-169.
- Eswaran, S., Adhikari, A.V. and Shetty, N.S., 2009. Synthesis and antimicrobial activities of novel quinoline derivatives carrying 1,2,4-triazole moiety. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **44(11)**, 4637-4647.
- Gürsoy-Kol, O., Yuksek, H. and Islamoglu, F., 2013. Synthesis and in vitro antioxidant activities of novel 4-(3-methyl-2-thienylmethyleneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives with their acidic properties. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **35(4)**, 1179-1190.
- Gürsoy-Kol, Ö., Yuksek, H., Manap, S. and Tokalı, F. S., 2016. Synthesis, characterization, and antioxidant activities of novel 1-(morpholine-4-yl-methyl)-3-alkyl(aryl)-4-[4-(dimethylamino)-benzilidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones. *JOTCSA, Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, **3(3)**, 105-120.
- İkizler, A.A. and Ün, R., 1979. Reactions of ester ethoxycarbonylhydrazones with some amine type compounds. *Chimica Acta Turcica*, **7**, 269-290.
- İkizler, A. and Yuksek, H., 1993. Acetylation of 4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones. *Organic Preparations and Procedures International*, **25(1)**, 99-105.
- Lu, L., Li, Z., Shan, C., Ma, S., Nie, W., Wang, H., Chen, G., Li, S. and Shu, C., 2021. Whole transcriptome analysis of schinifoline treatment in *Caenorhabditis elegans* infected with *Candida albicans*. *Molecular Immunology*, **135**, 312-319.
- Malbec, F., Milcent, R., Vicart, P. and Bure, A.M., 1984. Synthesis of new derivatives of 4-amino-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one as potential antibacterial agents. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **21(6)**, 1769-1774.
- Manap, S., Gürsoy-Kol, Ö., Alkan, M. and Yuksek, H., 2020. Synthesis, *in vitro* antioxidant and antimicrobial activities of some novel 3-substitued-4-(3-methoxy-4-isobutyryloxy-benzilideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives. *Indian Journal of Chemistry -Section B*, **59B(02)**, 271-282.
- Mercan, U., 2004. Toksikolojide Serbest Radikallerin Önemi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, **15**, 91-96.
- Oyaizu, M., (1986). Studies on products of browning reaction. Antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *The Japanese Journal of Nutrition and Dietetics*, **44(17)**, 307-315.
- Perez, C., Pauli, M. and Bazerque, P., 1990. An antibiotic assay by the well agar method. *Acta Biologia et Medicine Experimentals*, **15**, 113-115.
- Salgin-Goksen, U., Gokhan-Kelekci, N., Goktas, O., Köysal, Y., Kılıç, A., Işık, Ş., Aktay, G. and Özalp, M., 2007. 1-Acylthiosemicarbazides, 1,2,4-triazole-5(4H)-thiones, 1,3,4-thiadiazoles and hydrazones containing 5-methyl-2-benzoxazolinones: synthesis, analgesic-anti-inflammatory and antimicrobial activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **15(17)**, 5738-5751.
- Shaker, R.M., Mahmoud, A.F. and Abdel-Latif, F.F., 2005. Synthesis and biological activities of novel 1,4-bridged bis-1,2,4-triazoles, bis-1,3,4-thiadiazoles and bis-1,3,4-oxadiazoles. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **180(2)**, 397-406.
- Sztanke, K., Tuzimski, T., Rzymowska, J., Pasternak, K. and Kandefers-Szerszen, M., 2008. Synthesis, determination of the lipophilicity, anticancer and antimicrobial properties of some fused 1,2,4-triazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **43(2)**, 404-419.
- Yüksek, H., Demirbaş, A., İkizler, A., Johansson, C.B., Çelik, C. and İkizler, A.A., 1997. Synthesis and antibacterial activities of some 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones. *Arzneimittel Forschung-Drug Research*, **47**, 405-409.
- Yüksek, H., Akyıldırım, O., Yola, M.L., Gürsoy-Kol, Ö., Çelebier, M., Kart, D. (2013). Synthesis, *in vitro* antimicrobial and antioxidant activities of some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives. *Archiv Der Pharmazie*, **346(6)**, 470-480.
- Yüksek, H., Koca, E., Gürsoy-Kol, Ö., Akyıldırım, O. and Çelebier, M., 2015. Synthesis, *in vitro* antioxidant activity, and physicochemical properties of novel 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, **206**, 359-366.
- Zhao, W., Wang, X., Zhao, C. and Yan, Z., 2021. Immunomodulatory mechanism of *Bacillus subtilis* R0179 in RAW 264.7 cells against *Candida albicans* challenge. *Microbial Pathogenesis*, **157**, 104988.

# İmin Bağlı İnorganik ve Organik Bileşiklerin Plastikleştirilmemiş Poli(vinil klorür) İçin Termal Stabilizatör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Burak AY \*<sup>1</sup>, Yener GÖKBULUT <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adana

<sup>2</sup> Wavin Tr Plastik Sanayi Anonim Şirketi, Adana

\*Sorumlu yazar e-posta: bay@cu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7055-8139>

yenergokbulut@hotmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6728-7654>

Geliş Tarihi: 30.11.2021

Kabul Tarihi: 05.04.2022

## Öz

### Anahtar kelimeler

PVC;  
Termal Stabilizatör;  
İmin Bağı;  
Renk Bozulması

Bu çalışmada, imin bağı içeren inorganik ve organik bileşiklerin 190 °C sıcaklıkta sert PVC üretiminde termal stabilizatör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarında inorganik bileşiklerin organik bileşiklere göre termal kararlılıklarında artış olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen inorganik ve organik bileşiklerin baz stabilizatörü ile farklı oranlarda karıştırılması sonucunda, piyasada kullanılan referans stabilizatöre göre plastikleşme torku ve süresi ile termal dayanım süreleri kıyaslanmıştır. Bileşiklerin yüksek termal kararlılığa sahip olmasından dolayı endüstride kullanılan referans termal stabilizatöre oranla daha uzun sürede bozunmaya uğramasından dolayı tercih edilebileceği düşünülmektedir.

## Investigation of Usability of Imine Bonded Inorganic and Organic Compounds as Thermal Stabilizers for Unplasticized Poly(vinyl chloride)

### Abstract

#### Keywords

PVC;  
Thermal Stabilizer;  
Imine Bond;  
Discoloration

In this study, the usability of inorganic and organic compounds containing imine bonds as thermal stabilizers in rigid PVC production at 190 °C were investigated. In the results of thermogravimetric analysis, it was observed that the thermal stability of inorganic compounds increased compared to organic compounds. As a result of mixing the synthesized inorganic and organic compounds with the base stabilizer at different rates, the plasticization torque and time and thermal endurance times were compared with the reference stabilizer used in the market. Due to the high thermal stability of the compounds, it is thought that it can be preferred because it degrades in a longer time than the reference thermal stabilizer used in the industry.

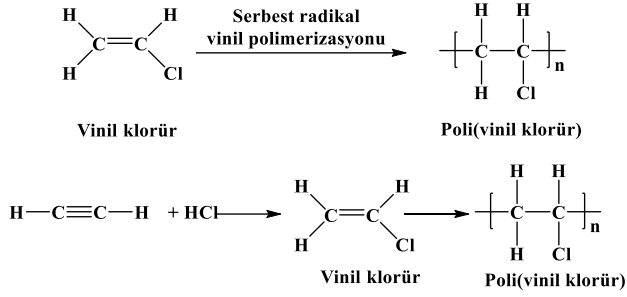
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Poli(vinil klorür) (PVC), polietilen ve polipropilenden sonra en çok üretilen üçüncü plastiktir (Allsopp and Vianello 2012). Klor içerdiği için alev direncine sahiptir. PVC yakılmaya çalışıldığında, klor atomları açığa çıkar ve klor atomları yanmayı engeller. Yapısal olarak bir vinil polimeridir, polietilene benzer, ancak ana zincirindeki diğer her karbonda hidrojen atomlarından biri bir klor atomu ile yer değiştirir. PVC, vinil klorürün serbest radikal polimerizasyonu veya asetilenin hidroklorik asit (HCl) ile muamele

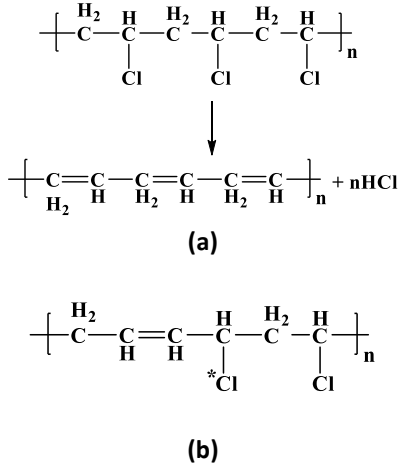
edilmesiyle de hazırlanabilir (**Şekil 1**) (Burke 1978, Tahira *et al.* 2014). Yüksek sıcaklıklarda işlendiğinde, dehidroklorinasyon, zincir kesilmesi ve makro moleküllerin çapraz bağlanmasıyla bozulur. Yani termal bir bozunmaya uğrar. Fiziksel ve kimyasal özelliklerde önemli değişikliklerle birlikte serbest HCl oluşur ve polimerik malzemede renk değişikliği meydana gelir. Oluşan konjuge çift bağlarının sayısına bağlı olarak sarı, turuncu, kırmızı, kahverengi ve sonunda siyah olur (Sabaa ve Mohammed 2007, Folarin ve Sadiku 2011).





**Şekil 1.** PVC'nin elde edilmiş yöntemleri

HCl'nin polimer omurgasından ayrılması, polimerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini etkiler. PVC'nin termal bozunması (**Şekil 2-a**), bir otokatalitik dehidroklorinasyon reaksiyonu sonucu konjuge çift bağların oluşumu ile meydana gelir (Simon ve Valko 1992, Simon 1992, Bacaloglu ve Fisch 1994). İlk HCl molekülünün kaybından sonra PVC zincirinde oluşan doymamış yapı alilik klor yapısıdır. Oluşan bu alilik klor (**Şekil 2-b**) bir HCl molekülü oluşumu sonucunda dehidroklorinasyonuna yol açar. Bu durum endüstride istenmeyen bir durumdur ve bunun önüne geçebilmek için iki genel yaklaşım vardır. İlki moleküler yapının modifikasyonu, diğeri ise katkı maddelerinin kullanılması ile klorun tutulması işlemidir.



**Şekil 2.** PVC'nin termal bozunması (a) ve oluşan alilik klor atomu (b)

Bu konu ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde; bozunmayı, renk bozulmasını, yüzey çatlamasını ve mekanik özelliklerinin kaybını engellemek için PVC ile farklı stabilizatörler karıştırılarak bu sorun giderilmeye çalışılmıştır (Starnes 2005, Arslan *et al.* 2019). Stabilite sağlayan katkı maddelerinin genellikle iki temel rolü vardır. Bunlar hidrojen

klorürü tutmak ve kararsız klor atomlarını ikame etmektir (Arkiş ve Balköse 2005). Bununla birlikte, geleneksel termal stabilizatörlerin örnekleri arasında kurşun tuzları (Kalouskova *et al.* 2004), metal sabunları (Wang *et al.* 2006) ve organo-kalay bileşikleri (Wang *et al.* 2017) yer almaktadır. Ancak bu tip stabilizatörlerde yüksek maliyet ve toksite sorunları ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle, süreci daha ucuz hale getirmek ve ürün kalitesini iyileştirmek için multidisipliner işlemlere sahip tekli stabilizatörlerin bulunması gerekli hale gelmiştir. Dong ve arkadaşları, PVC için bir plastikleştirici ve termal stabilizatör olarak işlev gören cis-1,2-sikloheksandikarboksilik asit di-mannitol ester bazlı çinko alkoksitleri hazırlamış ve renk değişimini geciktirdiğini rapor etmişlerdir (Dong *et al.* 2018). Han ve arkadaşları, mannitol stearat ester bazlı alüminyum alkoksitlerin PVC için çok aktif yağlayıcılar, plastikleştiriciler ve termal stabilizatörler olduğunu bulmuşlardır (Han *et al.* 2019). Bunun yanı sıra, PVC için termal stabilizatör olarak Schiff bazları da kullanılmış ve PVC'nin fotostabilitesini iyileştirdiği (Ahmed *et al.* 2017) ve uzun vadeli termal stabilite sergilediği rapor edilmiştir (Ahmed *et al.* 2021). Farklı amin ve aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarının bazı gram pozitif ve gram negatif bakterilerine karşı antibakteriyel ajanlar olarak potansiyelleri açısından değerlendirilmiştir. Bu özellik içme suyu borusu olarak veya pencere profillerinde kullanılacak PVC'lerde artı bir özellik olarak öne çıkmıştır. Ayrıca bu organik bileşiklere çok değerlikli metal iyonları bağlandığında işlevselliğinde artışlar olduğu gösterilmiştir. Bu tür komplekslerin ana bileşiklerinkinden daha yüksek bir termal kararlılığa sahip oldukları önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Sabaa *et al.* 2009, Vaghasiya *et al.* 2004).

Bu çalışmada, klor tutma özelliğine sahip imin bağı içeren organik bileşikler ve bu bileşiklerin termal kararlılığını arttırmak için Zn<sup>2+</sup> kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-NMR) ve indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca bileşiklerin termal özelliklerini incelemek için termogravimetrik

analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları kullanılmıştır. Yapıları aydınlatılan inorganik ve organik bileşiklerin PVC ürünleri ile birlikte plastikleştirme süresi ve tork değerine etkisi ile termal stabilite etkileri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

1,2- 1,3- ve 1,4-fenilen diamin, 2-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit ve  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  kimyasalları hiçbir saflaştırma olmadan ticari olarak satın alınmıştır. Kuru harman örneklerinde Mexichem P 225 PVC, Baz Stabilizatör 1742 GXO, Referans Termal Stabilizatör K492 ve Kalsiyum Stearat (CaSt) (Akdeniz Kimya) hammaddeleri kullanılmıştır. TG analizleri  $N_{2(g)}$  atmosferi altında dakikada 10 °C sıcaklık artışında Perkin Elmer TGA 8000 cihazı ile 30-900 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Thermo Flash 2000 CHNS analizör ile elementel analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çinko analizleri Perkin-Elmer Optima 2100DV ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Fonksiyonel grup analizleri için Perkin Elmer Frontier FT-IR cihazı kullanılmıştır.  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR analizleri yüksek çözünürlüklü Bruker Avance 300 MHz NMR Spektrometresi ile yapılmıştır. Perkin Elmer marka DSC cihazı ile yapılan çalışmalar 50 °C'den 300 °C'ye kadar dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile  $N_{2(g)}$  atmosferinde, oksidasyon indüksiyon süreleri (OIT) analizi ise TS EN ISO 11357-6 metodu kullanılarak yapılmıştır.

### 2.1 $H_2L^1$ Sentezi (1)

Literatürde bilinen yöntemlerin kısmen modifiye edilmesi ile bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilmiştir (Chang *et al.* 2004, Yu *et al.* 2007). 2-hidroksibenzaldehit (0.04 mol, 4.885 g) etanolde (40 mL) çözüldü. Üzerine etanolde (40 mL) çözülmüş 1,2-fenilendiamin (0.02 mol, 2.163 g) eklenerek 1 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Çözeltinin soğuması ile birlikte çökme meydana geldi ve süzme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen turuncu renkli madde eter ve etanol ile yıkanarak kurutuldu.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 12.96 (s, 1H, Ar-OH), 8.95 (s, H, CH=N), 7.65 (d, 1H, Ar-H), 7.50-7.40 (m, 1H, Ar-H),

7.00 (t, 1H, Ar-H), 3.20 (s, 3H, SOCH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 164.51, 160.84, 142.73, 133.91, 132.92, 128.28, 120.21, 119.95, 119.55, 117.14, 40.80

### 2.2 $H_2L^2$ Sentezi (2)

2'nin sentezi 1'e benzer şekilde yapıldı. Ancak burada 2-hidroksibenzaldehit yerine 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit (0.04 mol, 6.086 g), 1,2-fenilendiamin yerine ise 1,3-fenilendiamin (0.02 mol, 2.163 g) kullanıldı.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 13.14 (s, 1H, Ar-OH), 9.06 (s, H, CH=N), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.37 (d, 1H, Ar-H), 7.29-7.17 (d, 1H, Ar-H), 6.94 (t, 1H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 3H, SOCH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 164.51, 164.83, 151.03, 149.58, 148.38, 130.87, 124.42, 120.73, 119.64, 119.16, 116.19, 114.14, 56.35, 40.52

### 2.3 $H_2L^3$ Sentezi (3)

3'ün sentezi 1'e benzer olarak yapıldı. Aldehit türü ve miktarı aynı iken 1,2-fenilendiamin yerine ise 1,4-fenilendiamin (0.02 mol, 2.163 g) kullanıldı.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 13.08 (s, 1H, Ar-OH), 9.03 (s, H, CH=N), 7.68 (d, 1H, Ar-H), 7.55 (s, 1H, Ar-H), 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.02 (t, 1H, Ar-H), 3.15 (s, 3H, SOCH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 163.62, 160.76, 147.14, 133.83, 133.04, 123.03, 119.83, 119.68, 117.08, 40.24

### 2.4 $[Zn(L^1)H_2O]$ Sentezi (4)

1 (0.01 mol, 3.164 g) etanolde çözüldü (100 mL). Üzerine suda çözülmüş (10 mL)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (0.01 mol, 2.195 g) eklenerek 80 °C'de 6 saat kaynatıldı. Çözelti soğumaya bırakıldı ve oluşan katı ürün süzülerek sırasıyla saf su, seyreltik sulu NaHCO<sub>3</sub> ve metanol çözeltisi ile yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 9.02 (s, H, CH=N), 7.92 (d, 1H, Ar-H), 7.44-7.22 (m, 1H, Ar-H), 6.52 (t, 1H, Ar-H), 3.26 (s, 3H, SOCH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 172.72, 163.28, 139.86, 136.69, 134.77, 127.70, 123.55, 119.90, 116.94, 113.40, 40.81

### 2.5 $[Zn_2(L^3)_2(H_2O)_2]$ Sentezi (5)

5 bileşiğinin sentezi 4 sentezine benzer olarak yapıldı. Bu aşamada 3 bileşiğinden 0.01 mol (3.764

g),  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  tuzundan ise 0.02 mol (4.390 g) kullanılarak sentezler gerçekleştirildi.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 8.95 (s, H, CH=N), 7.69 (d, 1H, Ar-H), 7.46 (s, 1H, Ar-H), 7.35 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (t, 1H, Ar-H), 3.25 (s, 3H,  $SOCH_3$ ).  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 163.77, 151.00, 148.37, 146.96, 124.36, 123.02, 119.73, 119.15, 40.78

## 2.6 PVC Örneklerinin Hazırlanması

Numune hazırlama işlemleri PVC'ye 3 PHR (Per Hundred Resin) baz stabilizatör eklenerek yapıldı. Referans stabilizatör ile sentezlenen inorganik ve organik bileşikler ise 0.1 : 0.2 : 0.3 PHR oranlarında ilave edildi. Çinko içeren inorganik bileşiklerin termal stabilizatör özelliğini arttırmak amacıyla ortama CaSt ilavesi yapıldı. Örnekler **Çizelge 1**'de verilen miktarlarda hazırlanarak Vorwerk Thermomix Tm5 cihazında maksimum 10 devir/dakikada (dev/dk) 5 dk boyunca karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra numuneler Brabender GmbH8 Co.KG 835205 cihazında 180 °C sıcaklıkta 55 devir/dk ve 50 g doluluk kapasitesi ile Tork reometre testleri uygulandı. Tork reometre sonrasında elde edilen plastikleşen ürünlerin termal dayanım sürelerini tespit etmek amacıyla 190 °C Nüve FN500P etüvde bekletilerek termal dayanım süreleri gözlemlendi.

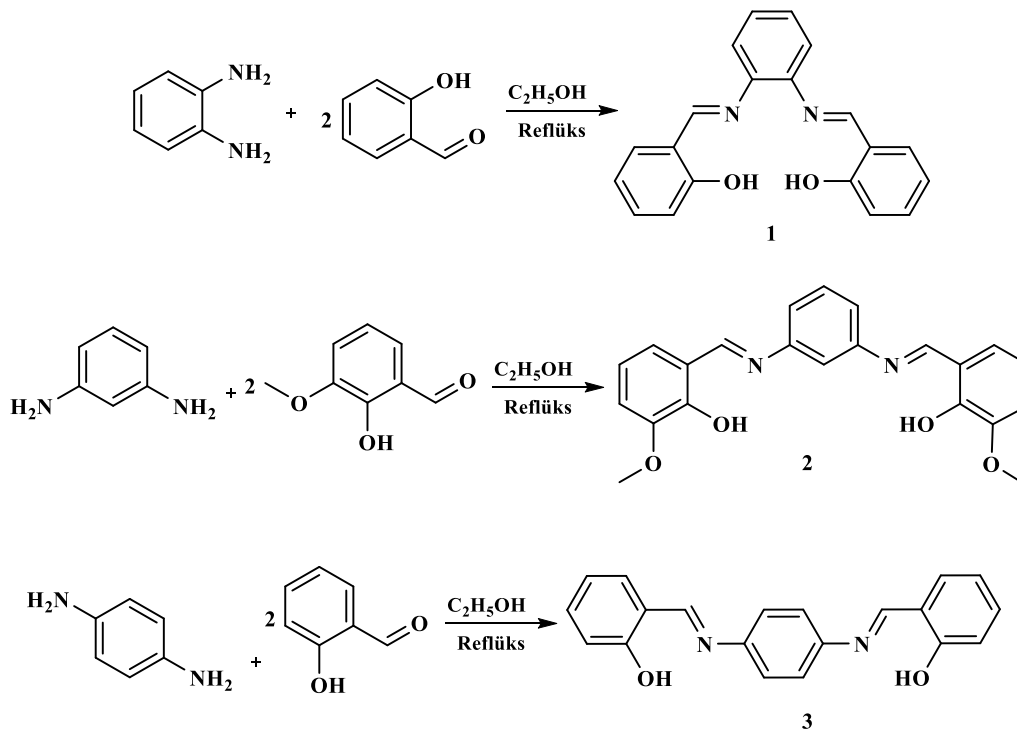
**Çizelge 1.** Hazırlanan numune içerikleri

Kod	PVC P225 (PHR)	Baz Stabilizatör (PHR)	Termal Stabilizatör (PHR)	CaSt (PHR)
K492	100	3.0	0.1	-
K492	100	3.0	0.2	-
K492	100	3.0	0.3	-
1-a	100	3.0	0.1	-
1-b	100	3.0	0.2	-
1-c	100	3.0	0.3	-
2-a	100	3.0	0.1	-
2-b	100	3.0	0.2	-
2-c	100	3.0	0.3	-
3-a	100	3.0	0.1	-
3-b	100	3.0	0.2	-
3-c	100	3.0	0.3	-
4-a	100	3.0	0.1	0.03
4-b	100	3.0	0.2	0.06
4-c	100	3.0	0.3	0.10
5-a	100	3.0	0.1	0.03
5-b	100	3.1	0.2	0.07
5-c	100	3.1	0.3	0.10

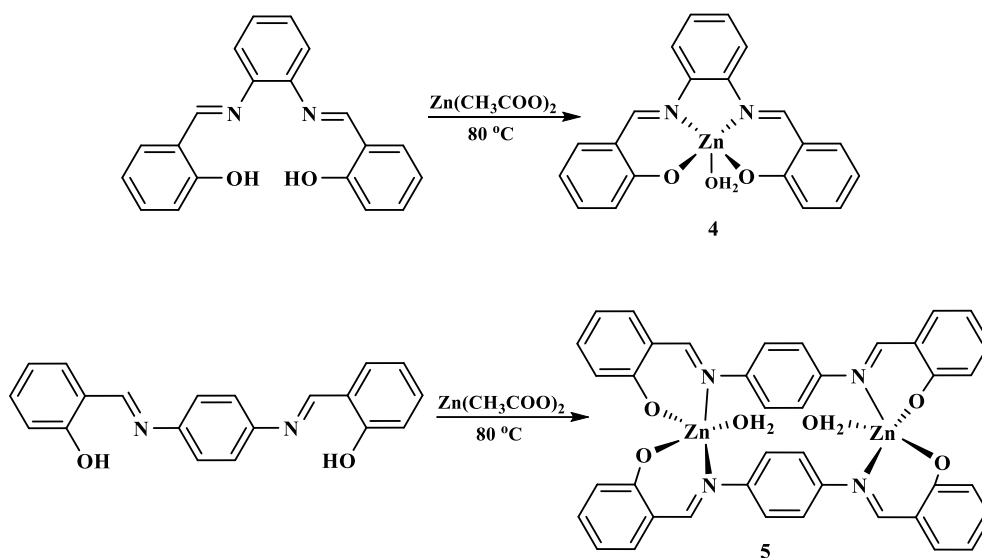
## 3. Bulgular

### 3.1. Sentez ve Karakterizasyon

1,2; 1,3; 1,4-fenilen diamin ile 2-hidroksi benzaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehitin kondenzasyon tepkimeleri sonucunda üç farklı organik termal stabilizatör (**1**, **2** ve **3**) sentezlenmiştir. Daha sonra bunlardan **1** ve **3**'ün  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ile tepkimesinden inorganik termal stabilizatörler (**4** ve **5**) elde edilmiştir. Benzer koşullar altında **2**'nin  $Zn^{2+}$  kompleksi elde edilememiştir. Elde edilen organik ve inorganik bileşiklerin genel sentez şemaları ve önerilen molekül şekilleri **Şekil 3** ve **4**'te görülmektedir. Bileşiklere ait elementel analiz sonuçları ile inorganik bileşiklere ait ICP-OES sonuçları önerilen moleküler şekillerini desteklemektedir. Bunlara ek olarak fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR, yapıdaki proton ve karbon atomlarını belirlemek için NMR analizleri ile karakterizasyonları tamamlanmıştır. Elde edilen spektroskopik ve analitik veriler **Çizelge 2**'de verilmiştir. Ayrıca tüm örneklerin termal kararlılıklarını ve inorganik bileşiklerde bulunan bağlı suların miktarını belirlemek için TG analizi gerçekleştirilmiştir. Organik bileşiklerin yapıları incelendiğinde yapılar O-H ve CH=N bağları olduğu görülmektedir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarında, **1**'de  $\nu(O-H)$  gerilme titreşimi  $3054\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, yapıda bulunan imin bağına ait  $\nu(CH=N)$  piki  $1609\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. **2** bileşiğinde  $\nu(O-H)$  ve  $\nu(CH=N)$  gerilme titreşimleri sırasıyla  $3076$  ve  $1616\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, yapıdaki alifatik C-H gruplarına ait pik ise  $2942\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. **3**'e ait  $\nu(O-H)$  ve  $\nu(CH=N)$  gerilme titreşimleri ise sırasıyla  $3055$  ve  $1606\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir. Kompleksleşme sonrasında inorganik bileşiklerin FT-IR spektrumuna bakıldığında, **4** kompleksinde  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen geniş pik metale koordine olmuş suya ait  $\nu(O-H)$  gerilme titreşimine aittir. Yapıda bulunan imin bağlarına ait gerilme titreşimi ise  $1612\text{ cm}^{-1}$  değerine kaymıştır. **5** kompleksinin infrared spektrumunda  $3469\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik koordine olmuş su moleküllerine ait  $\nu(O-H)$  titreşimine aittir. Yapıdaki imin bağlarına ait  $\nu(CH=N)$  gerilme titreşimi ise  $1601\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına kaymıştır.



**Şekil 3.** Organik termal stabilizatörlerin sentez şeması ve moleküler yapıları

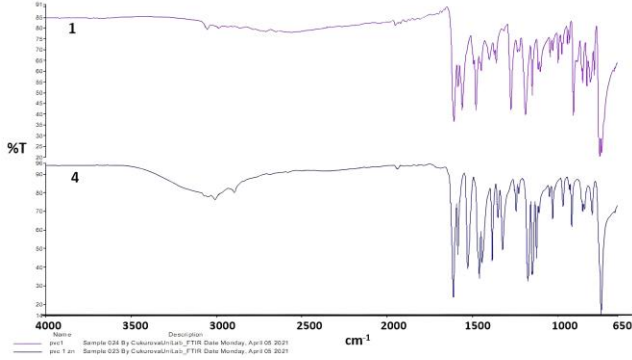


**Şekil 4.** İnorganik termal stabilizatörlerin sentez şeması ve olası molekül şekilleri

**Çizelge 2.** Stabilizatörlere ait spektroskopik ve analitik veriler

Stabilizatör	Verim (%)	ICP-OES ve Elementel Analiz (% Teorik / Deneysel)				FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ )			
		Zn	C	H	N	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{CH=N})$	$\nu(\text{Zn-N})$	$\nu(\text{Zn-O})$
$H_2L^1$	91	-	75.93/74.98	5.10/4.85	8.86/9.50	3054	1609	-	-
$H_2L^2$	71	-	70.20/69.44	5.36/5.10	7.44/7.94	3076	1616	-	-
$H_2L^3$	98	-	75.93/74.81	5.10/4.80	8.86/9.33	3055	1606	-	-
$[Zn(L^1)H_2O]$	98	16.44/15.03	60.40/59.87	4.05/3.95	7.04/6.72	3500-3000	1612	854	799
$[Zn_2(L^3)_2(H_2O)_2]$	81	16.44/15.50	60.40/62.12	4.05/4.52	7.04/8.23	3469	1601	845	785

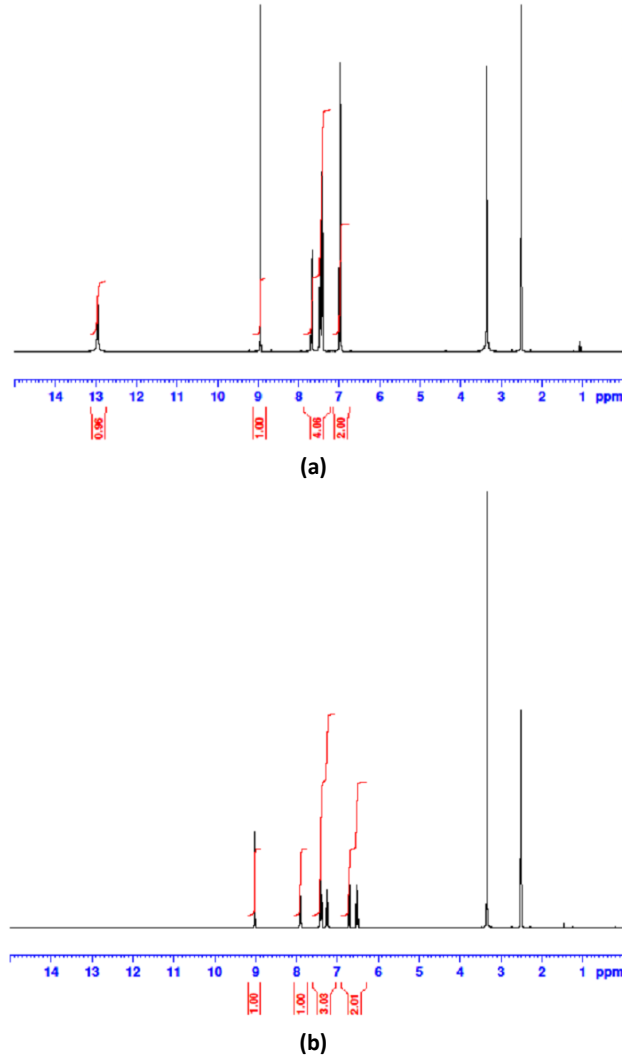
Komplekslerde parmak izi bölgesinde gözlenen ve organik stabilizatörlerin infrared spektrumlarında görülmeyen 855-740  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasındaki pikler ise yapıda bulunan  $\nu(\text{Zn-N})$  ve  $\nu(\text{Zn-O})$  gerilme titreşimlerine ait piklerdir. İmin bağlarında gözlenen kaymalar ve parmak izi bölgesinde gözlenen yeni pikler inorganik termal stabilizatörlerin sentezlendiğini desteklemektedir (Şekil 5).



Şekil 5. Sentezlenen 1 ve 4 nolu örneğin FT-IR spektrumları

1'e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde 12.96 ppm değerindeki sinyal aromatik halkaya bağlı OH protonuna aittir. 4 örneğinin spektrumunda bu sinyalin kaybolmuş olması çinkonun OH üzerinden bağlandığını desteklemektedir. Benzer şekilde organik bileşikte  $\text{CH=N}$  grubuna ait protona ait sinyal 8.95 ppm değerinde tekli sinyal olarak gözlenirken kompleks oluşumundan sonra bu değer 9.02 ppm değerine kaymıştır (Şekil 6). 2 nolu moleküle ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik halkaya bağlı olan OH'a ait protonun sinyali tekli olarak 13.14 ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki imin grubunda bulunan CH protonu ise 9.06 ppm değerinde tekli sinyal olarak gözlenmiştir. Yapıdaki aromatik halkalarda bulunan protonlara ait pikler tekli ve ikili sinyaller olarak 7.54-6.94 ppm arasında gözlenmiştir. Son olarak diğer organik bileşiklerden farklı olarak yapıda bulunan  $\text{CH}_3$ 'e ait üç protonun tekli sinyali 2.51 ppm'de gözlenmiştir. 3 nolu organik stabilizatörüne ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik halkada bulunan OH'a ait proton tekli sinyal olarak 13.08 ppm'de gözlenmiştir. Metal bağlanmasından sonra bu sinyal kaybolmuştur. Organik yapıdaki imin bağına ait proton 9.03 ppm değerinde gözlenmiş

kompleks oluşumunda sonra ise bu sinyal 8.95 ppm değerine kaymıştır. İnorganik yapılarda bulunan su miktarlarını belirlemek üzere termal analiz çalışması yapılmıştır. 4'e ait TG eğrisi incelendiğinde 160-210  $^{\circ}\text{C}$  arasında yaklaşık %5'lik bir kütle kaybı gözlenmektedir. Bu kayıp çinkoya koordine olmuş bir mol suya ait kütle kaybına karşılık gelmektedir (Teorik: %4.52). 5 örneğine ait TG eğrisinde ise 180-234  $^{\circ}\text{C}$  arasında yaklaşık %5.5'lik bir kütle kaybı gözlenmektedir. Bu kayıp da moleküldeki çinkolara koordine olmuş birer mol suya ait kütle kaybına karşılık gelmektedir (Teorik: %4.50). Elde edilen tüm spektroskopik ve analitik veriler, sentezlenen organik ve inorganik termal stabilizatörlerin önerilen yapıları ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



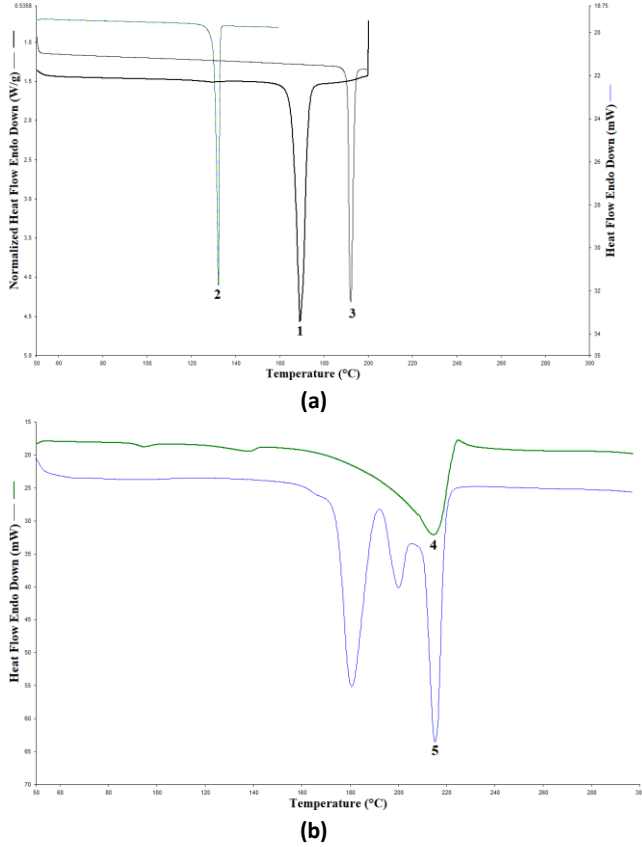
Şekil 6. Sentezlenen 1 (a) ve 4 (b) nolu örneğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

### 3.2. Termal Dayanım Özellikleri

Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarını ve oksijen ortamındaki dayanımını belirlemek için OIT ve DSC analizleri (**Şekil 7**) gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde (**Çizelge 3**) örneklerin oksijen ortamında kararlı olduğu ve PVC üretiminde termal stabilizatör olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

**Çizelge 3.** OIT ve DSC analiz sonuçları

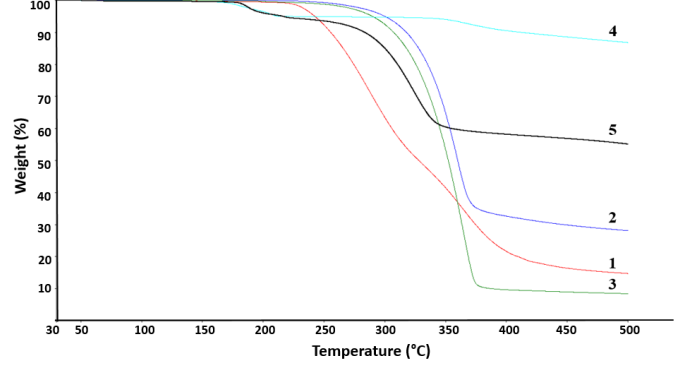
Kod	OIT (dk)	DSC (°C)
1	30+	169.7
2	30+	132.3
3	30+	192.1
4	30+	214.5
5	30+	215.3



**Şekil 7.** Organik (a) ve inorganik (b) termal stabilizatlere ait DSC eğrileri

Ayrıca bu bileşiklerin termal kararlılıklarını belirlemek için TG analizi yapılmıştır (**Şekil 8**). **1**, **2** ve **3**'ün sırasıyla 220, 260 ve 240 °C sıcaklığına kadar termal olarak kararlı olduğu görülmektedir. **1** ve **3**

nolu organik bileşiklerine çinko bağlandığında ise bu sıcaklıkların **4** nolu örnek için 330 °C, **5** nolu örnek için ise 265 °C sıcaklıklarına çıkarak termal kararlılıklarında artışlar meydana geldiği gözlenmiştir.



**Şekil 8.** Stabilizatlere ait TG eğrileri

Bu sonuçlar sentezlenen bileşiklerin PVC üretiminde termal stabilizatör olarak kullanılabilceğini göstermektedir. **Çizelge 4**'de piyasada kullanılan ve çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin 190 °C sıcaklığındaki termal dayanımları ve plastikleşme özellikleri görülmektedir. Çizelgedeki her bir örnek için paralel iki deney yapılmış olup tekrarlanabilirliği olan sonuçların ortalaması alınmıştır. Piyasada referans olarak kullanılan karışımın (K492) plastikleşme torku %28 civarında olup plastikleşme süresi ortalama 245 saniyenin (s) üzerinde gerçekleşirken, eklenen termal stabilizatör miktarı ile orantılı olarak termal dayanımının sırasıyla 26, 28 ve 30 dk sonrasında dehidroklorinasyondan dolayı renginin sarardığı gözlenmiştir. **1** örneğinin plastikleşme tork değerinde bir miktar düşme gözlenirken plastikleşmenin daha geç olduğu görülmüştür. Bunun ile birlikte termal dayanımının ise ortalama 24 dk olduğu gözlenmiştir. **2** örneğinin plastikleşme tork değerini bir miktar arttırdığı gözlenirken plastikleşmenin ise daha geç olduğu görülmüştür. Bu örneğin termal dayanımının kayda değer derecede arttırdığı gözlenmiş (47 dk) ve eklenen numune miktarı arttıkça karışımın termal dayanımının azaldığı gözlenmiştir. **3** kodlu örnek incelendiğinde, plastikleşme tork değerini referansa göre düşürdüğü gözlenmiş, plastikleşmenin ise daha geç olduğu görülmüştür. Bunun ile birlikte termal dayanımının arttığı gözlenmiştir. **2**'nin aksine **3** örneğinde numune miktarı arttıkça karışımın termal

dayanımının arttığı tespit edilmiştir. **1, 2 ve 3** moleküllerinin termal kararlılıklarını arttırmak için  $Zn^{2+}$  kompleksleri sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda **3** nolu örneğin  $Zn^{2+}$  kompleksi ile hazırlanan karışımlarda belirlenen mevcut şartlarda plastikleşme gerçekleşmediği tespit edilmiştir. **4** kompleksinde, plastikleşme tork değerinin referansa göre azaldığı, plastikleşme süresinin ise daha geç olduğu ve bunun ile birlikte termal dayanımının eklenen numune miktarı arttıkça karışımın termal dayanımını azalttığı gözlenmiştir. Molekül şekilleri incelendiğinde, elde edilen termal dayanım sonuçlarına göre yapıda aktif metal bağlanma noktalarının sayısının artması ve elektron sağlayıcı grupların da yapıda bulunması bileşiğin termal kararlılığının ve termal dayanım sürelerinin artmasına neden olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu özelliklere sahip farklı imin bağı içeren bileşiklerin sentezlenmesi ile termal dayanım sonuçlarında iyileştirmeler yapılabilir. Üretimi kolay olan farklı fonksiyonel gruplara sahip bu bileşiklerin PVC üretiminde termal kararlılığı arttıran stabilizatörler olarak sanayide kullanılabileceğini gösteren bir ön çalışma olması bakımından yönlendirici olabileceği düşünülmektedir.

**Çizelge 4.** Referans ve örneklerin termal dayanım sonuçları

Numune Kodu	Plastikleşme Torku (dev/dk)	Plastikleşme Süresi (s)	Termal Dayanım Süresi (dk)
K492	28.8	246.0	26.0
K492	28.0	256.0	28.0
K492	28.7	240.0	30.0
1-a	27.9	263.0	24.0
1-b	26.7	292.0	23.0
1-c	28.4	247.0	24.0
2-a	29.1	272.0	47.0
2-b	28.8	264.0	42.0
2-c	29.5	262.0	32.0
3-a	27.4	274.0	35.0
3-b	27.2	302.0	47.0
3-c	26.0	304.0	47.0
4-a	24.6	348.0	36.0
4-b	25.6	354.0	34.0
4-c	27.6	354.0	30.0
5	Plastikleşme gerçekleşmedi		

#### 4. Tartışma ve Sonuç

İmin bağı içeren inorganik ve organik bileşiklerin sert PVC üretiminde faydalı termal stabilizatörler olduğu görülmüştür. Plastikleşme torku ve süresi ile termal dayanım süreleri ölçülerek elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

**1.** Organik termal stabilizatörlerde aktif metal bağlanma noktası arttıkça ve elektron sağlayıcı gruplar olduğunda bileşiklerin termal dayanım sürelerinde artışlar olduğu gözlenmiştir.

**2.** İnorganik termal stabilizatörlerin organik termal stabilizatörlere göre termal kararlılıklarında artışlar olduğu TG analizi ile ispatlanmıştır.

**3.** Sentezlenen inorganik ve organik termal stabilizatörlerin endüstride kullanılan referans termal stabilizatöre göre kıyaslaması yapılmıştır. **1** örneğinin piyasada kullanılanlardan daha verimsiz olduğu diğer bileşiklerin (**2, 3, 4 ve 5**) ise referans maddeden daha yüksek termal dayanım süreleri gösterdiği belirlenmiştir.

**4.** PVC miktarına bağlı olarak sentezlenen stabilizatörlerin miktarları %1-3 oranında değiştirildiğinde örneklerin termal dayanımlarında artış ve azalmalar olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle stabilizatörün türüne bağlı olarak optimum şartların sağlanarak en yüksek termal dayanımın sağlandığı koşulların dikkate alınarak eklemelerin yapılmasının daha yararlı olacağı sonucuna varılmıştır.

#### Teşekkür

Bu çalışmaya verdiği destekten dolayı Serap KOZAN'a teşekkür ederiz. Termal dayanım çalışmalarına verdikleri destekten dolayı Akdeniz Kimya (Akdeniz Chemson) grubuna teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

Ahmed, D.S., El-Hiti, G.A., Hameed, A.S., Yousif, E., Ahmed, A., 2017. New Tetra-Schiff Bases as Efficient Photostabilizers for Poly(vinyl chloride), *Molecules*, **22**, 1506-1521.

Ahmed, D.S., Kadhom, M., Hadi, A.G., Bufaroosha, M., Salih, N., Al-Dahhan, W.H., Yousif, E., 2021. Tetra

- Schiff Bases as Polyvinyl Chloride Thermal Stabilizers, *Chemistry*, **3**, 288-295.
- Allsopp, M.W., Vianello, G., 2012. Poly (Vinyl Chloride), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A22, John Wiley, Hoboken, NJ, 441-468.
- Arkiş, E., Balköse, D., 2005. Thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by organotin compounds, *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 46-51.
- Arslan, M., Acik, G., Tasdelen, M.A., 2019. The emerging applications of click chemistry reactions in the modification of industrial polymers, *Polymer Chemistry*, **10**, 3806-3821.
- Bacaloglu, R., and Fisch, M.H., 1994. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride) II. Kinetics of the thermal degradation of poly(vinylchloride). *Polymer Degradation and Stability*, **45**, 325-333.
- Burke, J., 1978. Connections, V. 10, Little, Brown, Fenichell, 21-22.
- Chang, K., Huang, C., Liu, Y., Hu, Y., Chou, P., Lin Y., 2004. Synthesis of photo-luminescent Zn(II) Schiff base complex and its derivative containind Pd(II) moiety, *Dalton Transactions*, **11**, 1731-1738.
- Dong, T., Li, D., Li, Y., Han, W., Zhang, L., Xie, G., Sunarso, J., Liu, S., 2019. Design and synthesis of polyol ester-based zinc metal alkoxides as a bi-functional thermal stabilizer for poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, **159**, 125-132.
- Folarin, O.M., and Sadiku, E.R., 2011. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review, *International Journal of the Physical Sciences*, **6**(18), 4323-4330.
- Han, W., Zhang, M., Li, D., Dong, T., Ai, B., Dou, J., Sun, H., 2019. Design and Synthesis of a New Mannitol Stearate Ester-Based Aluminum Alkoxide as a Novel Tri-Functional Additive for Poly(Vinyl Chloride) and Its Synergistic Effect with Zinc Stearate, *Polymers*, **11**, 1031-1056.
- Kalouskova, R., Novotna, M., Vymazal, Z., 2004. Investigation of thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by lead stearate and its combination with synthetic hy- drotalcite. *Polymer Degradation and Stability*, **85**, 903-909.
- Sabaa M.W., Mohamed, R.R., 2007. Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XIII. Eugenol (4-allyl-2-methoxy-phenol). *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 587-595.
- Sabaa, M.W., Mohamed, R.R., Oraby, E.H., 2009. Vanillin-Schiff's bases as organic thermal stabilizers and co-stabilizers for rigid poly(vinyl chloride), *European Polymer Journal*, **45**, 3072-3080.
- Simon, P., and Valko, L., 1992. Kinetics of polymer degradation involving the splitting-off of small molecules: Part 6-Dehydrochlorination of PVC in an atmosphere of HCl, *Polymer Degradation and Stability*, **35**, 249-253.
- Simon, P., 1992. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: Part VII- Thermo-oxidative dehydrochlorination of PVC. *Polymer Degradation and Stability*, **36**, 85-89.
- Starnes, W.H., 2005. Structural Defects in Poly(vinyl chloride). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **43**, 2451-2467.
- Tahira, B. E., Khan, M. I., Saeed, R., Akhwan, S., 2014. AReview: Thermal Degradation and stabilization of Poly (Vinyl Chloride), *International Journal of Research (IJR)*, **1**(6), 732-750.
- Vaghasiya Y.K., Nair R., Soni, M., Baluja, S., Chanda, S., 2004. Synthesis, structural determination and antibacterial activity of compounds derived from vanillin and 4-aminoantipyrine, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **69**(12), 991-998.
- Wang, M., Xu, J., Wu, H., Guo, S., 2006. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 2101-2109.
- Wang, M., Song, X., Jiang, J., Xia, J., Li, S., Li, M., 2017. Excellent hydroxyl and nitro-gen rich groups-containing tung-oil-based Ca/Zn and polyol stabilizers for enhanced thermal stability of PVC, *Thermochimica Acta*, **658**, 84-92.
- Yu, T., Su, W., Li, W., Hong, Z., Hua, R., Li, B., 2007. A schiff base zinc complex and its electroluminescent properties, *Thin Solid Films*, **515**, 4080-4084.



AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 021204 (291-300)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 021204 (291-300)

DOI: 10.35414/akufemubid.1076204

Araştırma Makalesi / Research Article

## 2-Aminoantrakinon ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Kullanılarak Nitrobenzenin Elektrokimyasal Tayini

Faysal SELİMOĞLU<sup>1</sup>, Züleyha KUDAŞ<sup>2</sup><sup>1</sup> Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, Türkiye<sup>2</sup> Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Erzurum, TürkiyeSorumlu yazar e-posta: fselimoglu@erbakan.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3798-9054>e-posta: kudaszuleyha@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4997-2401>

Geliş Tarihi: 19.02.2022

Kabul Tarihi: 20.04.2022

### Öz

#### Anahtar kelimeler

2-aminoantrakinon;  
Camsı karbon elektrot;  
Nitrobenzen tayini;  
Poli(2-amino-  
antrakinon)

PAAQ (Poli(2-amino-antrakinon)) filmler, destekleyici elektrolit tetrabutilamonyum perklorat kullanılarak susuz asetonitril içinde 2-aminoantrakinon monomerinin elektrokimyasal oksidasyonu ile hazırlandı. Polimer film oluşumu üzerinde, tarama hızının, çevrim sayısının ve monomer konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. PAAQ ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot üzerinde, nitrobenzenin (NB) elektrokimyasal tespiti dönüşümlü voltmetri ve diferansiyel puls voltmetri ile incelendi. Polimer modifiye elektrot, modifiye edilmemiş elektrot ile karşılaştırıldığında NB'ye karşı mükemmel indirgeme yeteneği sergiledi. Polimer modifiye elektrotta geliştirilen NB sensörü, 0.0625 - 8 mM arasında geniş bir doğrusal cevap ve 2.294 mM düşük dedeksiyon limiti gösterdi.

## Electrochemical Determination of Nitrobenzene Using a Glassy Carbon Electrode Modified with 2-Aminoanthraquinone

#### Keywords

2-amino-  
anthraquinone; Glassy  
carbon electrode;  
Detection of  
nitrobenzene;  
Poly(2-amino-  
anthraquinone)

#### Abstract

PAAQ (Poly(2-amino-anthraquinone)) films were prepared through electrochemical oxidation of 2-amino-anthraquinone monomer in anhydrous acetonitrile using the supporting electrolyte tetrabutylammonium perchlorate. The effects of scan rate, cycle number, and monomer concentration on polymer film formation were investigated. Electrochemical detection of nitrobenzene (NB) on PAAQ modified glassy carbon electrode was examined with voltammetry and differential pulse voltammetry. The polymer-modified electrode exhibited excellent reducing ability towards NB compared to the unmodified electrode. The NB sensor developed on the polymer-modified electrode showed a wide linear response range of 0.0625 - 8 mM and a low detection limit of 2.294 mM.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

### 1. Giriş

Bazı yeni monomerlerin elektropolimerizasyonu ile elektro-şekillendirilmiş polimer filmleri olağanüstü özellikleri ve uygulamaları nedeniyle ilgi çekici özelliğini sürekli devam ettirmektedir. Elektropolimerizasyon, iletken polimer filmlerle modifiye elektrotlar hazırlamak için iyi bilinen bir yöntemdir (Diaz and Logan 1980, Kitani *et al.* 1987, Ekinci *et al.* 2000, Turhan *et al.* 2012). Mononükleer aromatik aminlerin elektropolimerizasyonu büyük ilgi görürken, polinükleer aromatik aminlerin, özellikle de trinükleer bileşiklerin elektropolimerizasyonu çok daha az ilgi görmüştür.

1-naftilamin ve 1,5-diaminonaftalinin elektrooksidatif polimerizasyonu araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Genel olarak, polinükleer aminlerin davranışının, mononükleer aminlerin genel kurallarını takip ettiği bulunmuştur. Genel elektrot işlemi, bir Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal (ECE) tipi mekanizmayı takip etmektedir. Katalitik amaçlar için modifiye elektrotlar üzerindeki polimer filmlere kinon birimlerinin yerleştirilmesi önemli ilgi alanını oluşturmaktadır (Vettorazzi *et al.* 1981, Amiri *et al.* 2021).

2-Aminoantrakınon (burada 2-AAQ olarak anılacaktır), biyomoleküller ve elektrotlar arasındaki elektron transferinin araçları olarak iyi bilinen kinon moleküllerinin elektroaktif bir türevidir (Marchesiello and Genies 1992, Ju *et al.* 1996, Yousef *et al.* 2010). 2-AAQ'nun elektrokimyasal indirgenmesini dönüşümlü voltametri ile incelemiş ve mekanizma için bir öneride bulunulmuştur (Mariana *et al.* 1989, Barrière and Downard 2008, Li *et al.* 2021). Hossain, yüksek oranda düzenlenmiş bir pirolitik grafit elektrotta kimyasal olarak bağlanan AAQ'nun, sulu alkali peroksit çözeltisi içinde oksijenin indirgemesi üzerindeki etkisini incelemiş ve reaksiyonun genel 2 elektronlu bir süreç olduğunu öne sürmüştür (Hossain *et al.* 1989, Yan *et al.* 2021). Aminokinonlardan türetilen bir dizi kinon moleküler filmleri, asetonitril içindeki monomerlerin elektrokimyasal oksidasyonu ile elde edilmiştir.

Nitrobenzen su, toprak ve tortularda yaygın olarak bulunan, çeşitli endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak ta açığa çıkan öncelikli bir kirleticidir. Çevre için yüksek risk oluşturmaktadır ve insan sağlığı için büyük bir risk oluşturur. Düşük konsantrasyonlarda bile zararlı etkilerinin olduğu bildirilmiştir. Atık sularda ve diğer ortamlarda nitrobenzen konsantrasyonu  $2 \text{ mg L}^{-1}$  değerini aşarsa, tehlikeli atık prosedürlerinin işlenmesi gereklidir (Nishikawa and Okumura 1995, Li *et al.* 2007, Majumder and Gupta 2003). Dolayısıyla, nitrobenzenin ve bozulma ürünlerinin tespiti, nitrobenzenin tespiti yönünde tekniklerin geliştirilmesini de destekleyen çalışan güvenliği ve çevre koruması yönlerinden önemlidir. Nitrobenzenin tespiti için yüksek performanslı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi ve UV-görünür bölge spektrofotometri gibi çeşitli teknikler literatürde bildirilmiştir (Patil and Lonkar 1994, Chen *et al.* 1998, Wang and Chen 2002). Bununla birlikte, pahalı ekipman, zaman alıcı ve karmaşık işlemler, kapsamlı uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle nitrobenzenin analizi için hassas, hızlı ve ucuz yöntemler ilgi çekici olmaktadır (Luo *et al.* 2010). Bizim bu çalışmadaki amacımız, monomer 2-amino-antrakınon (2-AAQ) kullanılarak polinükleer aromatik bir aminin susuz ortamda elektropolimerizasyonunu sağlamak,

elektrokatalitik özelliklerini incelemek ve nitrobenzen tayinini gerçekleştirmektir. 2-AAQ'nun anodik oksidasyonu ile poli-(2-amino-antrakınon) (PAAQ) filmlerinin hazırlanması ve oluşturulan filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması ana ilgi alanımızı temsil etmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

2-AAQ, (Aldrich, St. Louis, Missouri, ABD), saflaştırılmadan kullanıldı. HPLC kalitede asetonitril (Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, ABD) alındığı gibi kullanıldı. Tetrabütilamonyum perklorat ( $\text{TBAClO}_4$ ) ve diğer kimyasallar analitik kalitede reaktiflerdi ve alındığı gibi kullanıldı. Fosfat tampon çözeltisi (Phosphate Buffer Solution, (PBS)), standart stok  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  çözeltileri ile hazırlandı ve PBS'nin pH'sı 7.0'a ayarlandı. Sulu çözeltiler hazırlamak için kullanılan su, bir Barnstead Nanopure su arıtma sistemi ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) kullanılarak saflaştırıldı.

Çalışma elektrotu olarak camsı karbon (glassy carbon, (GC)), referans olarak bir gümüş/gümüş klorür ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ ) ve karşıt elektrot olarak bir platin tel ile standart bir üç elektrotlu hücre kullanıldı. Çalışma elektrotu  $0.072 \text{ cm}^2$ lik yüzey alanına sahiptir. Her deneyden önce, çalışma elektrotu  $1.0 \mu\text{m}$  çapında alümina tozu ile mekanik olarak parlatıldı, yıkandı ve azot gaz akışı altında kurutuldu. Bütün elektrokimyasal ölçümler, Bioanalytical Systems BAS-100B (Bioanalytical System Inc., Lafayette, IL, ABD) elektrokimyasal sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında ( $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) yapıldı ve potansiyeller gümüş/gümüş klorür referans elektrotuna ( $E^\circ = 0.019 \text{ V}$ ) karşılık gerçekleştirildi.

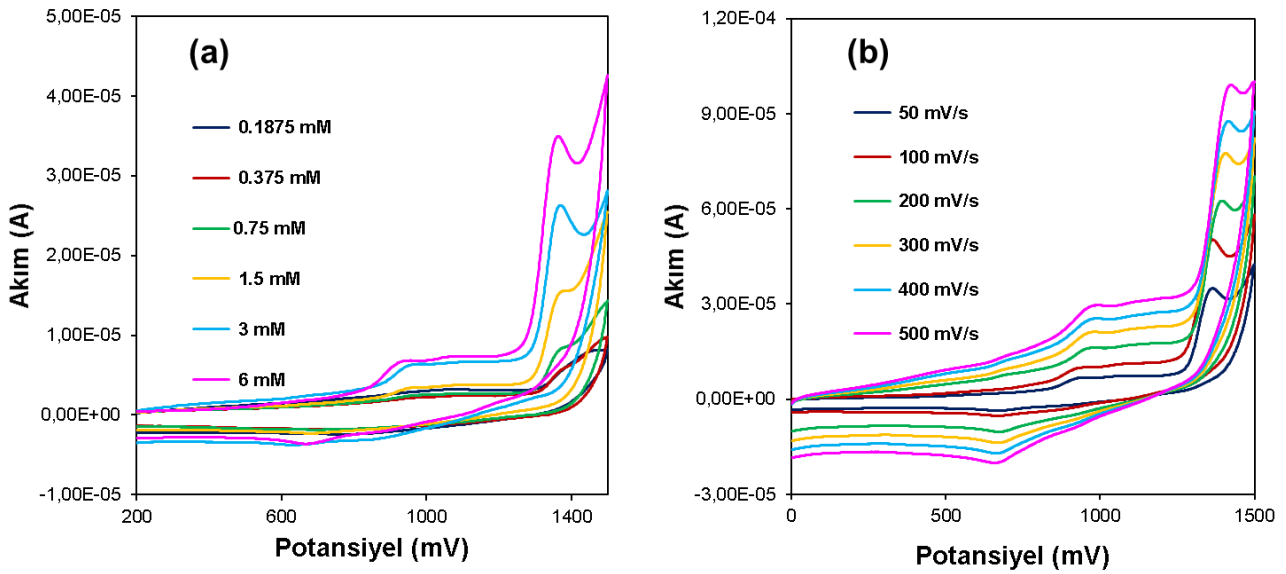
Poli-(2-amino-antrakınon) PAAQ modifiye elektrotlar, monomer olarak  $6.0 \text{ mM}$  2-AAQ'dan ve çözücü olarak  $0.1 \text{ M}$   $\text{TBAClO}_4$  içeren, susuz asetonitril ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile  $0$  ile  $1.5 \text{ V}$  potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında  $50$  çevrim yapılarak hazırlanmıştır.

### 3. Bulgular

#### 3.1 2-Aminoantrakinin Polimerizasyon Ve Karakterizasyonu

GC elektrot üzerinde, farklı konsantrasyonlara sahip (0.1875-6 mM) 2-AAQ'nun, 0.1 M TBAClO<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 1.a'da gösterilmektedir. Bu değerler arasında 6 mM 2-AAQ'nun farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 1.b'de gösterilmektedir. Elektrot potansiyeli, 0 ve +1.5 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama

hızında gerçekleştirildi. Yaklaşık olarak +1.4 V'daki anodik pik, monomerin geri dönüşümsüz olarak elektro-oksidize edildiğini göstermektedir. Üç veya dört çevrimlik kısa elektrokimyasal polimerizasyon süreleri için, bu anodik pik noktası daha pozitif potansiyellere kaymakta ve akımda kademeli bir düşüş gözlemlendi. Bu durum, başlangıçta oluşturulan filmin yalıtkan yapısını göstermektedir. Bu pik, amino grubunun radikal katyona oksidasyonuna ve daha sonra dikatyonun atfedilebilir. Geri dönüşümlü katodik bir pik noktasının olmaması, amino grubunun oksidasyonunu takiben, hızlı bir şekilde oluşan kimyasal reaksiyona bağlanabilir.



Şekil 1. GC elektrot üzerinde (a) 0.1875-6 mM 2-AAQ içeren 0.1 M TBAClO<sub>4</sub> asetonitril çözeltisinde 0.1 V s<sup>-1</sup> ve (b) 6 mM 2-AAQ varlığında, 0.1 M TBAClO<sub>4</sub> asetonitril çözeltisinde 0.05-0.1 V s<sup>-1</sup> tarama hızlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.

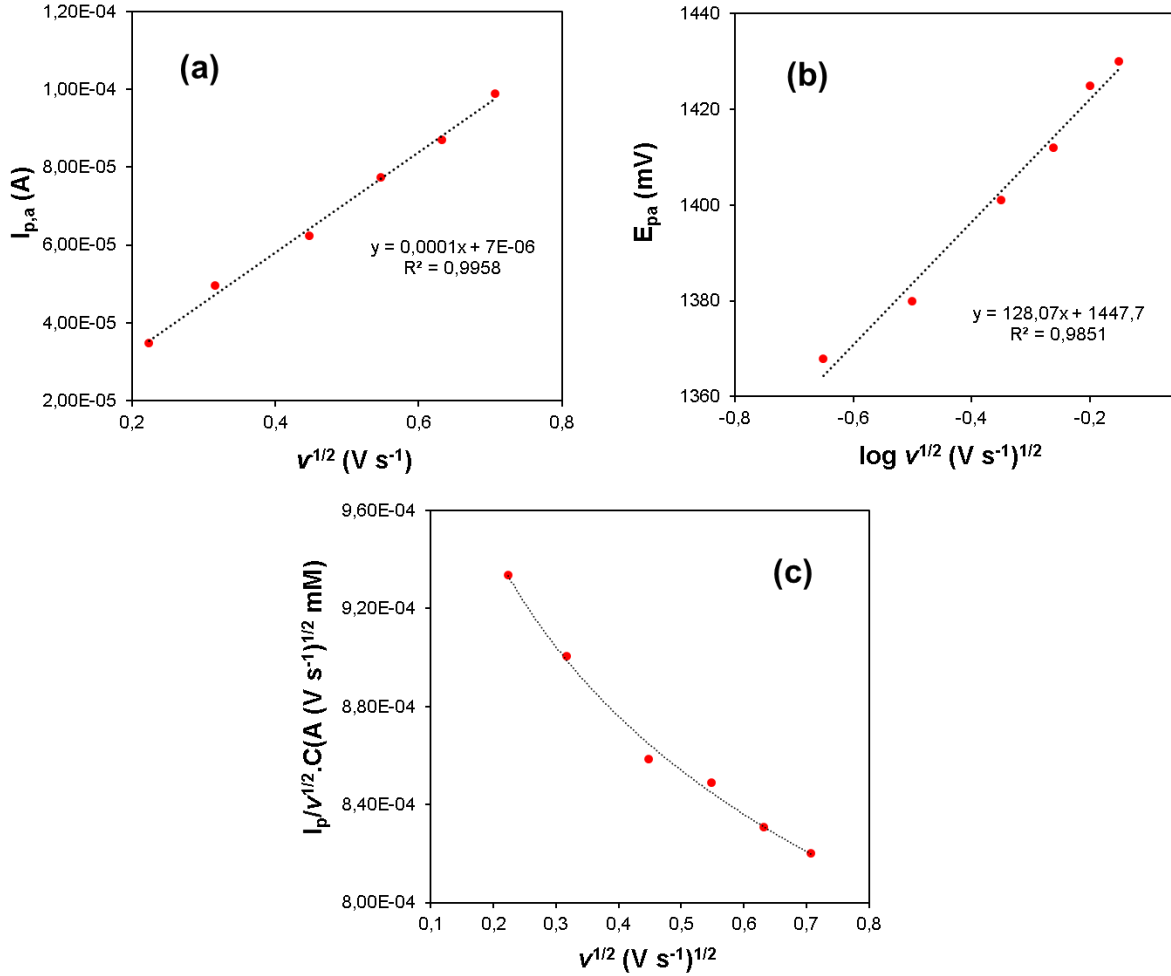
Genel olarak, aromatik amin türevlerinden üretilen katyon radikalleri, ana monomerden daha kolay oksitlenebilen dimerler vermek üzere hızla birleşir. Bu dimerler C/C, C/N ve/veya N/N bağlanmasıyla üretilir. Bu bağlanmanın ilgili verimi, deney koşullarına, özellikle içinde C/C ve C/N dimerlerinin elde edildiği asetonitril gibi çözücünün tipine bağlıdır (Pourmaghi-Azar *et al.* 2003, Gu *et al.* 2016). Farklı tarama hızlarında (0.05-0.5 V s<sup>-1</sup>) kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızının artışına bağlı olarak, pik akımları doğrusal olarak artmakta ve pik potansiyelleri de daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Bu nedenle elektrot reaksiyonu, daha yavaş elektron transfer hızına sahip yüzey kontrollü şeklindedir (Şekil 1.a). Ayrıca, tarama hızının logaritmik değeri artırıldığında,

anodik pik potansiyeli doğrusal olarak pozitif yönde kaymıştır.

Anodik pik potansiyelinin ( $E_{pa}$ ), 2-AAQ voltamogramında tarama hızına ve konsantrasyona bağlı olduğu bulundu. Tamamen dönüşümsüz bir pik için pik potansiyeli ( $E_p$ ), tarama hızına bağlıdır ve pik akımı ( $I_p$ ), konsantrasyon ( $C$ ) ve tarama hızının karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile orantılıdır.  $E_{pa}$ 'ya karşılık tarama hızının karekökünün logaritmasının ( $\log v^{1/2}$ ) (Şekil 2.b) grafiği, hızlı takip eden bir reaksiyonun dönüşümlü bir yük transferine bağlandığını gösteren doğrusal bir bağımlılığı gösterir. Ayrıca, anodik pik ( $I_{pa}$ ) için akım fonksiyonları ( $I_{pa}/v^{1/2}C$ ), konsantrasyona güçlü bir şekilde bağlı olacak şekilde  $v^{1/2}$  ile azalır (Şekil 2.c). Bu durum, Ekinci *et al.* tarafından 2-amino-3-

cyano-4-phenylthiophene (ACPT)'nin, platin elektrot üzerinde elektrooksidasyonunda, kimyasal adımın, dönüşümlü bir yük transferine bağlı, hızlı bir şekilde takip eden reaksiyon olduğu ve birinci

dereceden daha yüksek kinetik olduğu sonucuna yol açtığı bildirilmiştir (Ekinci *et al.* 2007, Ekinci *et al.* 2004, Jin *et al.* 2021).



**Şekil 2.** GC/PAAQ modifiye elektrot için, (a) tarama hızının kara kökünün pik akımıyla değişimi, (b) tarama hızının kara kökünün logaritmasına karşılık pik potansiyelinin değişimi ve (c)  $v^{1/2}$  ye karşılık  $I_p/v^{1/2} C$  grafiği

GC elektrotları üzerinde kalın PAAQ filmlerinin birikmesi, oldukça verimli bir film oluşturma sürecini gösteren hızlı bir reaksiyon oluşumunu göstermektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında, polimer birikimi çıplak gözle kolayca gözlemlenebilir. Bazen, ilk birkaç çevrim sırasında, küçük serbest yüzen polimer dallarının oluşan polimer filmden koptuğu ve çalışma elektrotu yüzeyinin çevresinden uzaklaştığı gözlemlendi. Uzun elektrokimyasal polimerizasyon sürelerinden sonra (10 çevrim için gereken süreden fazla, yani 15 dakika) elektrot yüzeyinde belirli zincir uzunluğuna sahip oligomerler oluşur ve çözünmeyen maddelerin elektrot yüzeyinden uzaklaşması durur. Üç veya dört çevrime (6 dakika) karşılık gelen kısa

elektrokimyasal polimerizasyon süreleri için, elde edilen polimerin rengi açık kahverengiydi. Daha uzun elektrokimyasal polimerizasyon süreleri (45 dakikalık potansiyel çevrim), elektrot yüzeyinde kalın koyu kahverengi filmlerin birikmesiyle sonuçlandı.

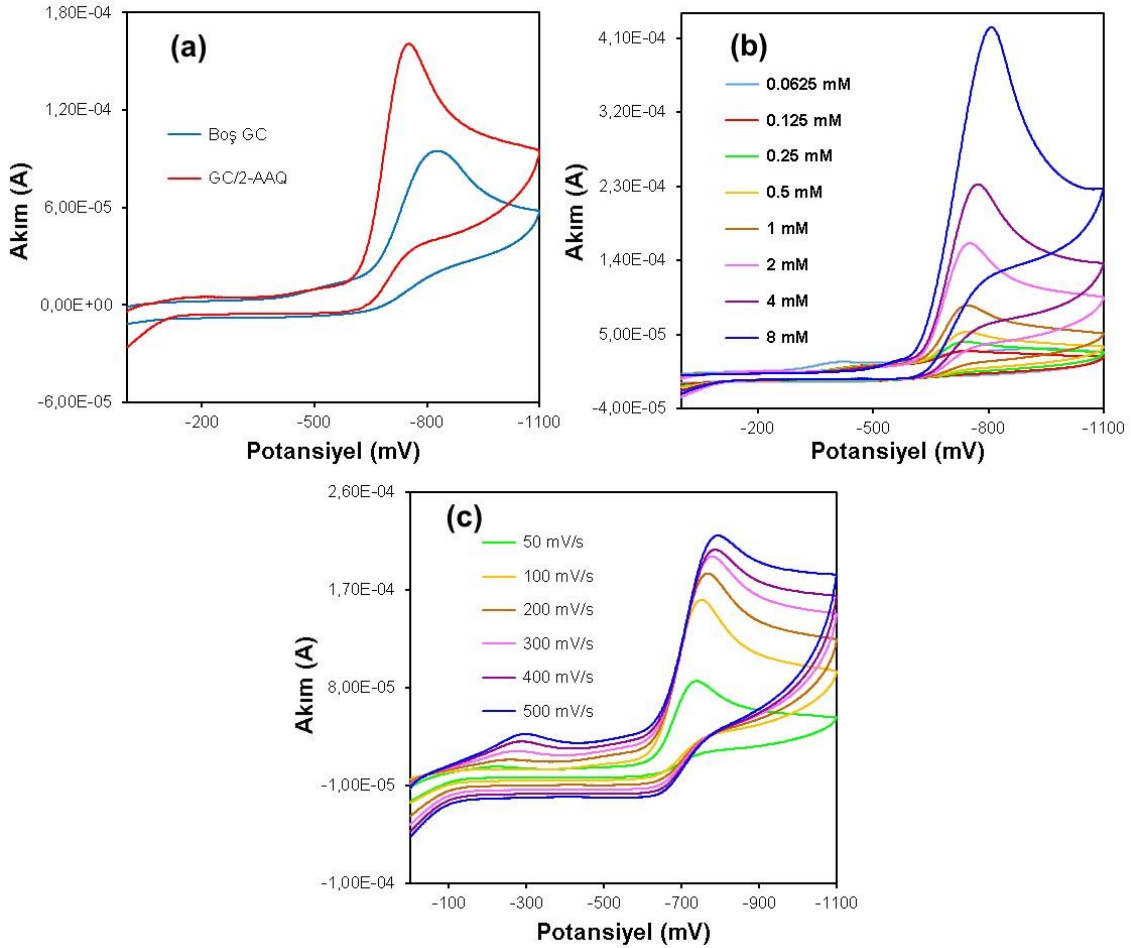
### 3.2 Polimer Filmlerin Elektrokatalitik Aktiviteleri

#### 3.2.1 Nitrobenzenin Modifiye Elektrotlarda Elektrokatalitik İndirgenmesi

Hazırlanan PAAQ filmlerin nitrobenzenin indirgenmesine yönelik elektrokatalitik

aktivitelerini incelemek için, boş ve modifiye edilmiş GC elektrotlarının elektrokimyasal davranışı, 0.1 M PBS'de (pH 7.0) dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri ile birlikte incelenmiştir. Şekil 3.a, 2mM nitrobenzen içeren 0.1 M PBS çözeltisinde boş ve modifiye GC

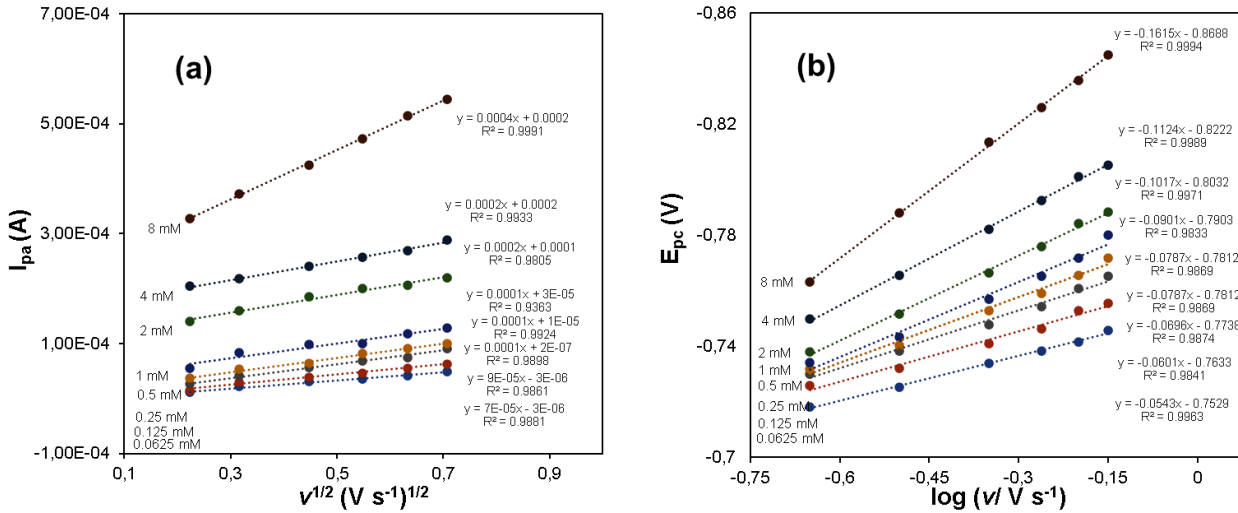
elektrotlarının dönüşümlü voltametri eğrilerini göstermektedir. Boş GC elektrotunda, Ag/AgCl/KCl'ye karşı  $E_{pa} = -0.825$  V'de nitrobenzenin indirgenmesine karşılık gelen dönüşümsüz bir pik gözlemlendi. Buna karşılık, modifiye GC elektrotlar üzerinde nitrobenzenin redüksiyonu boş GC elektrottan yaklaşık 0.07 V daha düşük potansiyel değerinde ( $E_{pa} = -0.757$  V) ve daha yüksek akım değeri ile sonuçlandı. Bu durum, GC elektrot üzerinde PAAQ filmlerinin, nitrobenzenin redüksiyonu için elektrokatalitik bir özellik sergilediğini göstermektedir. Ayrıca artan nitrobenzen konsantrasyonu (0.0625-8 mM) ile birlikte pik akımı artmaktadır (Şekil 3.b)



**Şekil 3.** 0.1 M PBS (pH 7.0) içinde, (a) 2 mM nitrobenzen varlığında, boş GC (—) ve GC/PAAQ modifiye elektrot (—) için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, (b) 0.0625 – 8 mM nitrobenzen konsantrasyon aralığında  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar ve (c) 2 mM nitrobenzen varlığında  $0.05 - 0.1 \text{ V s}^{-1}$  farklı tarama hızlarına ait dönüşümlü voltamogramlar

Polimer film modifiye elektrotlarda (PAAQ) nitrobenzenin elektrokatalitik redüksiyon davranışını daha iyi anlamak için, 2mM nitrobenzen içeren 0.1 M PBS (pH 7.0) içinde farklı tarama hızlarında (0.05-0.5 V s<sup>-1</sup>) dönüşümlü voltamogramları kaydedildi (Şekil 3.c). Artan tarama hızı ile indirgenme pik akımlarının arttığı görülebilir. Ayrıca, tarama hızı arttıkça indirgenme

pik potansiyel değerleri negatif potansiyele doğru kaymıştır. Modifiye elektrot için, katodik pik akımları, tarama hızlarının kareköküne karşı doğrusal bir bağımlılığa sahiptir (Şekil 4.a). Bu durum, modifiye elektrotlar üzerinde nitrobenzenin elektrokimyasal indirgenmesinin difüzyon kontrollü bir süreç olduğunu göstermektedir (Marken *et al.* 1996, Günaydin 2012, Karabilgin 2012).



Şekil 4. PAAQ yüzeyinde, (a) tarama hızının karekökü ile katodik pik akımlarının değişimi ve (b) tarama hızının logaritması ile katodik pik potansiyelinin değişim

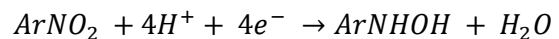
Nitrobenzenin modifiye elektrotlar üzerindeki elektroredüksiyon mekanizmasını değerlendirmek için, elektrokimyasal olarak dönüşümsüz reaksiyonlar için genel reaksiyondaki elektron sayısı (n) aşağıdaki denkleme (1) göre hesaplandı.

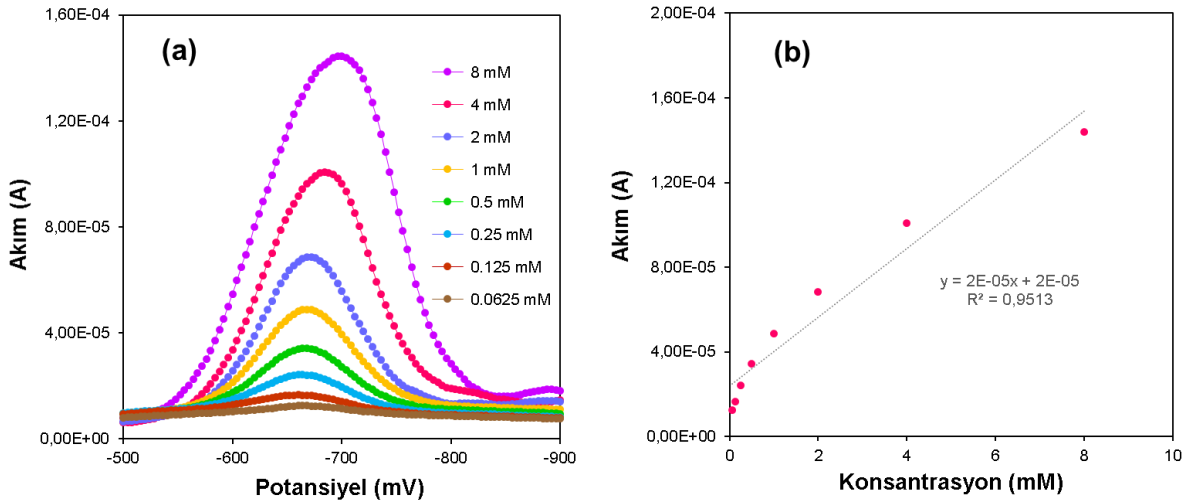
$$I_{pa} = (2.99 \times 10^5) n [(1 - \alpha) n_a]^{1/2} A D^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (1)$$

Burada  $I_{pa}$  anodik pik akımı (A); n, transfer edilen elektron sayısı; D difüzyon katsayısı ( $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  olarak alınmıştır); A, çalışma elektrotunun yüzey alanı ( $0.72 \text{ cm}^2$ );  $C_o$ , nitrobenzenin bulk konsantrasyonu ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) ve v, tarama hızıdır ( $V s^{-1}$ ). Bu bağlamda, öncelikle tarama hızının ( $v^{1/2}$ ) kareköküne karşılık katodik pik akımları çizildi. Ayrıca,  $(1 - \alpha) n_a$  değerleri, Laviron denklemine (2) göre tarama hızının logaritması ( $\log v$ ) ile katodik pik potansiyellerinin ( $E_{pa}$ ) değişimi kullanılarak dönüşümlü voltamogramlardan hesaplanmıştır (Laviron *et al.* 1979).

$$E_{pa} = \frac{2.303 RT}{(1 - \alpha) n_a F} \log v \quad (2)$$

Burada R gaz sabiti ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ); T, oda sıcaklığı (298 K); F, Faraday sabiti;  $\alpha$ , yük transfer katsayısı ve  $n_a$ , hız belirleme adımında transfer edilen elektronların sayısıdır. Şekil 4.b, modifiye elektrot için  $\log v$ 'nin bir fonksiyonu olarak pik potansiyellerinin değişimlerini göstermektedir. Bu eğriler potansiyel değerlerinin  $\log v$  ile orantılı olduğunu gösterir (Kadish 2000, Rybicka-Jasińska *et al.* 2016, Ekinci *et al.* 2020). Eğimlerden PAAQ için  $(1 - \alpha) n_a$  değeri 0.595 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Eşitlik 2'de kullanılarak PAAQ için n değeri 3.73 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda nitrobenzenin indirgenmenin aktif türlerinin esas olarak nitrozobenzen, fenilhidroksilamin (PHA), alkali ortamda nitro veya nitrozo radikal anyon, vb. içerdiği bildirilmiştir (Kokkinidis and Juttner 1981, Gao *et al.* 1988, Li *et al.* 2007). Buna göre, nitrobenzenin indirgenmesi için reaksiyon mekanizmasının, ilk 4 e<sup>-</sup> transfer adımı yoluyla fenil hidroksilamin oluşumu olduğu ileri sürülebilir (Ekinci *et al.* 2018, Kaçar ve Dalkıran 2020).





**Şekil 5.** GC/PAAQ modifiye elektrotlarında, (a) 0.0625 - 8 mM nitrobenzen konsantrasyon aralığında kaydedilen DPV eğrileri ve (b) 0.0625 – 8 mM aralığında nitrobenzen konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği.

GC/PAAQ modifiye elektrotlarda 0.0625 mM - 8 mM konsantrasyon aralığında nitrobenzen tayini için diferansiyel puls (DPV) ölçümleri yapıldı. Ag/AgCl/KCl'a karşı yaklaşık -0.47 V katodik pik değeri, nitrobenzenin indirgenmesiyle ilgilidir (Şekil 3.b) ve pik akımları, artan nitrobenzen konsantrasyonu ile artmıştır (Şekil 5.a). Nitrobenzen konsantrasyonuna karşılık pik akımı eğrisi, 0.0625 – 8 mM aralığında doğrusal bir ilişki gösterir (Şekil 5.b). Nitrobenzen tayini için dedeksiyon tespit limiti (LOD), kalibrasyon eğrisinden elde edilen veriler kullanılarak literatürde belirtilen denklemle hesaplanmıştır (Sandeep *et al.* 2018, Gür *et al.* 2019, Bayraktutan *et al.* 2022) dedeksiyon limiti (LOD) değerleri ( $3\sigma$ ) GC/PAAQ modifiye elektrotları için 2.294 mM olarak hesaplanmıştır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Sonuç olarak, GC elektrotu üzerinde 2-AAQ'nun elektrooksidasyonu sonucunda polimer film oluşumunun gerçekleştiğini gösterdik. Yüzeyde polimer film, elektrokimyasal tekniklerle karakterize edildi. Elde edilen polimer modifiye elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri dönüşümlü voltametri (CV) ve DPV teknikleri kullanılarak nötral çözeltide nitrobenzen indirgenmesi için araştırıldı. Çalışmamızda hazırlanan GC/PAAQ modifiye elektrotları ile nitrobenzen tayini için tespit edilen LOD değerleri literatürde daha önceden rapor edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve Çizelge 1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Bu çalışmada önerilen modifiye elektrotun performansının nitrobenzen tayini için literatürlerde bildirilen diğer modifiye elektrotlarla karşılaştırılması

Modifiye elektrot	Lod (mol l <sup>-1</sup> )	Korelasyon katsayısı	Referans
Bif/cpe	$8.3 \times 10^{-7}$	0.9980	Luo <i>et al.</i> 2010
Omc/ddab kompozit elektrot	$1.5 \times 10^{-5}$	0.9990	Qi <i>et al.</i> 2008
%10'luk C <sub>60</sub> karbon pasta elektrot	$3.0 \times 10^{-5}$	0.9998	Qian <i>et al.</i> 1997
Asılı cıva damla elektrot	$5.0 \times 10^{-6}$	0.9995	Liand <i>et al.</i> 2007
Gc/paaq modifiye elektrot	$2.3 \times 10^{-3}$	0.9513	Bu çalışma

Bu çalışmada önerilen modifiye elektrotun Çizelge 1'de verilen diğer bazı voltametrik nitrobenzen tayini yöntemleriyle karşılaştırıldığında, önerilen elektrokimyasal yöntemle nitrobenzen'in tayini için duyarlı olduğu anlaşılmaktadır.

Sonuçlar, polimer modifiye edilmiş elektrotların, boş GC elektrotlarına karşılık nitrobenzene karşı daha iyi indirgenme kabiliyeti sergilediğini gösterdi. Son olarak, yöntem, yeni sensörlerin imalatına basit ve nispeten ucuz bir yaklaşım sunmaktadır.

## Teşekkür

Bu çalışmada imkânlarını esirgemeyen değerli hocalarıma çalışmaya katkılarından ötürü içtenlikle şükranlarımızı sunarız.

## 5. Kaynaklar

- Abdel-Azzem, M., Yousef, U.S., Ragab, A.Z.-E., 2010. A new modified electrode based on electrochemical oxidation of 1-amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene in acetonitrile. *Electrochimica Acta*, **55**, 1509-1518.
- Altundas, R., Demir, Ü., Ekinci, D., Horasan, N., 2000. The electrochemical oxidation of 2-amino-3-cyano-4-phenylthiophene: evidence for a new class of photoluminescent material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **484**(2), 101-106.
- Amiri, M., Bélanger, D., Donzel, N., Shul, G., 2021. Aqueous electrochemical energy storage system based on phenanthroline- and anthraquinone-modified carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, **390**, 138862.
- Atmaca, U., Ekinci, D., Kudas, Z., Saruhan, T., Celik, M., 2020. Electrocatalytic Reduction of Oxygen at Glassy Carbon Electrodes Coated with Diazonium-derived Porphyrin/Metalloporphyrin Films. *Electroanalysis*, **32**(6), 1379-1390.
- Aurelia, M., Mariana, C., Maria, C., 1989. Glucose sensor: polypyrrole-glucose oxidase electrode in the presence of p-benzoquinone. *Electrochimica Acta*, **37**(11), 1987-1992.
- Barrière, F., and Downard, A. J., 2008. Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, **12**(10), 1231-1244.
- Bayraktutan, T., Gür, B., Onganer, Y., 2022. A new FRET-based functional chemosensor for fluorometric detection of Fe<sup>3+</sup> and its validation through in silico studies. *Journal of Molecular Structure*, 132448.
- Chen, H., Ju, H., Sun, H., 1996. Properties of poly-β-aminoanthraquinone modified carbon fiber electrode as a basis for hemoglobin biosensors. *Analytica Chimica Acta*, **327**(2), 125-132.
- Chen, Y., Liang, K., Xun, H., Wang, S. Y., 1998. Study of nitrobenzene in wastewater by spectrophotometry. *Capital Normal University Transaction Nature Science*, **19**, 72-76.
- Dalkıran, B. ve Kaçar, C., 2020. Amin Fonksiyonlu Karbon Nanotüp, Kalay Oksit Nanopartikül ve Diamin Oksidaz Temelli Triptamin Biyosensörü. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **8**(1), 631-641.
- Demir, U., Ekinci, D., Pak, F., Tümer, F., 2007. A Mechanistic and Characteristic Investigation of Electrooxidation of 2-Amino-3-cyano-4-methylthiophene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**(21), 2367-2374.
- Demir, Ü., Ekinci, D., Tümer, F., 2004. Mechanistic study of the oxidation of 2-amino-3-cyano-4-naphthylthiophene by cyclic voltammetry and UV-Vis-NIR absorption spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **562**(2), 167-172.
- Diao, F., Jansen, U. C., Qvortrup, K., Tanner, D., Ulstrup, J., Yan, X., Xiao, X., 2021. Surface-confined redox-active monolayers of a multifunctional anthraquinone derivative on nanoporous and single-crystal gold electrodes. *Electrochemistry Communications*, **124**, 106962.
- Diaz, A. F., Logan, J. A., 1980. Electroactive polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **111**(1), 111-114.
- Ekinci, D., Turhan, F., Pak, F., Kudaş, Z., Yeşildağ, A., 2012. Electrochemical synthesis and characterization of poly(9-benzylfluorene). *Polymer bulletin*, **68**(6), 1677-1687.
- Ekinci, D., Ünal, Ö.F., Yeşildağ, A., 2018. Synthesis of gold nanoparticles on diazonium generated heteroaryl films and their electrocatalytic activities. *Electrochimica Acta*, **290**, 474-486.
- Gao, P., Gosztola, D., Weaver, M. J., 1988. Surface-enhanced Raman spectroscopy as a probe of electroorganic reaction pathways. 1. Processes involving adsorbed nitrobenzene, azobenzene, and related species. *The Journal of Physical Chemistry*, **92**(25), 7122-7130.
- Genies, E.M., Marchesiello, M., 1992. Glucose sensor: polypyrrole-glucose oxidase electrode in the presence of p-benzoquinone. *Electrochimica Acta*, **37**(11), 1987-1992.
- Gryko, D., Kadish, K. M., Rybicka-Jasińska, K., Shan, W., Zawada, K., 2016. Porphyrins as photoredox catalysts: Experimental and theoretical studies. *Journal of the American Chemical Society*, **138**(47), 15451-15458.
- Gu, X., Li, X., Wu, S., Shi, J., Jiang, G., & Tian, S., 2016. A sensitive hydrazine hydrate sensor based on a mercaptomethyl-terminated trinuclear Ni (II) complex modified gold electrode. *Rsc Advances*, **6**(10), 8070-8078.



- Kadish, K., 2000 The Porphyrin Handbook, Smith, K. M., & Guilard, R. Eds. Vol. 3. Elsevier.
- Günaydin, H., 2012. 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzunun sentezlenmesi, karakterizasyonu ve camı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmesiyle yeni bir elektrodun hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuk Üniversitesi, Konya, 82.
- Gür, F., Kaya, E. D., Gür, B., Türkhan, A., Onganer, Y., 2019. Preparation of bio-electrodes via Langmuir-Blodgett technique for pharmaceutical and waste industries and their biosensor application. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **583**, 124005.
- Hossain, M.S., Tryk, D., Yeager, E., 1989. The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta*, **34**(12), 1733–1737.
- Jin, M., Liu, Y., Zhang, X., Wang, J., Zhang, S., Wang, G., Zhang, Y., Yin, H., Zhang, H., Zhao, H., 2021. Selective electrocatalytic hydrogenation of nitrobenzene over copper-platinum alloying catalysts. Experimental and theoretical studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, **298**, 120545.
- Karabilgin, E. E., 2012. Camı karbon elektrot yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal oksidasyonu ile yeni bir modifiye elektrot hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuk Üniversitesi, Konya 72.
- Kitani, A., Yano, J., Kunai, A., Sasaki, K., 1987. A conducting polymer derived from para-aminodiphenylamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **221**(1), 69–82.
- Kokkinidis, G., Jüttner, K., 1981. The electrocatalytic influence of underpotential lead adsorbates on the reduction of nitrobenzene and nitrosobenzene on silver single crystal surfaces in methanolic solutions. *Electrochimica Acta*, **26**(8), 971-977.
- Laviron, E.J.J. 1979. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **101**(1), 19-28.
- Li, Y.P., Cao, H.B., Liu, C.M., Zhang, Y., 2007. Electrochemical reduction of nitrobenzene at carbon nanotube electrode. *Journal of hazardous materials*, **148** (1-2), 158-163.
- Li, X., Sun, H., Sun, X., 2021. Polysulfone grafted with anthraquinone-hydroanthraquinone redox as a flexible membrane electrode for aqueous batteries. *Polymer*, **234**, 124245.
- Liang, S. X., Zhang, H. K., & Lu, D., 2007. Determination of nitrobenzene in wastewater using a hanging mercury drop electrode. *Environmental Monitoring and Assessment*, **129**(1), 331-337.
- Luo, L., Wang, X., Ding, Y., Li, Q., Jia, J., Deng, D., 2010. Electrochemical determination of nitrobenzene using bismuth-film modified carbon paste electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Analytical Methods*, **2**(8), 1095-1100.
- Marken, F., Kumbhat, S., Sanders, G. H., & Compton, R. G., 1996. Voltammetry in the presence of ultrasound: surface and solution processes in the sonovoltammetric reduction of nitrobenzene at glassy carbon and gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **414**(2), 95-105.
- Majumder, P. S., Gupta, S. K., 2003. Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal. *Water research*, **37**(18), 4331-4336.
- Nishikawa, Y., Okumura, T., 1995. Determination of nitrobenzenes in river water, sediment and fish samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, **312**(1), 45-55.
- Patil, S. F., Lonkar, S. T., 1994. Determination of benzene, aniline and nitrobenzene in workplace air: a comparison of active and passive sampling. *Journal of Chromatography A*, **688**(1-2), 189-199.
- Pournaghi-Azar, M.H., Sabzi, R., 2003. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **543**(2), 115-125.
- Qi, B. Lin, F., Bai, J., Liu, L., Guo, L., 2008. An ordered mesoporous carbon/didodecyldimethylammonium bromide composite and its application in the electrocatalytic reduction of nitrobenzene. *Materials Letters*, **62**(21-22), 3670-3672.
- Qian, H., Ye, J., Jin, L., 1997. Study of the electrochemical properties of C60 modified carbon paste electrode and its application for nitrobenzene quantitation based on electrocatalytic reduction. *Analytical letters*, **30**(2), 367-381.
- Sandeep, S., Santhosh, A. S., Swamy, N. K., Suresh, G. S., Melo, J. S., Chamaraja, N. A., 2018. A biosensor based on a graphene nanoribbon/silver nanoparticle/polyphenol oxidase composite matrix on a graphite electrode: application in the analysis of

catechol in green tea samples. *New Journal of Chemistry*, **42**(20), 16620-16629.

Sereno, L., Silber, J.J., Vettorazzi, N., 1981. Anodic oxidation of 1-naphthylamine in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **125**(2), 459-475.

Wang, S. P., Chen, H. J., 2002. Separation and determination of nitrobenzenes by micellar electrokinetic chromatography and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, **979**(1-2), 439-446.

## Araştırma Makalesi / Research Article

**Some Results Related to Strongly  $s$ - $\eta$  Convex Functions of Hermite-Hadamard-Fejer Type Inequalities**Hasan ÖĞÜNMEZ<sup>1</sup>, Nurila TOIGOMBAEVA<sup>2</sup><sup>1</sup> Afyon Kocatepe University, Afyonkarahisar.<sup>2</sup> Institute of science and technology, Afyon Kocatepe University, Afyonkarahisar.

Corresponding author's e-mail: hogunmez@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2018-317X>nurila.toigombaeva@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8278-8230>

Geliş Tarihi: 01.02.2022

Kabul Tarihi: 04.04.2022

**Keywords**Strongly  $s$ - $\eta$ -Convex;  
Strongly  $\eta$ -Convex;  
Strongly  $s$ -Convex;  
Strongly Convex;  
Hermite-Hadamard  
Type Inequality;  
Hermite-Hadamard-  
Fejer Type Inequality**Abstract**

The inequalities of Hermite-Hadamard-Fejer and Hermite-Hadamard are one of the most fundamental inequalities of the concept of convex functions. New inequalities and results are obtained from applying these inequalities to many convex functions. This paper deals with Hermite-Hadamard-Fejer type inequality for the strongly  $s$ - $\eta$ -convex function consisting of strong  $s$ -convex and strong  $\eta$ -convex functions. Some new results related to the left-hand side of Hermite-Hadamard-type inequalities are obtained such that the modules of the second derivatives of the functions are strongly  $s$ - $\eta$ -convex.

**Hermite-Hadamard-Fejer Tipi Eşitsizliklerin Güçlü  $s$ - $\eta$  Konveks Fonksiyonlarıyla İlgili Bazı Sonuçlar****Anahtar kelimeler**Güçlü  $s$ - $\eta$ -Konveks;  
Güçlü  $\eta$ -Konveks;  
Güçlü  
 $s$ -Konveks; Güçlü  
Konveks; Hermite-  
Hadamard Tipli  
Eşitsizlik; Hermite-  
Hadamard-Fejer Tipli  
Eşitsizlik**Öz**

Hermite-Hadamard ve Hermite-Hadamard-Fejer eşitsizlikleri konveks fonksiyonlar kavramının en temel eşitsizliklerinden birileridir. Bu eşitsizlikler birçok konveks fonksiyonlara uygulanarak yeni eşitsizlikler ve sonuçlar elde edilmiştir. Bu makale güçlü  $s$ -konveks ve güçlü  $\eta$ -konveks fonksiyonlardan oluşan güçlü  $s$ - $\eta$ -konveks fonksiyonu için Hermite-Hadamard-Fejer tipli eşitsizliklerle ilgilenmektedir. Fonksiyonların ikinci türevlerinin mutlak değerleri güçlü  $s$ - $\eta$ -konveks olacak şekilde Hermite-Hadamard tipli eşitsizliklerin sol tarafı ile ilgili bazı yeni sonuçlar elde edilmiştir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

**1. Introduction and Preliminaries**

It is known that convex functions have resurfaced today as from the time of Archimedes and Euclid. The importance of convex functions in mathematics cannot be denied. To date, the convex functions have been developed by many researchers and have been used in many branches of science. Since the generalized convex functions are needed to have new developments regarding convex functions,

many generalized convex functions and some forms of integral inequalities for these functions have been applied in recent years (Bayraktar and Gurbüz 2020, Awan *et al.* 2017, Song *et al.* 2018). In 1964, Polyak introduced the class of strongly convex functions and made a significant contribution to optimization development.

A function such that  $\varphi: A \subset R \rightarrow R$  called strongly convex function with modulus,  $\beta > 0$ , if

$$\varphi(kz + (1 - k)w) \leq k\varphi(z) + (1 - k)\varphi(w) - \beta k(1 - k)(w - z)^2 \quad (1)$$

for all,  $z, w \in A$  and  $k \in [0, 1]$ .

Strongly convex functions attracted the attention of many researchers and studies of augmented generalized convex functions began to emerge.

Also, a function such that  $\varphi: A \subset R \rightarrow R$  called strongly  $s$ -convex function with modulus,  $\beta > 0$ , if

$$\begin{aligned} \varphi(kz + (1 - k)w) &\leq k^s\varphi(z) + (1 - k)^s\varphi(w) \\ &- \beta k(1 - k)(w - z)^2 \end{aligned} \quad (2)$$

for all,  $z, w \in A$  and  $k \in [0, 1]$  (Erdem *et al.* 2017).

In 2018, M. Awan introduced the strong-convex functions class and demonstrated the Hermite-Hadamard type inequalities for these functions.

A function such that  $\varphi: A \subset R \rightarrow R$  called strongly  $\eta$ -convex function with modulus,  $\beta > 0$ , if

$$\begin{aligned} \varphi(kz + (1 - k)w) &\leq \varphi(w) + k\eta(\varphi(z), \varphi(w)) \\ &- \beta k(1 - k)(w - z)^2 \end{aligned} \quad (3)$$

for all,  $z, w \in A$  and  $k \in [0, 1]$  (Erdem *et al.* 2017).

In 2020, M. Cortez introduced the class of  $s - \eta$ -convex functions, which is a combination of  $s$ -convex and  $\eta$ -convex functions.

A function such that  $\varphi: A \subset R \rightarrow R$  called strongly  $s$ - $\eta$ -convex function with modulus,  $\beta > 0$ , if

$$\begin{aligned} \varphi(kz + (1 - k)w) &\leq \varphi(w) + k^s\eta(\varphi(z), \varphi(w)) \end{aligned} \quad (4)$$

for all,  $z, w \in A$  and  $k \in [0, 1]$

(Vivas-Cortez *et al.* 2020).

Inspired by these studies, we present the following definition.

**Definition 1.** The function such that  $\varphi: A \subset R \rightarrow R$  called strongly  $s$ - $\eta$ -convex function with respect to  $\eta: R \times R \rightarrow R$  and modulus  $\beta > 0$ , where  $0 < s < 1$ , if

$$\begin{aligned} \varphi(kz + (1 - k)w) &\leq \varphi(w) + k^s\eta(\varphi(z), \varphi(w)) \\ &- \beta k(1 - k)(w - z)^2 \end{aligned} \quad (5)$$

for all,  $z, w \in A$  and  $k \in [0, 1]$

(Ögünmez and Toigombaeva 2021).

**Remark 1.** If  $z = w$  in (5), then we have

$$\begin{aligned} \varphi(z) &\leq \varphi(z) + k^s\eta(\varphi(z), \varphi(z)) \\ &- \beta k(1 - k)(z - z)^2 \\ k^s\eta(\varphi(z), \varphi(z)) &\geq 0. \end{aligned}$$

If  $k = 1$  in (5), we get

$$\begin{aligned} \varphi(z) &\leq \varphi(w) + \eta(\varphi(z), \varphi(w)) \\ \varphi(z) - \varphi(w) &\leq \eta(\varphi(z), \varphi(w)). \end{aligned}$$

If  $\eta(\varphi(z), \varphi(w)) = \varphi(z) - \varphi(w)$  in (5) then we also obtain

$$\begin{aligned} \varphi(kz + (1 - k)w) &\leq \varphi(w) + k^s(\varphi(z) - \varphi(w)) \\ &- \beta k(1 - k)(w - z)^2 \\ &= k^s\varphi(z) + (1 - k^s)\varphi(w) \\ &- \beta k(1 - k)(w - z)^2 \\ &\leq \varphi(w) + k\eta(\varphi(z), \varphi(w)) - \beta k(1 - k)(w - z)^2 \end{aligned}$$

In (2013), M. E. Özdemir *et al.* obtained some new results for the left-hand side of Hermite-Hadamard type inequalities for the  $s$ -convex function in the second sense.

**Lemma 1.** Let  $\varphi: A \subset R \rightarrow R$  is a smooth map on  $A$ , where  $e, f \in A$  and  $e < f$ . If  $\varphi'' \in L([e, f])$ , then we state the following result

$$\begin{aligned} &\frac{1}{f - e} \int_e^f \varphi(z) dz - \varphi\left(\frac{e + f}{2}\right) \\ &= \frac{(f - e)^2}{16} \left[ \int_0^1 k^2 \varphi''\left(k\frac{e + f}{2} + (1 - k)e\right) dk \right. \\ &\left. + \int_0^1 (1 - k)^2 \varphi''\left(kf + (1 - k)\frac{e + f}{2}\right) dk \right] \end{aligned}$$

(Ozdemir *et al.* 2013).

**Theorem 1.** Suppose that  $\varphi: A \subset [0, \infty) \rightarrow R$  be a twice smooth map on  $A^0$  such that  $\varphi'' \in L([e, f])$ , where  $e, f \in A$  and  $e < f$ . If  $|\varphi''|$  is strongly  $s$ - $\eta$ -convex on  $[e, f]$ , for some  $s \in (0, 1]$  with modulus  $\beta > 0$ , then we have the following equality

$$\begin{aligned} & \left| \varphi\left(\frac{e+f}{2}\right) - \frac{1}{f-e} \int_e^f \varphi(z) dz \right| \\ & \leq \frac{(f-e)^2}{8(s+1)(s+2)(s+3)} \times \\ & \quad \left\{ |\varphi''(e)| + (s+1)(s+2) \left| \varphi''\left(\frac{e+f}{2}\right) \right| \right. \\ & \quad \left. + |\varphi''(f)| \right\} - \frac{\beta}{160} (f-e)^2 \quad (7) \\ & \leq \frac{(f-e)^2}{8(s+1)(s+2)(s+3)} \times \\ & \quad \left\{ [1 + (s+2)2^{1-s}] [|\varphi''(e)| + |\varphi''(f)|] \right. \\ & \quad \left. - \frac{[1 + (s+1)(s+2)2^{1-s}]}{12} \beta (f-e)^2 \right\} \\ & \quad - \frac{\beta}{160} (f-e)^2 \end{aligned}$$

(Erdem et al. 2017).

**2. Main Results**

**Theorem 2.** Let  $\varphi: A \rightarrow R$  be a strongly  $s$ - $\eta$ -convex function with modulus  $\beta > 0$ . Let the function  $\psi: A \rightarrow R^+$  be an integrable and suppose that it is a symmetric function with respect to  $\frac{e+f}{2}$ .

Then we have

$$\begin{aligned} & \varphi\left(\frac{e+f}{2}\right) \int_e^f \psi(z) dz \\ & - \frac{M_\eta}{2^s} \int_e^f \psi(z) dz + \frac{\beta}{4} \int_e^f (2z - e - f)^2 \psi(z) dz \\ & \leq \int_e^f \varphi(z) \psi(z) dz \quad (8) \\ & \leq \frac{\varphi(e) + \varphi(f)}{2} \int_e^f \psi(z) dz \\ & + \frac{M_\eta}{2(f-e)^s} \int_e^f (z-e)^s \psi(z) dz \end{aligned}$$

$$-\beta \int_e^f (z-e)(f-z) \psi(z) dz.$$

Here  $M_\eta$  is the constant which is an upper bound of the  $\eta$ -convex function.

**Proof.** Since  $\varphi$  is a strongly  $s$ - $\eta$ -convex function, then we get

$$\begin{aligned} & \varphi\left(\frac{e+f}{2}\right) \\ & = \varphi\left(\frac{ek + f(1-k) + fk + e(1-k)}{2}\right) \\ & \leq \varphi(fk + e(1-k)) \\ & + \frac{1}{2^s} \eta(\varphi(ek + f(1-k)), \varphi(fk + e(1-k))) \\ & - \frac{\beta}{4} (fk + e(1-k) - ek - f(1-k))^2 \\ & = \varphi(fk + e(1-k)) \quad (9) \\ & + \frac{1}{2^s} \eta(\varphi(ek + f(1-k)), \varphi(fk + e(1-k))) \\ & - \frac{\beta}{4} (2k-1)^2 (f-e)^2 \\ & \leq \varphi(fk + e(1-k)) + \frac{1}{2^s} M_\eta \\ & \quad - \frac{\beta}{4} (2k-1)^2 (f-e)^2. \end{aligned}$$

If we multiply both sides of (9) by

$\psi(fk + e(1-k))$  and integrate with respect to  $k$  on  $[0, 1]$ , then we derive

$$\begin{aligned} & \varphi\left(\frac{e+f}{2}\right) \int_0^1 \psi(fk + e(1-k)) dk \\ & \leq \int_0^1 \varphi(fk + e(1-k)) \psi(fk + e(1-k)) dk \\ & + \int_0^1 \frac{1}{2^s} M_\eta \psi(fk + e(1-k)) dk \quad (10) \end{aligned}$$

$$-\int_0^1 \frac{\beta}{4} (2k-1)^2 (f-e)^2 \psi(fk + e(1-k)) dk.$$

Next, if we use the changing variables

$z = fk + e(1-k)$  and  $fk = \frac{1}{f-e} dz$ , then it follows that

$$\begin{aligned} & \frac{1}{f-e} \varphi\left(\frac{e+f}{2}\right) \int_e^f \varphi(z) dz \\ & \leq \frac{1}{f-e} \int_e^f \varphi(z) \psi(z) dz + \frac{M_\eta}{2^s(f-e)} \int_e^f \psi(z) dz \\ & \quad - \frac{\beta}{4(f-e)} \int_e^f \left(2\frac{z-e}{f-e} - 1\right)^2 (f-e)^2 \psi(z) dz \\ & = \frac{1}{f-e} \int_e^f \varphi(z) \psi(z) dz + \frac{M_\eta}{2^s(f-e)} \int_e^f \psi(z) dz \\ & \quad - \frac{\beta}{4(f-e)} \int_e^f (2z - f - e)^2 \psi(z) dz. \end{aligned} \tag{11}$$

Multiplying both sides of (11) by  $(f-e)$ , we have

$$\begin{aligned} & \varphi\left(\frac{e+f}{2}\right) \int_e^f \varphi(z) dz \\ & - \frac{M_\eta}{2^s} \int_e^f \psi(z) dz - \frac{\beta}{4} \int_e^f (2z - e - f)^2 \psi(z) dz \\ & \leq \int_e^f \varphi(z) \psi(z) dz. \end{aligned} \tag{12}$$

Now, we obtain the left hand side of the desired inequality. By using the fact that  $\varphi$  is strongly  $s$ - $\eta$ -convex function and  $\psi(z)$  is symmetric, then we have

$$\begin{aligned} & \varphi(ke + (1-k)f) + \varphi(kf + (1-k)e) \\ & \leq \varphi(f) + k^s \eta(\varphi(e), \varphi(f)) - \beta k(1-k)(f-e)^2 \\ & + \varphi(e) + k^s \eta(\varphi(f), \varphi(e)) - \beta k(1-k)(f-e)^2 \\ & = [\varphi(e) + \varphi(f)] \\ & + k^s (\eta(\varphi(e), \varphi(f)) + \eta(\varphi(f), \varphi(e))) \end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} & -2\beta k(1-k)(f-e)^2 \\ & \leq [\varphi(e) + \varphi(f)] + k^s M_\eta \\ & \quad - 2\beta k(1-k)(f-e)^2. \end{aligned}$$

If we multiply both sides of the inequality (13) by  $\psi(kf + (1-k)e)$  and integrate with respect to  $k$  on  $[0,1]$ , we deduce

$$\begin{aligned} & \int_0^1 \varphi(ke + (1-k)f) \psi(kf + (1-k)e) dk \\ & + \int_0^1 \varphi(kf + (1-k)e) \psi(kf + (1-k)e) dk \\ & \leq [\varphi(e) + \varphi(f)] \int_0^1 \psi(kf + (1-k)e) dk \\ & + M_\eta \int_0^1 k^s \psi(kf + (1-k)e) dk \\ & \quad - 2\beta (f-e)^2 \int_0^1 k(1-k) \varphi(kf + (1-k)e) dk \end{aligned}$$

By changing variables  $z = ke + (1-k)f$  and  $dz = (e-f)dk$ , we also get

$$\begin{aligned} & \frac{2}{f-e} \int_e^f \varphi(z) \psi(z) dz \\ & \leq \frac{\varphi(e) + \varphi(f)}{f-e} \int_e^f \psi(z) dz \\ & \quad + \frac{M_\eta}{f-e} \int_e^f \left(\frac{z-e}{f-e}\right)^s \psi(z) dz \\ & \quad - \frac{2\beta (f-e)^2}{f-e} \int_e^f \left(\frac{z-e}{f-e}\right) \left(1 - \frac{z-e}{f-e}\right) \psi(z) dz \\ & = \frac{\varphi(e) + \varphi(f)}{f-e} \int_e^f \psi(z) dz \\ & \quad + \frac{M_\eta}{(f-e)^{s+1}} \int_e^f (z-e)^s \psi(z) dz \\ & \quad - \frac{2\beta}{f-e} \int_e^f (z-e)(f-z) \psi(z) dz. \end{aligned} \tag{14}$$

Then multiplying both sides of (14) by  $(f - e)/2$ , we have

$$\int_e^f \varphi(z)\psi(z)dz \leq \frac{\varphi(e) + \varphi(f)}{2} \int_e^f \psi(z)dz + \frac{M_\eta}{2(f - e)^s} \int_e^f (z - e)^s \psi(z)dz - \beta \int_e^f (z - e)(f - z)\psi(z)dz. \tag{15}$$

This completes the proof.

**Theorem 3.** Suppose that  $\varphi: A \subset [0, \infty) \rightarrow R$  is a twice smooth map on  $A$ , where  $e, f \in A$  and  $e < f$ . If  $|\varphi''|$  is strongly  $s$ - $\eta$ -convex on  $[e, f]$  with modulus,  $\beta > 0$ , then the following satisfies

$$\left| \frac{1}{f - e} \int_e^f \varphi(z)dz - \varphi\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \leq \frac{(f - e)^2}{16} \left[ \frac{1}{3} \left( |\varphi''(e)| + \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \right) + \frac{1}{(s + 1)(s + 2)(s + 3)} \right. \tag{16}$$

$$\times \left( (s + 2)(s + 3)\eta \left( \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right|, |\varphi''(e)| \right) \right. + \left. \left. 2\eta \left( |\varphi''(f)|, \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \right) \right] - \frac{\beta}{160} (f - e)^2.$$

**Proof:** Taking modulus on both sides of Lemma 1. Using the fact that  $|\varphi''|$  is strongly  $s - \eta$ -convex, we have

$$\left| \frac{1}{f - e} \int_e^f \varphi(z)dz - \varphi\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \leq \frac{(f - e)^2}{16} \left[ \int_0^1 k^2 \left| \varphi''\left(k\frac{e + f}{2} + (1 - k)e\right) \right| dk + \int_0^1 (1 - k)^2 \left| \varphi''\left(kf + (1 - k)\frac{e + f}{2}\right) \right| dk \right]$$

$$\leq \frac{(f - e)^2}{16} \left[ \int_0^1 k^2 \left( |\varphi''(e)| + k^s \eta \left( \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right|, |\varphi''(e)| \right) - \beta k(1 - k)(f - e)^2 \right) dk + \int_0^1 (1 - k)^2 \left( \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| + k^s \eta \left( |\varphi''(f)|, \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \right) - \beta k(1 - k)(f - e)^2 \right) dk \right] \tag{17}$$

$$= \frac{(f - e)^2}{16} \left[ \int_0^1 \left( k^2 |\varphi''(e)| + k^{s+2} \eta \left( \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right|, |\varphi''(e)| \right) - \beta k^3(1 - k)(f - e)^2 \right) dk + \int_0^1 \left( (1 - k)^2 \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| + k^s(1 - k)^2 \eta \left( |\varphi''(f)|, \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \right) - \beta k(1 - k)^3(f - e)^2 \right) dk \right]$$

By calculating the required integral in (17), we get

$$\left| \frac{1}{f - e} \int_e^f \varphi(z)dz - \varphi\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \leq \frac{(f - e)^2}{16} \left[ \frac{1}{3} |\varphi''(e)| + \frac{1}{s + 3} \eta \left( \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right|, |\varphi''(e)| \right) - \frac{\beta}{20} (f - e)^2 + \frac{1}{3} \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| + \frac{2}{(s + 1)(s + 2)(s + 3)} \eta \left( |\varphi''(f)|, \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \right) - \frac{\beta}{20} (f - e)^2 \right]$$

$$= \frac{(f - e)^2}{16} \left[ \frac{1}{3} \left( |\varphi''(e)| + \left| \varphi''\left(\frac{e + f}{2}\right) \right| \right) + \frac{1}{(s + 1)(s + 2)(s + 3)} \right]$$

$$\begin{aligned} & \times \left( (s+2)(s+3)\eta \left( \left| \varphi'' \left( \frac{e+f}{2} \right) \right|, |\varphi''(e)| \right) \right. \\ & \left. + 2\eta \left( |\varphi''(f)|, \left| \varphi'' \left( \frac{e+f}{2} \right) \right| \right) \right) \\ & - \frac{\beta}{160} (f-e)^2. \end{aligned}$$

This completes the proof.

### 3. Conclusion and Discussion

To obtain new results related to Hermite-Hadamard inequalities, the generalized convex functions and the generalized strongly convex functions are needed. In recent years, some new convex functions have been introduced by the combinations of generalized convex functions such as  $s$ - $h$ -convex,  $s$ - $m$ -convex,  $s$ - $\eta$ -convex (Bayraktar and Gurbüz 2020, Ögünmez and Toigombaeva 2021, Obeidat 2019) etc.

In our previous work, we introduced the concept of strongly  $s$ - $\eta$ -convex functions. This paper concerns about Hermite Hadamard-Fejer type inequalities for strongly  $s$ - $\eta$ -convex functions. In future works, researchers are able to derive new integral inequalities using the strongly  $s$ - $\eta$ -convex functions.

### 4. References

- Awan, M.U., Noor, M.A., Noor, K.I., 2017. Safdar F, On strongly generalized convex functions, *Filomat*, **31**(18), 5783–5790.
- Bayraktar, B., Gurbüz, M., 2020. On Some Integral Inequalities for  $(s, m)$ -Convex Functions. *TWMS Journal of Applied and Engineering Mathematics*, **10**(2), 288-295.
- Erdem, Y., Ögünmez, H., Budak, H., 2017. On some Hermite-Hadamard type inequalities for strongly  $s$ -convex functions. *Biska, New Trends in mathematical sciences*, **5**(3), 154-161.
- Gordji, M.E., Dragomir, S.S., Delavar, M.R., 2015. An inequality related to  $\eta$ -convex functions (II). *Analysis and Applications*, **(6)**2, 26-32.
- Hudziki, H., Maligranda, L., 1994. Some remarks on  $s$ -convex functions. *Aequationes Mathematicae*. **48**, 100-111.

Obeidat, S., 2019. Strongly  $(h; s)$ -Convex Functions and Hermite-Hadamard Type Inequalities, *Applied Mathematical Sciences*, **13**(8), 359 – 368.

Ögünmez, H., Toigombaeva, N., 2021. Güçlü  $s - \eta$ -Konveks Fonksiyonlar için Bazı Hermite-Hadamard Tipi Eşitsizlikler," *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, ID: 846228,c. **21**(4), 800–804.

Ozdemir, M.E., Yıldız, C., Akdemir, A. O., Set, E., 2013. On some inequalities for  $s$ -convex functions and applications, *Journal of Inequalities and Applications*, **2013**(333).

Song, Y. Q., Khan, M. A., Ullah, S. Z., Chu, Y. M., 2018. Integral Inequality Involving Strongly Convex Functions," *Journal of Functions Spaces*, Article ID 6595921.

Vivas-Cortez, M., Rangel-Oliveros, Y., 2020. An inequality related to  $s - \varphi$ -convex functions. *Applied Mathematics Information Sciences*, **14**(1), 151-154.



AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 021302 (307-314)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 021302 (307-314)

DOI: 10.35414/akufemubid.1068310

Araştırma Makalesi / Research Article

# Odd Genelleştirilmiş Yarı Lojistik Weibull-Rayleigh Dağılımı: Özellikleri ve Bir Uygulama

Ceren ÜNAL<sup>1\*</sup>, Gamze ÖZEL<sup>1</sup><sup>1</sup>Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Ankara.Sorumlu Yazar e-posta: [cerenunal@hacettepe.edu.tr](mailto:cerenunal@hacettepe.edu.tr) ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9357-1771>[gamzeozl@hacettepe.edu.tr](mailto:gamzeozl@hacettepe.edu.tr) ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3886-3074>

Geliş Tarihi: 04.02.2022

Kabul Tarihi: 08.04.2022

## Öz

### Anahtar kelimeler

Hazard fonksiyonu; En çok olabilirlik tahmin yöntemi; Weibull dağılımı; Rayleigh dağılımı

Bu çalışmada yeni bir dağılım olan üç parametrelili Odd genelleştirilmiş yarı lojistik Weibull-Rayleigh (OGYLW-R) dağılımı tanıtılmıştır. Dağılımın elde edilmesinde, Chipepa vd. (2020) tarafından önerilen yeni dağılım ailesi olarak Odd genelleştirilmiş yarı lojistik Weibull-genelleştirilmiş (OGYLW-G) dağılım ailesi kullanılmıştır. Elde edilen dağılımın olasılık yoğunluk, dağılım, hazard, yaşam ve kantil fonksiyonları, momentleri, çarpıklık, basıklık katsayıları ve sıralı istatistiklerini içeren temel istatistiksel özellikleri elde edilmiştir. Dağılımın parametre tahmini en çok olabilirlik tahmin yöntemi ile bulunmuştur. Önerilen dağılımın literatürdeki dağılımlardan üstünlüğünü göstermek için gerçek veri setine uygulanmış ve OGYLW-R dağılımının kesilmiş Weibull-Rayleigh dağılımının uyumu ile karşılaştırılmıştır. OGYLW-R dağılımının veriye daha uyumlu olduğu görülmüştür. Çarpıklık katsayısına göre dağılımın sola çarpık, basıklık katsayısına göre ise normal dağılıma göre daha basık olduğu görülmüştür.

## Odd Generalized Half-Logistic Weibull Rayleigh Distribution: Properties and an Application

### Abstract

### Keywords

Hazard function; Maximum likelihood estimation method; Weibull distribution; Rayleigh distribution

In this study, a new three-parameter Odd generalized semi-logistic Weibull-Rayleigh (OGYLW-R) distribution is introduced. In obtaining the distribution, Chipepa et al. (2020), the Odd generalized semi-logistic Weibull-generalized (OGYLW-G) distribution family was used as the new distribution family. Basic statistical properties of the obtained distribution including probability density, distribution, hazard, survival and quantile functions, moments, skewness, kurtosis coefficients, and ordinal statistics are obtained. The parameter estimation of the distribution was found using the maximum likelihood estimation method. To show the superiority of the proposed distribution over the distributions in the literature, it was applied to the real data set and the OGYLW-R distribution was compared with the fit of the truncated Weibull-Rayleigh distribution. It was seen that the OGYLW-R distribution was more compatible with the data. According to the skewness coefficient, it was observed that the distribution was skewed to the left, and according to the kurtosis coefficient, it was more flattened than the normal distribution.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Birçok istatistiksel dağılım farklı bilimsel alanlarda gerçek yaşam verilerinin modellenmesi ve analiz edilmesi için kullanılmaktadır. Ancak kullanılan istatistiksel dağılımların çoğu veri setine tam olarak uyum sağlayamamaktadır. Bu durum araştırmacıların, gerçek yaşam verilerini daha iyi

modellemek için yeni dağılımlar önermelerine devam etmelerine neden olmaktadır.

Yarı lojistik dağılım Balakrishnan (1985) tarafından lojistik dağılımın dönüştürülmesi ile elde edilmiştir. Bu dağılım fizikçiler, istatistikçiler ve hidrologlar tarafından birçok bilim ve araştırma alanında

uygulanmaktadır. Yarı lojistik olasılık yoğunluk fonksiyonu tek modlu ve ters J şeklindedir. Bu durum, gerçek verilerin genel olarak monoton olmayan hazard (tehlike) fonksiyonları olduğu için bir engel teşkil etmektedir. Temel olarak, verilerin yüksek oranda çarpık veya kalın kuyruklu olabileceği ve hazard fonksiyonunun monoton olmadığı (tek modlu, kuvet, ters kuvet) ve ardından da verilerin analizinde zorluklarla karşılaşılmaktadır. Bu nedenle, klasik dağılımlara ekstra şekil parametreleri eklemek veriyi daha iyi modelleyebilmek için esneklik sağlanmaktadır. Chipepa vd. (2020) çalışmalarında, Cordeiro vd. (2016) tarafından geliştirilen birinci tip yarı lojistik dağılım ailesinin özel bir bölümü olan ( $\lambda=1$ ) yarı lojistik-G ailesini ve Bourguignon vd. (2014) çalışmasından yola çıkarak Odd genelleştirilmiş yarı lojistik Weibull dağılım ailesini (OGLW-G) geliştirmişlerdir.

Olasılık dağılımları arasında Rayleigh dağılımı en yaygın olarak kullanılan dağılımlardan biridir. Rayleigh tarafından 1880 yılında önerilen Rayleigh dağılımı, Weibull dağılımının özel bir hali olarak ortaya çıkmıştır. Yaşam ve güvenilirlik analizleri, bilgi kuramı, fizik bilimleri, teknoloji, görüntü işleme, uygulamalı istatistik ve klinik araştırmalar gibi gerçek yaşam verilerini modelleme ve analiz etmede önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada odd genelleştirilmiş yarı lojistik Weibull-Rayleigh dağılımı (OGLW-R) tanıtılmıştır. Üç parametrelili olan bu dağılımın olasılık yoğunluk fonksiyonu, dağılım, hazard, yaşam, kantil fonksiyonları, momentleri, çarpıklık ve basıklık katsayıları verilmiştir. Dağılımın parametre tahmini en çok olabilirlik tahmin yöntemi ile gerçek bir veri seti üzerinde uygulaması yapılmıştır.

## 2. Odd Genelleştirilmiş Yarı Lojistik Weibull-G Dağılım Ailesi

Chipepa vd. (2020) tarafından geliştirilen OGLW-G dağılım ailesinin kümülatif dağılım fonksiyonu ve olasılık yoğunluk fonksiyonu sırası ile (1) ve (2) eşitlikleri ile verilmiştir:

$$F(x; \alpha, \beta, \xi) = \frac{1 - \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}}{1 + \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}}, \quad (1)$$

$$f(x; \alpha, \beta, \xi) = \frac{2\alpha\beta g(x; \xi)G(x; \xi)^{\beta-1} \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}}{\bar{G}(x; \xi)^{\beta+1} \left(1 + \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}\right)^2}. \quad (2)$$

Burada,  $G(x; \xi)$  temel dağılımın kümülatif dağılım fonksiyonu;  $g(x; \xi)$  ise kümülatif dağılım fonksiyonunun türevidir.  $\alpha, \beta > 0$  şekil parametresi ve  $\xi$  temel dağılımın parametre vektörüdür.  $X$  raslantı değişkeni (2)'de verilen fonksiyonun yoğunluğuna sahip ise,  $X \sim \text{OGLW-G}(\alpha, \beta, \xi)$  şeklinde yazılabilir.

Momentlerin ve diğer bazı istatistiksel özelliklerin incelenebilmesi için olasılık yoğunluk fonksiyonu genişletilirse, olasılık yoğunluk fonksiyonunun aşağıdaki doğrusal gösterimi elde edilir:

$$f(x; \alpha, \beta, \xi) = \sum_{p,q=0}^{\infty} v_{p,q} g_{\beta(1+q)+p}(x; \xi). \quad (3)$$

Burada,

$$v_{p,q} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{q+n-1} 2\beta(\alpha n)^{q+1} \Gamma(p+\beta(1+q)+1)}{p!q!(\beta(1+q)+p) \Gamma(\beta(1+q)+1)}, \quad (4)$$

$g_{\beta(1+q)+p}(x; \xi) = (\beta(1+q) + p)g(x; \xi)[G(x; \xi)]^{\beta(1+q)+p-1}$ ,  $(\beta(1+q) + p) > 0$  kuvvet (power) parametresi ile bir üstel aile (üstel-G)'dendir. Bu nedenle OGLW-G dağılımı Üstel-G yoğunluk fonksiyonunun sonsuz doğrusal bir kombinasyonudur. Böylece OGLW-G dağılımının matematiksel ve istatistiksel özellikleri doğrudan Üstel-G dağılım ailesinden elde edilebilir.

OGLW-G ( $\alpha, \beta, \xi$ ) dağılım ailesinin yaşam (survival) fonksiyonu, hazard fonksiyonu ve kümülatif hazard fonksiyonu sırası ile (5), (6) ve (7) eşitlikleri ile verilmiştir:

$$S(x; \alpha, \beta, \xi) = 1 - \frac{\left[1 - \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}\right]}{\left[1 + \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}\right]}, \quad (5)$$

$$h(x; \alpha, \beta, \xi) = \frac{\alpha\beta g(x; \xi)G(x; \xi)^{\beta-1}}{\bar{G}(x; \xi)^{\beta+1} \left(1 + \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}\right)}, \quad (6)$$

$$H(x; \alpha, \beta, \xi) = -\log \left( 1 - \frac{\left[1 - \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}\right]}{\left[1 + \exp\left\{-\alpha \left[\frac{G(x; \xi)}{\bar{G}(x; \xi)}\right]^\beta\right\}\right]} \right). \quad (7)$$

### 3. Odd Genelleştirilmiş Yarı Lojistik Weibull – Rayleigh Dağılımı

Rayleigh dağılımına sahip  $X$  rastlantı değişkeninin  $\sigma > 0$  ölçek parametresi ile olasılık yoğunluk fonksiyonu Eşitlik (8) ile verilmiştir:

$$f(x; \sigma) = \frac{x}{\sigma^2} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right), \quad x > 0, \sigma > 0. \quad (8)$$

Olasılık yoğunluk fonksiyonuna karşılık gelen kümülatif dağılım fonksiyonu (9) ile verilmiştir:

$$F(x; \sigma) = 1 - \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right), \quad x > 0, \sigma > 0. \quad (9)$$

Chipepa vd. (2020) tarafından yapılan çalışmadan kullanılarak OGYLW-R dağılımı elde edilmiştir. Bu dağılıma ilişkin kümülatif dağılım fonksiyonu ve olasılık yoğunluk fonksiyonları sırası ile (10) ve (11) ile verilmiştir:

$$F(x; \alpha, \beta, \xi) = \frac{1 - \exp\left\{-\alpha \left[\frac{1 - \exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}{\exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}\right]^\beta\right\}}{1 + \exp\left\{-\alpha \left[\frac{1 - \exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}{\exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}\right]^\beta\right\}}, \quad (10)$$

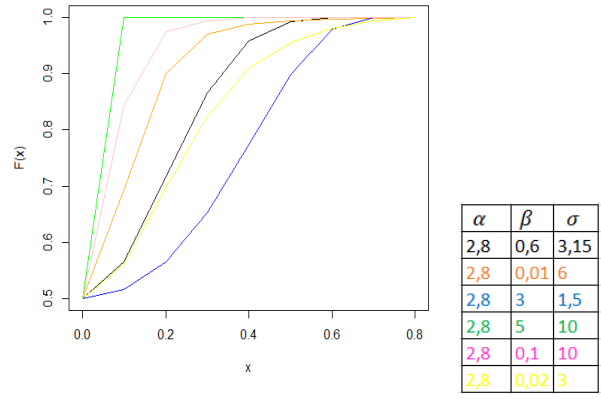
$$f(x; \alpha, \beta, \xi) = \frac{2\alpha\beta \left(\frac{x}{\sigma^2} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right)\right) \left(1 - \exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\right)^{\beta-1} \exp\left\{-\alpha \left[\frac{1 - \exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}{\exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}\right]^\beta\right\}}{\left(\exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\right)^{\beta+1} \left(1 + \exp\left\{-\alpha \left[\frac{1 - \exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}{\exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}\right]^\beta\right\}\right)^2}, \quad (11)$$

$\alpha, \beta, \xi > 0$ .

Olasılık yoğunluk fonksiyonu genişletilirse doğrusal olasılık yoğunluk fonksiyonu, aşağıdaki gibi yazılabilir:

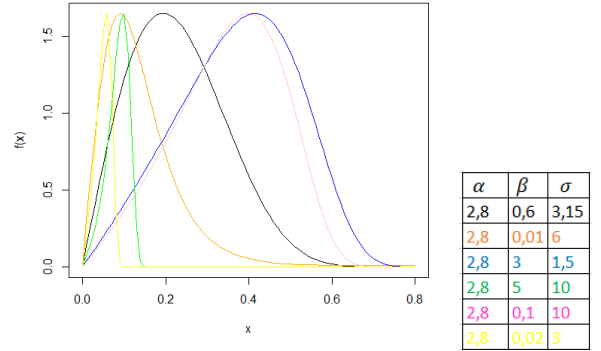
$$f(x; \alpha, \beta, \xi) = \sum_{p,q=0}^{\infty} v_{p,q} (\beta(1+q) + p) \left(\frac{x}{\sigma^2} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right)\right) \left(1 - \exp\left(\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\right)^{(\beta(1+q)+p-1)} \quad (12)$$

Şekil 1’de farklı parametre değerleri için OGYLW-R dağılımının dağılım fonksiyonu grafiği verilmiştir:



Şekil 1. Farklı parametre değerleri için OGYLW-R dağılımının dağılım fonksiyonu

Şekil 2’de farklı parametre değerleri için OGYLW-R dağılımının olasılık yoğunluk fonksiyonu grafiği verilmiştir:



Şekil 2. Farklı parametre değerleri için OGYLW-R dağılımının olasılık yoğunluk fonksiyonu

Şekil 2 incelendiğinde, olasılık yoğunluk fonksiyonunun farklı parametre değerleri için oldukça esnek olduğu görülmektedir.

### 4. Odd Genelleştirilmiş Yarı Lojistik Weibull – Rayleigh Dağılımının Temel Özellikleri

Bu bölümde OGYLW-R dağılımının yaşam fonksiyonu ve hazard fonksiyonu, sıralı istatistikleri, momentleri, moment çıkaran fonksiyonu ve kantil fonksiyonu verilmiştir.

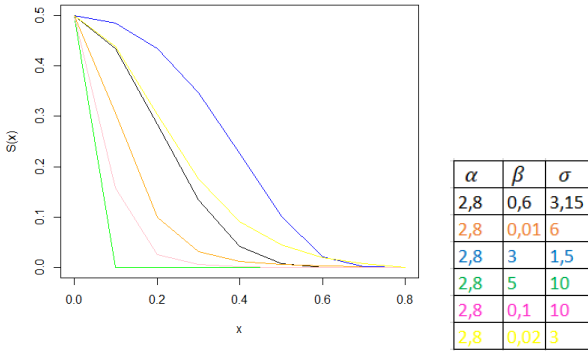
#### 4.1 Yaşam ve hazard fonksiyonları

Yaşam sürelerinin olasılık dağılımını gösteren fonksiyonlara yaşam fonksiyonu adı verilmektedir. Hazard fonksiyonu ise belirli bir zamandaki ölüm olasılığı veya taşınan ölüm riski olarak ifade edilebilir. OGYLW-R dağılımına ait yaşam ve hazard fonksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

$$(x; \alpha, \beta, \sigma) = 1 - \frac{\left[ 1 - \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)^\beta \right]}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right\} \right]}{\left[ 1 + \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)^\beta \right]}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right\} \right]} \quad (13)$$

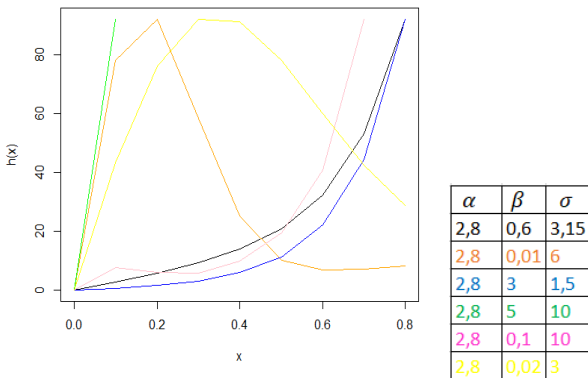
$$(x; \alpha, \beta, \sigma) = \frac{\alpha \beta \left( \frac{x}{\sigma^2} \exp \left( \frac{-x^2}{2\sigma^2} \right) \right) G \left( 1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)^{\beta-1} \right)}{\left( \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)^{\beta+1} \left( 1 + \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)^\beta \right]}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right\} \right)} \quad (14)$$

Farklı parametre değerleri için OGYLW-R dağılımının yaşam fonksiyonu Şekil 3'te gösterilmiştir:



Şekil 3. Farklı parametre değerleri için OGYLW-R dağılımının yaşam fonksiyonu

OGYLW-R dağılımının hazard fonksiyonu ise farklı parametre değerleri için Şekil 4'teki gibi elde edilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde hazard fonksiyonunun artan, azalan, tek tepeli ve ters-J biçiminde olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Farklı parametre değerleri için OGYLW-R dağılımının hazard fonksiyonu

#### 4.2 Sıralı istatistiklerin dağılımı

Rasgele örneklemin sıralı istatistikleri önemli bilgiler sağlamaktadır. Örnekleme ait en küçük değer, en büyük değer veya orta değer pek çok araştırma için kullanılmaktadır.  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , n büyüklüğünde rasgele örneklemin  $f(x)$  dağılımına sahip gözlemleri

olmak üzere ;  $X_{(1)}, \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$  gözlemlerinin en küçük değeri ve  $X_{(2)}$  ikinci en küçük değeri ve  $X_{(i)}$  i. küçük değeri olacak şekilde sıralandığında  $X_{(1)}, X_{(2)}, \dots, X_{(n)}$  raslantı değişkenlerine  $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$  rasgele örnekleminin sıralı istatistikleri denir.  $X_{(i)}$  Sıralı istatistiğinin olasılık yoğunluk fonksiyonu Eşitlik (15) ile aşağıda verilmiştir:

$$f_{i,n}(x) = \frac{f(x)}{B(i,n-i+1)} \sum_{j=0}^{n-j} \binom{n-j}{j} F(x)^{j+i-1} \quad (15)$$

Eşitlik (15)'de yer alan  $B(\dots)$ , beta fonksiyonudur.

OGYLW-G  $(x; \alpha, \beta, \xi)$  dağılım ailesine ait sıralı istatistik fonksiyonu kullanılarak OGYLW-R  $(x; \alpha, \beta, \sigma)$  dağılımının i. dereceden sıralı istatistiğinin olasılık yoğunluk fonksiyonu Eşitlik (16) ile aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$\begin{aligned} f_{i,n}(x; \alpha, \beta, \sigma) &= \frac{1}{B(i,n-i+1)} \sum_{d,m=0}^{\infty} \sum_{w,z=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{n-i} \frac{(-1)^{j+m+z} 2\beta \alpha^{m+1} (1+w+z)^m}{d! m! (\beta(m+1)+1)} \\ &\times \binom{n-j}{j} \binom{-j+i+1}{w} \binom{j+i-1}{z} \frac{\Gamma(d+\beta(m+1)+1)}{\Gamma(\beta(m+1)+1)} \\ &\times (\beta(m+1)+d) \left( \frac{x}{\sigma^2} \exp \left( \frac{-x^2}{2\sigma^2} \right) \right) \left( 1 - \exp \left( \frac{-x^2}{2\sigma^2} \right) \right)^{\beta(m+1)+d-1}. \end{aligned} \quad (16)$$

#### 4.3 Momentler

Momentler dağılım hakkında bilgi elde etmek için kullanılan önemli değerlerdir. Dağılımın momentleri varyansın, çarpıklık ve basıklık katsayılarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. K. dereceden merkezsiz olmayan momentler Eşitlik (3) kullanılarak hesaplanmış ve Eşitlik (17) ile verilmiştir.

$$\mu'_k = E(X^k) = \sum_{p,q=0}^{\infty} v_{p,q} E(Y_{\beta(1+q)+p}^k) \quad (17)$$

Burada,  $Y_{\beta(1+q)+p}^k$  ve  $(\beta(1+q)+p) > 0$  güç parametresi ile Üstel-G ailesinden olup  $v_{p,q}$  (4) denklemi ile tanımlanmıştır. Buna göre  $X$ 'in n. merkezsiz momentleri Eşitlik (18) ile verilmiştir:

$$\begin{aligned} \mu_n &= \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-\mu'_1)^{n-k} E(X^k), \\ &= \sum_{k=0}^n \sum_{p,q=0}^{\infty} (-\mu'_1)^{n-k} E \left( Y_{\beta((1+q)+p)}^k \right). \end{aligned} \quad (18)$$

#### 4.4 Kantil Fonksiyonu

Dağılımın kantil fonksiyonu kümülatif yoğunluk fonksiyonunun kapalı bir formudur. Dağılımın çarpıklık, basıklık katsayıları ve medyan değerleri gibi önemli göstergelerinin hesaplanmasında kullanılır. OGYLW-G dağılım ailesinin kantil fonksiyonu Eşitlik (19) ile verilmiştir.

$$G(x; \xi) = \frac{\left[ \frac{[\ln(1+u)-\ln(1-u)]^{1/\beta}}{\alpha} \right]}{1 + \left[ \frac{[\ln(1+u)-\ln(1-u)]^{1/\beta}}{\alpha} \right]}, \quad (19)$$

$$x(u) = G^{-1} \left[ \frac{\left[ \frac{[\ln(1+u)-\ln(1-u)]^{1/\beta}}{\alpha} \right]}{1 + \left[ \frac{[\ln(1+u)-\ln(1-u)]^{1/\beta}}{\alpha} \right]} \right]. \quad (20)$$

Buradan OGYLW-R dağılımının kantil fonksiyonu Eşitlik (21) ile aşağıda verilmiştir:

$$Q(u) = F^{-1}(u) = \sigma \sqrt{-2 \ln \left[ \frac{1}{1 + \left[ \frac{[\ln(1+u)-\ln(1-u)]^{1/\beta}}{\alpha} \right]} \right]}, \quad (21)$$

Dağılımın medyan değeri  $u=0.5$  verilerek aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$Q(0.5) = \sigma \sqrt{-2 \ln \left[ \frac{1}{1 + \left[ \frac{[\ln(1+0.5)-\ln(1-0.5)]^{1/\beta}}{\alpha} \right]} \right]}.$$

Buradan OGYLW-R dağılımının  $x$  rastlantı değişkeni ters dönüşüm yöntemi ile Eşitlik (22) gibi elde edilir:

$$X = \sigma \sqrt{-2 \ln \left[ \frac{1}{1 + \left[ \frac{[\ln(1+u)-\ln(1-u)]^{1/\beta}}{\alpha} \right]} \right]}. \quad (22)$$

#### 4.5 Çarpıklık ve basıklık katsayıları

Bu bölümde kantil fonksiyonu ile hesaplanan çarpıklık ve basıklık katsayıları verilmiştir. Bowley tarafından geliştirilen çarpıklık katsayısı aşağıda yer alan Eşitlik (23)'de ki gibidir:

$$S_k = \frac{Q(0.75) - 2Q(0.5) + Q(0.25)}{Q(0.75) - Q(0.25)}. \quad (23)$$

Morr tarafından geliştirilen basıklık katsayısı ise aşağıda Eşitlik (24)'de verilmiştir:

$$K_u = \frac{Q(0.875) - Q(0.625) - Q(0.375) + Q(0.125)}{Q(0.75) - Q(0.25)}. \quad (24)$$

**Çizelge 1.** Çeşitli parametre değerleri için çarpıklık ve basıklık katsayıları

$\alpha$	$\beta$	$\sigma$	1.Çeyreklik	Medyan	3.Çeyreklik	Çarpıklık	Basıklık
0,1			3,8311	4,6443	5,1686	-0,21596	-0,6717
0,2	2	3	2,9051	3,9155	4,5251	-0,24746	-0,9084
0,01			5,9499	6,5033	6,8875	-0,18045	-0,5148
0,02			5,4002	6,0045	6,4187	-0,18671	-0,5387
0,03	5	10	10,6486	12,001	1.064.863	-0,19152	-0,5579

Çizelge 1’de farklı parametre değerleri için OGYLW-R dağılımının 1. çeyreklik, medyan, 3. çeyreklik, çarpıklık ve basıklık katsayıları hesaplanmıştır. Çarpıklık ve basıklık katsayılarının tüm parametre değerleri için negatif olduğu görülmektedir. Çarpıklık katsayısı negatif olduğu için dağılımın genel olarak sola çarpık bir dağılım olduğu söylenebilir. Basıklık değerleri de farklı parametreler için negatif değer almaktadır. Bu durum da dağılımın normal dağılıma göre daha basık olduğunu göstermektedir.

#### 5. Parametre Tahmini

Bu bölümde OGYLW-R dağılımının parametrelerinin tahmin edilmesinde en çok olabilirlik tahminleri verilmiştir.

$X_i \sim OGYLW - R(\alpha, \beta, \sigma)$  ve  $\Delta = (\alpha, \beta, \sigma)^T$  parametre vektörü olmak üzere,  $n$  büyüklükte rasgele örnekleme dayalı log olabilirlik  $l = l(\Delta)$  fonksiyonu aşağıda verilmiştir:

$$l = n \log(2\alpha) + n \log \left[ \sum_{i=1}^n \log \left[ \frac{x}{\sigma^2} \exp \left( \frac{-x^2}{2\sigma^2} \right) \right] \right. \\ \left. + (\beta - 1) \sum_{i=1}^n \log \left[ 1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right] - \alpha \sum_{i=1}^n \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \right. \\ \left. - \alpha \sum_{i=1}^n - (\beta + 1) \sum_{i=1}^n \log \left[ \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right] 2 \sum_{i=1}^n \log \left( 1 + \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \right\} \right) \right].$$

$U = \left( \frac{\partial l}{\partial \alpha}, \frac{\partial l}{\partial \beta}, \frac{\partial l}{\partial \sigma} \right)$  skor vektörünün elementleri;

$$\frac{\partial l}{\partial \alpha} = \frac{n}{\alpha} - \sum_{i=1}^n \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \\ + 2 \sum_{i=1}^n \frac{\left( 1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)^\beta \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \right\}}{\left( 1 + \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \right\} \right) \left[ \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right]^\beta}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial l}{\partial \beta} &= \frac{n}{\beta} + \sum_{i=1}^n \log \left[ 1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right] - \sum_{i=1}^n \log \left[ \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right] \\ &\quad - \sum_{i=1}^n \alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \log \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right] \\ &\quad + 2 \sum_{i=1}^n \frac{\alpha \log \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right] \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \right\}}{\left( 1 + \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \right\} \right) \left[ \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right]^\beta} \\ \frac{\partial l}{\partial \sigma} &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{\left( \frac{x}{\sigma^2} \exp \left( \frac{-x^2}{2\sigma^2} \right) \right)} \frac{\partial \left( \frac{x}{\sigma^2} \exp \left( \frac{-x^2}{2\sigma^2} \right) \right)}{\partial \sigma} \\ &\quad + (\beta - 1) \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \frac{\partial \left( 1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)}{\partial \sigma} - (\beta + 1) \sum_{i=1}^n \frac{1}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \frac{\partial \left( \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)}{\partial \sigma} \\ &\quad - \alpha \sum_{i=1}^n \frac{\beta \left( \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)^\beta \left( 1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)^{\beta-1} + \beta \left( 1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)' \left( 1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)^\beta \left( \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)}{\left( \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \right)^{2\beta}} \\ &\quad - 2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\left( 1 + \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \right\} \right)} \frac{\partial \left( 1 + \exp \left\{ -\alpha \left[ \frac{1 - \exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)}{\exp \left( \frac{x^2}{2\sigma^2} \right)} \right]^\beta \right\} \right)}{\partial \sigma} \end{aligned}$$

Bu denklemlerin analitik olarak çözümü mümkün olmadığı için RStudio, MATLAB, vb. istatistiksel yazılımlar yardımıyla Newton-Raphson algoritmaları, parçacık sürü optimizasyonu (PSO) gibi iteratif algoritmalar kullanılarak sayısal çözümleri yapılabilmektedir. Newton-Raphson yöntemi, önerilen fonksiyonun köklerini hesaplamak için iteratif bir prosedürdür. Parçacık Sürü Optimizasyonu (PSO) ise, kuş ve balık sürülerinin sosyal davranışları gözlemlenerek geliştirilen popülasyon temelli bir optimizasyon algoritmasıdır. Bu çalışmada açık kodlu R yazılımı ile parametre tahmini yapılmıştır. R paket programında parametre tahmini için "nlm, adequacy, optimize" paketleri bulunmaktadır. "Adequacy Model" paketi ve paketin yapısında yer alan PSO algoritması parametre tahmininde kullanılmıştır (Ben-Israel 1966, R Core Team 2016, MArinho et al. 2019) Ayrıca genelleştirilmiş dağılımlar için R yazılımında newdistns paketi de mevcuttur (Nadarajah and Rocha, 2016).

## 6. Uygulama

Bu bölümde OGYLW-R dağılımının gerçek veriye uygunluğu incelenmiştir. Çalışmada daha önce kesilmiş Weibull-Rayleigh dağılımında kullanılan 63 uçağın ön camının arıza süreleri veri seti kullanılmıştır (Chipepa vd., 2020). Elde edilen sonuçlar kesilmiş Weibull-Rayleigh dağılımı sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için Akaike Bilgi Kriteri (AIC) ve Bayesci Bilgi Kriteri (BIC) hesaplanmıştır. Veri setine ilişkin temel istatistikler Çizelge 3'te verilmiştir.

**Çizelge 2.** İncelenen veri kümesi

0.046, 1.436, 2.592, 0.140, 1.492, 2.600, 0.150, 1.580, 2.670, 0.248, 2.878, 1.719, 2.717, 1.794, 2.819, 0.313, 1.915, 2.820, 0.389, 0.280, 1.920, 0.487, 1.963, 2.950, 0.622, 1.978, 3.003, 0.900, 2.053, 3.102, 0.952, 2.065, 4.015, 3.304, 0.996, 2.117, 3.483, 1.003, 2.137, 3.500, 1.010, 2.141, 3.622, 1.085, 2.163, 3.665, 1.092, 2.183, 3.695, 1.152, 2.240, 1.183, 2.341, 4.628, 1.244, 2.435, 4.806, 1.249, 2.464, 4.881, 1.262, 2.543, 5.14
--

**Çizelge 3.** Temel istatistikler

1.Çeyreklik	Medyan	3.Çeyreklik
1,122	2,065	2,82
Çarpıklık	Basıklık	Ortalama
0,4395	2,7326	2,085
St. Sapma	Varyans	Tepe Değeri
1,2452	1,5505	2

OGYLW-R dağılımı ve kesilmiş Weibull Rayleigh (TW-R) dağılımlarının uyum iyiliği istatistikleri ve Kolmogorov-Smirnov testi Çizelge 4'te verilmiştir. AIC değerlerinin OGYLW-R dağılımında daha düşük olduğu görülmektedir. Buna göre OGYLW-R dağılımın veri setine daha uygun olduğunu söyleyebiliriz. Aynı zamanda, önerilen bu dağılımın diğer dağılımlara göre farklı veri tipleri için bir alternatif olduğu söylenebilmektedir.

**Çizelge 4.** Seçim kriteri istatistikleri

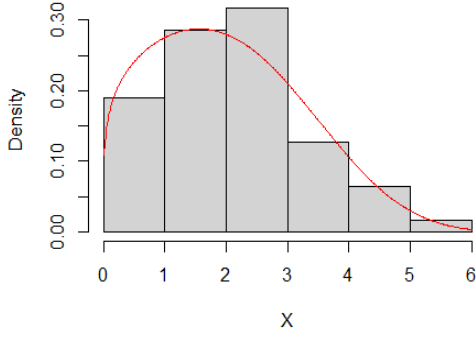
Dağılım	AIC	BIC	KS	P-değeri
OGYLW-R	202,60	209,03	0,0771	0,8189
TW-R	291,55	290,95	0,1084	-
Weibull	204,636	208,92	0,10	0,41
Rayleigh	208,9837	208,78		

OGYLW-R dağılımın parametrelerin en çok olabilirlik tahmin değerleri Çizelge 5'te sunulmuştur.

**Çizelge 5.** Parametrelerin en çok olabilirlik tahmin değerleri

Dağılım	$\alpha$	$\beta$	$\sigma$
OGYLW-R	2,8308461	0,6070282	3,1579166

Önerilen dağılımın uyum iyiliği ayrıca Şekil 5'te verilen histogram grafiği ile gösterilmiştir.



Şekil 5. OGHLW-R dağılımının gerçek veriye uyum grafiği

Şekil 5'e göre OGHLW-R dağılımının veriye genel olarak uyum sağladığı söylenebilir.

## 7. Sonuç

Bu çalışmada OGYLW-G dağılım ailesi kullanılarak OGYLW-R dağılımı elde edilmiştir. Bu yeni dağılımın dağılım fonksiyonu, olasılık yoğunluk fonksiyonu, yaşam ve hazard fonksiyonları hesaplanmış ve grafikleri verilmiştir. Kantil fonksiyonu hesaplanarak basıklık ve çarpıklık katsayıları farklı parametre değerleri için bulunmuştur. OGYLW-R dağılımının parametre tahmini en çok olabilirlik tahmin yöntemi ile yapılmıştır. Ayrıca OGYLW-R dağılımının veri setine uyumu, veri setine daha önce uygulanmış olan kesilmiş Weibull Rayleigh dağılımının uyumu ile karşılaştırılmıştır ve OGHLW-R dağılımının veriye daha uyumlu olduğu görülmüştür. Çarpıklık katsayısına göre dağılımın sola çarpık, basıklık katsayısına göre ise normal dağılıma göre daha basık olduğu görülmüştür.

## 8. Kaynaklar

- Ben-Israel, A., 1966. A Newton-Raphson method for the solution of systems of equations. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, **15(2)**, 243-252.
- Afify, A.Z., Altun, E., Alizadeh, M., Ozel, G. and Hamedani, G.G., 2017. The Odd Exponentiated Half-Logistic-G Family: properties, characterizations and applications. *Chilean Journal of Statistics*, **8(2)**, 65-91.
- Al-Noor, N.H. and Assi, N.K., 2020. Rayleigh-Rayleigh distribution: properties and applications. *Journal of Physics: Conference Series* 1591, doi:10.1088/1742-6596/1591/1/012038.

- Balakrishnan, N., 1985. Order statistics from the half logistic distribution. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, **20(4)**, 287-309.
- Bourguignon, M., Silva, R. B. And Cordeiro, G. M., 2014. The Weibull-G family of probability distributions. *Journal of Data Science*, **12(1)**, 53-68.
- Chipepa, F., Oluyede, B. and Makubate, B., 2020. The odd generalized half-logistic Weibull-G family of distributions: properties and applications. *Journal of Statistical Modelling: Theory and Applications*, **1(1)**, 65-89.
- Cordeiro, G. M., Alizadeh, M. and Diniz Marinho, P. R. 2016. The type I half-logistic family of distributions. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, **86(4)**, 707-728.
- Khalifa, E.H., Ramadan, A.D. and El-Desouky, B.S., 2021. Statistical inference of truncated weibull-rayleigh distribution: its properties and applications. *Open Journal of Modelling and Simulation*, **9**, 281-298.
- Korkmaz, M.Ç., Alizadeh, M. and Yousof, H.M., 2018. The generalized odd weibull generated family of distributions: statistical properties and applications. *Pakistan Journal of Statistics and Operation Research*, **3**, 541-556.
- Luguterah, A., 2016. Odd generalized exponential rayleigh distribution, advances and applications in statistics. *Advances and Applications in Statistics*, **48(1)**, 33-48.
- Mansoor, M., Tahir, M.H., Gauss M. Cordeiro, G.M., Alzaatreh, A. and Zubair, M., 2017. A new family of distributions to analyze lifetime data. *Journal of Statistical Theory and Applications*, **16(4)**, 490-507.
- Marinho P.R.D, Silva R.B., Bourguignon M., Cordeiro G.M. and Nadarajah S. 2019. AdequacyModel: An R package for probability distributions and general purpose optimization. *PLoS ONE* **14(8)**: e0221487. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0221487>.
- Nadarajah, S., and Rocha, R. 2016. Newdistns: An R package for new families of distributions. *Journal of Statistical Software*, **69(10)**, 1-32, doi:10.18637/jss.v069.i10.
- Ozel, G. And Çakmakyapan, S., 2015. A new distribution and application on the lifetime data. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **9(7)**, 420-423.
- Tekin, S. and Özel, G., 2020. Alfa Güç Burr-XII Dağılımı ve Bir Uygulama. *Nicel Bilimler Dergisi*, **2(1)**, 33-46.

**İnternet kaynakları**

1-<https://www.R-project.org/>. (04.02.2022)



# The Effects of Hydrogen Peroxide Application on Physio-chemical Properties of Strawberry (*Fragaria ananassa*, var. Festival) Fruits in Postharvest Storage Period

Selman ULUIŞIK

<sup>1</sup>Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Burdur Food Agriculture and Livestock Vocational School, 15030 Burdur, Turkey

Sorumlu yazar: e-posta: suluisik@mehmetakif.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0790-6705>

Geliş Tarihi: 01.10.2021

Kabul Tarihi: 10.03.2022

## Abstract

Disassembly of cell wall polysaccharides play an important role in postharvest fruit texture softening. Reactive oxygen species (ROS) are involved in fruit ripening. Here, the role of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), acting as a ROS, on physical, biochemical and molecular properties and polysaccharide content of strawberry fruits during storage at +4 °C was investigated. Strawberry fruits harvested at commercial ripening stage were immersed in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions (0, 100 and 500 mM) for 30 minutes, then stored at +4 °C for 8 days. The results showed that 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment significantly increased fruit firmness, decreased water soluble pectin and expression of cell wall related genes, *polygalacturonase* (PG) and *pectate lyase* (PL). These results suggested that overall morphological and biochemical quality of strawberry could be effectively maintained by 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment in postharvest storage conditions.

## Keywords

Postharvest; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  
Strawberry; Pectate  
lyase; Pectin;  
Polygalacturonase

# Hidrojen Peroksit Uygulamasının Hasat Sonrası Depolama Döneminde Çilek (*Fragaria ananassa*, var. Festival) Meyvelerinin Fizyo-kimyasal Özellikleri Üzerine Etkileri

## Öz

Hücre duvarı polisakaritlerinin parçalanması, hasat sonrası meyve dokusunun yumuşamasında önemli bir rol oynamaktadır. Olgunlaşma ile birlikte Reaktif oksijen türlerinin (ROS) akümüasyonu farklı çalışmalarda gösterilmiştir. Bu çalışmada bir ROS görevi gören hidrojen peroksitin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) +4 °C'de depolanması sırasında çilek meyvelerinin fiziksel, biyokimyasal ve moleküler özellikleri ile polisakarit içeriği üzerindeki rolü araştırılmıştır. Ticari olgunluk aşamasında hasat edilen çilekler farklı konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solüsyonlarında (0, 100 ve 500 mM) 30 dakika bekletildikten sonra +4 °C'de 8 gün saklanmıştır. Elde edilen veriler, 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamasının meyve sertliğini önemli ölçüde artırdığını, suda çözünür pektini ve hücre duvarı ile ilişkili *poligalakturonaz* (PG) ve *pektat liyaz* (PL) enzimlerini kodlayan genlerin ekspresyonunu azalttığını göstermiştir. Bu sonuçlar, hasat sonrası depolama koşullarında çileğin genel morfolojik ve biyokimyasal kalitesinin 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulaması ile etkili bir şekilde korunabileceğini göstermiştir.

## Anahtar kelimeler

Hasat Sonrası; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  
Çilek; Pektat liyaz;  
Pektin;  
Poligalakturonaz

## 1. Introduction

Strawberry (*Fragaria* × *ananassa*), which is commercially produced, is a hybrid that resulting from the cross of two wild octaploid species (*Fragaria virginiana* × *Fragaria chiloensis*) with a chromosome number (2n = 8X = 56). Strawberry is a fruit with a very short shelf life, and its production

and consumption are increasing rapidly due to its characteristic aroma and nutritive components (8.8 million tons of production FAO, 2020). Turkey, on the other hand, is the largest strawberry producer in the world after the USA, with an annual production of 669 195 tons (TUIK 2021).

Fruit softening in strawberries, similar to all fleshy fruits, is due to excessive dissolution from the middle lamella of parenchyma cells, increasing the intercellular spaces and breaking their connections (Santiago-Doménech *et al.* 2008). When examined at the cell wall level, a moderate pectin dissolution and degradation and a slight decrease in the molecular weight of hemicellulosic polymers are the general characteristics of strawberry softening (Figueroa *et al.* 2010). When the cellulose structure in the cell wall is analysed, this polymer is found in very small amounts compared to pectin, and almost not affected during the softening period (Koh *et al.* 1997; Figueroa *et al.* 2008). Therefore, most of the studies carried out to reveal the softening mechanism of strawberry and to control the softening have focused on pectinolytic enzymes and different chains and regions targeted by these enzymes. The reason for this is that pectin degradation plays a fundamental role in fruit softening. For example, it was shown in the characterization study of the rhamnogalacturonan lyase (RG-lyase) in strawberry that the *FchRGL1* gene activity increased considerably during the ripening period (Méndez-Yañez 2020). Xue *et al.* (2020) identified 54 PME genes in *F. vesca* 'Hawaii 4' strawberry, characterized *FvPME38* and *FvPME39* genes by over-expression and RNAi silencing, and proved that these genes have important functions such as fruit softening and pectin dissolution in ripening fruits. Silencing the *FaβGal4* gene, a candidate of β-galactosidase, resulted in 30% firmer transgenic strawberry fruits (Paniagua *et al.* 2016). However, in general, these transgenic studies were very limited in increasing fruit tissue firmness in strawberry. However, transgenic strawberry fruits obtained by silencing the *polygalacturonase* (*PG*) (Quesada *et al.* 2009) and *pectate lyase* (*PL*) (Jiménez-Bermúdez *et al.* 2002) resulted with much firmer texture.

Reactive oxygen species (ROS) are composed of several free radical-containing molecules that are regularly found in plants and are harmless at normal levels (Foyer *et al.* 2018). The level of ROS increases during the ripening period of strawberry and this is associated with the transition of molecules from chloroplasts to chromoplasts (Song *et al.* 2020).

However, during the ripening/softening period or under stress conditions, the level of ROS in fresh fruits can exceed a certain threshold, causing irreversible DNA damage and cell death, leading to senescence and reduced shelf life of fresh fruits (Chen *et al.* 2019; Lin *et al.* 2020). ROS containing mainly hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) have been shown to participate in cell differentiation, senescence, PCD (programmed cell death) and cell wall formation in plants (Ribeiro *et al.* 2017).  $H_2O_2$ , a compound considered safe and environmentally friendly (Felizini *et al.* 2016), has been implicated as a key signalling molecule in various biochemical pathways associated with the a/biotic stress response.  $H_2O_2$  regulates the plant development process and stress responses by interacting with hormones (Liu *et al.* 2020). In addition,  $H_2O_2$  treatment has been proposed as an alternative to chemical treatments to improve the quality of fresh fruits in postharvest conditions (AL-Saikhan and Shalaby 2019). In this study, it was aimed to examine the changes in cell wall polysaccharides during the postharvest softening process in strawberry. For this purpose, the main quality parameters, pectin fractionation, and gene expression of pectin-degrading key enzymes were characterized in strawberry fruits treated with different  $H_2O_2$  concentrations.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1. Plant Material**

Strawberry fruits (*Fragaria ananassa*, var. Festival) used in the experiments were taken during the commercial harvest period from a producer in Aziziye Village of Burdur Province, Turkey.

Harvested strawberry fruits were brought to Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Plant Molecular Genomics Research Laboratory to carry out all analysis. The 100 mM and 500 mM  $H_2O_2$  solutions used in the experiments was prepared by diluting it in distilled water completed to 2 Liters. Distilled water was used for the control group. Fifty fruits were used for the group and each concentration group. For each concentration group, fruits were immersed in solutions for 30 minutes, then dried

and stored at 4°C for 8 days, then brought to room temperature (RT) and three 3 days. Samples were taken every 2 or 3 days to observe the physiological, morphological, and molecular changes of the fruits.

## 2.2. Evaluation of fruit quality

Colour of the strawberries was evaluated using a calorimeter (PCE-CSM 1) by randomly taking 10 fruits from each concentration group and control. The measured L\*, a\*, b\* values were calculated as colour index data (CI) (Nangare *et al.* 2016). The firmness of fruits was measured from the two sides of pericarp with a penetrometer (PCE-PTR 200, 6 mm probe) and the results were recorded in Newton (N). The firmness of five fruits of all treatments and control fruits were measured at intervals of three days. In order to determine the weight loss of the fruits (fruit weight loss, FWL) during the storage, 10 strawberry samples were taken from the two concentration groups and the control fruits. In this process, the morphological changes of the fruits were also photographed.

## 2.3. Extraction and fractionation of cell components

For the extraction of pectin, alcohol-insoluble solids (AIS) were prepared following the procedure (Lunn *et al.* 2013). Pectin in different forms found in the cell wall was extracted by sequential chemical extraction of the cell wall material. In order to extract pectin in water-soluble form, 7.5 mg of AIS was mixed with water (WSP, Water Soluble Pectin) at room temperature for four hours and centrifuged at 10000 g for 20 minutes. After the liquid phase was taken, the residue was mixed with 50 mM CDTA for four hours at RT to remove the ionic bound pectin and centrifuged at 10000 g for 20 minutes. After the liquid phase was removed, the last remaining residue was mixed with 50 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 20 mM NaBH<sub>4</sub> for overnight at 4 °C to remove pectin covalently bound to the cell wall, and the liquid phase was taken and centrifuged again. 300 µL of each sample was taken into a test tube and incubated in a hot water bath at 70 °C for 40 minutes by adding 300 µL of boric acid and 5 mL of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). After incubation, 200 µL of

dimethyl-phenol solution was added to the test tubes and left for 5 minutes at RT for colour change. For the quantitative analysis of the samples, uronic acid measurement was read with a spectrophotometer (BioTek, Epoch Microplate) at a wavelength of 405nm and 450 nm. The average of readings from two biological replicates and two technical replicates were used for statistical analyses. Results are expressed as milligrams of GA g<sup>-1</sup> AIS.

## 2.4. Total RNA isolation and RT-qPCR analysis

Total RNA was extracted from the fruits, 0, 2, 5, 8 (days) of storage using the PureLink™ Plant RNA isolation kit (Thermo Fisher Scientific) according to the manufacturer's instructions. Total RNA concentration was measured using nanodrop (BioTek, Epoch Microplate) and then translated into cDNA using RevertAid First Strand cDNA Synthesis Kit (Thermo Fisher Scientific). The expression level of each gene was calculated by normalizing it to the endogenous reference gene *actin* (Hou *et al.*, 2021). The primer sequences used for RT-qPCR are listed in Table 1. The program used for PCR was set using the following conditions: 95°C for 5 minutes, 35 cycles at 95°C for 5s, 30s at 60°C. Amplifications were performed using the CFX96™ Real Time System (Bio-Rad) and gene expression levels were calculated using the 2<sup>-ΔCt</sup> method (Livak and Schmittgen 2001).

**Table 1.** Primer sequences used for RT-qPCR

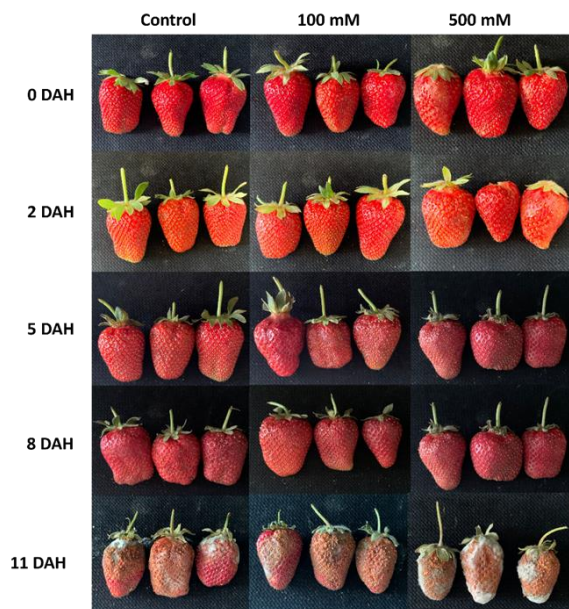
Gene	Forward Sequence	Reverse Sequence
PG	ACTTCAACTGCGGAGGCTTT	TAGCACCAAGAGGCGGT
PL	GCCTTGCTCGTTTGCGTATC	TCCTTGGCTCCTCTACTACTCC
<i>Actin</i>	TGCATATATCAAGCAACTTTACTACTGA	ATAGCTGAGATGGATCTTCTCTGT

## 2.5. Statistical Analysis

The statistical analyses were conducted according to completely randomised design with at least five different strawberry fruits for fruit firmness and 10 fruits CI measurements. Three different fruits were used for cell wall analysis. All statistical analyses were performed through XLSTAT (version 2016.02.28451, Addinsoft, France). Duncan test was utilised for the comparison of means (P ≤ 0.05).

### 3. Results and Discussion

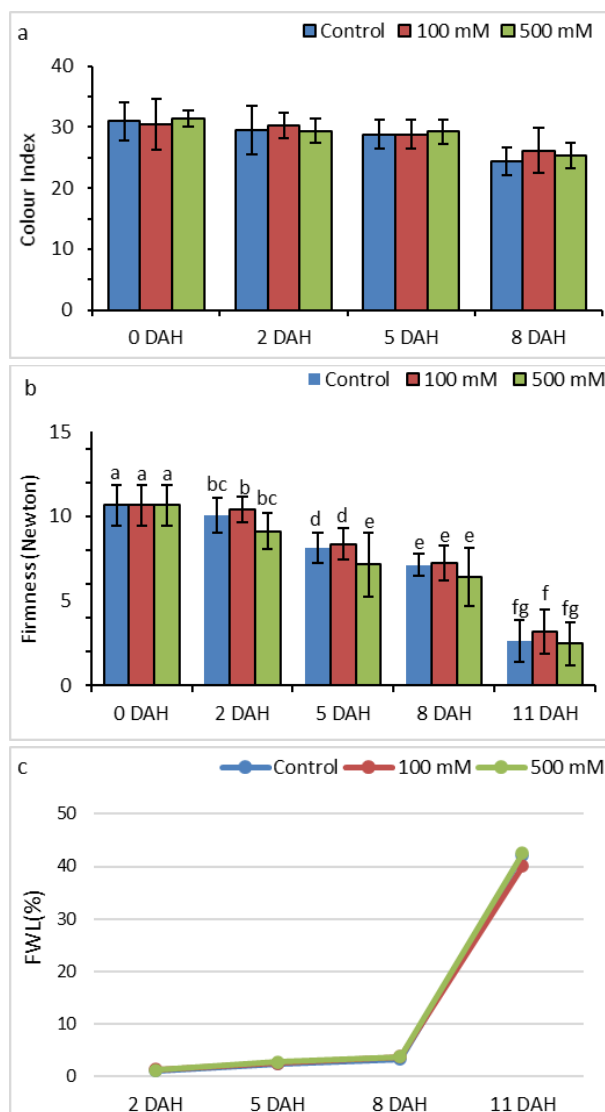
Strawberry fruits harvested at commercial maturity stage were treated with 100 mM and 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In order to determine clearly the effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on biochemical composition and gene expression level, fruit samples were stored at +4 °C for 8 days, then brought to RT and stored for 3 more days. Phenotypic changes occurring in fruits during this period are shown in Figure 1.



**Figure 1.** The effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment during the postharvest storage period of strawberry fruits harvested at commercial ripening stage. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> applications at control, 100 mM and 500 mM. DAH: (days after harvesting).

The colour index value (CI) of the fruits were measured on the days when photographs were taken. However, since the fruits at the 11DAH were brought to room temperature, they deteriorated extremely rapidly, and their colour index values could not be measured properly. There was no significant change in the colour index values of the fruits in the first five days of storage. However, at the end of 8 days, the fruits started to change to a darker colour from their bright red colour and a decrease in CI values occurred (Figure 2a). Regardless of the treatments, a gradual decrease in the firmness of the strawberry fruits was observed during storage (Figure 2b). While this decrease progressed slower at +4 °C, it continued sharply after the fruits were taken to room temperature.

Even if there was no difference between the groups in terms of fruit firmness on the last day (8DAH) when the fruits were stored at +4 °C, after the fruits were brought to RT, the firmness of strawberry fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was statistically significant compared to the control and 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated fruits ( $p < 0.05$ ). FWL of strawberry fruits treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and control (non-treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) are shown in Figure 2c. Although high differences were not observed in FWL throughout the entire analysis, fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> had slightly less weight loss.



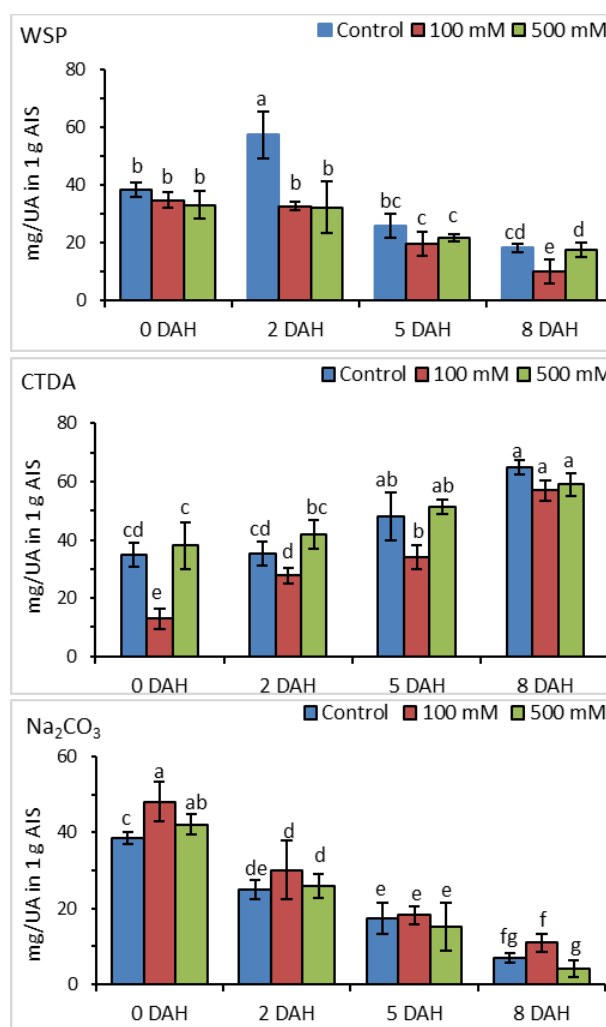
**Figure 2.** Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments on CI (a), firmness (b) and fruit weight loss (c) of strawberry fruits during postharvest storage up to 11 days. Data were calculated over the averages of ten fruits for CI and FWL analyses, and five fruits for firmness values (SD). Different letters above the columns indicate statistically significant  $p \leq 0.05$  differences.

### 3.1. Changes in cell wall composition of fruits during storage

In order to show the differences in fruit firmness at the level of cell wall composition, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated, and control strawberry samples were powdered, and the material was separated into pectin fractions as described in the method section. Fractionation of cell wall material (CWM) revealed differences in WSP levels at different ripening/softening stages (Figure 3). As expected, the amount of WSP in all groups was approximately 40 mg/UA in AIS<sup>-1</sup> in the first harvested period, while this amount increased to approximately 70 mg/UA in AIS<sup>-1</sup> in the 2 DAH stage, especially in control fruits. The amount of WSP remained the same in fruits treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2DAH fruits) in the same period. During the 8-day shelf life of all samples, a significant reduction in WSP amount was observed ( $p < 0.05$ ). In the last period of the shelf life (measurable amount of WSP at 8DAH), fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> had the least amount of WSP (Figure 4). A gradual and significant increase in CDTA-soluble pectin content was found over time in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated and control strawberry fruits. The highest amount of CDTA soluble pectin content in all strawberry groups was observed at 8 DAH period and this showed that CDTA content increased as ripening/softening progressed. When the amount of pectin dissolved in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was examined, clearer results emerged as in the WSP pectin content. Strawberry fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contained significantly higher amounts of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soluble pectin than 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and control fruits. These results showed that the application of 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> slowed down the degradation of pectin, which plays an important role in the softening of strawberry.



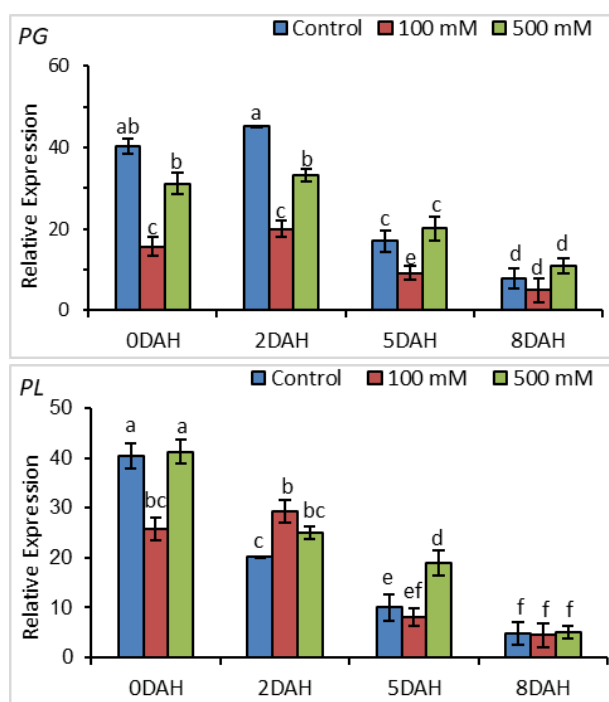
**Figure 3.** An image of each of the pectin fractions soluble in WSP, CDTA and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> obtained from the strawberry fruits, respectively.



**Figure 4.** Effect of 100 mM and 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment on WSP, CDTA, and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soluble pectin contents. Data were calculated by taking the mean  $\pm$  standard deviation (SD) of five fruits at each stage and treatment. Different letters indicate statistically significant differences  $p \leq 0.05$ .

### 3.2. Analysis of expression levels of PG and PL genes by RT-qPCR

PG and PL genes were expressed almost at the same level in all treatment groups on the 8<sup>th</sup> day of storage and did not show a statistical difference (Figure 5). However, there was less PG gene expression level in fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in all analysed days compared to the other two groups. The PL gene, on the other hand, was less expressed in strawberry fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at the 5DAH stored fruits compared to the other two groups. It can be said that the lower expression level of PG and PL genes in fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, compared to the control and fruits treated with 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> might have caused the firmer fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figure 5.** Expression levels of PG and PL genes during 8 days of storage. The fold-change of genes was normalized to relative expression of the control group. Error bars in each column indicate  $\pm$ SD of three biological and two technical replicates. Different letters indicate statistically significant differences  $p \leq 0.05$ .

It is well known that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acts as a signalling molecule facilitates various biochemical and physiological processes and can potentially improve tolerance against biotic and abiotic stress conditions (Çamagajevac *et al.* 2019). However, if H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accumulates in fruits or plant tissues at higher levels than they should be, it can initiate programmed cell

death (Marinho *et al.* 2014). In previous studies, it has been shown that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levels increase during the fruit softening period in Kyoho grape (Guo *et al.* 2020), mango (Ren *et al.* 2016), peach (Qin *et al.* 2009) and melon (Lacan and Baccou 1998).

In this study, it was attempted to determine the effects of post-harvest applications of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on morphological, biochemical, and molecular aspects of strawberry fruits. Fruit firmness and FWL are the two important criteria that affect fruit quality and determine shelf-life. Our results indicated a gradual increase in FWL during storage at 4°C in all treated and control fruits, but a sharp increase occurred at RT. However, the FWL was slightly lower in fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> than other two groups (control fruits and 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated fruits). The results showed that treatment of higher concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> did not reduce FWL in strawberry under postharvest conditions.

During fruit softening period, pectin is accompanied by the disassembly of cell wall components, including cellulose and hemicellulose, all of which play important roles in cell-to-cell adhesion and firmness (Brummell and Harpster 2001). The resulting differences in WSP, CDTA and N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fractions may eventually lead to a decrease in cell wall strength and cell separation of the fruit. (Lin *et al.* 2018). An increase in WSP content is closely related with reduced intercellular adhesion, and higher WSP will lead to loss of tissue integrity (Wakabayashi *et al.* 2000). In our results, it was observed that increased WSP content in control and 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated fruits resulted in decreased firmness of this fruits. In a study supporting our results, longan fruits treat with 1.96 mmol L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> had higher amount of WSP compared to their controls (Lin *et al.* 2020). In our analysis, there was statistically lower amount of WSP and higher amount of N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soluble pectin fraction in fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compared to other two groups. This result indicates that fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> have much more covalently bound pectin ready to be converted to CDTA and/or WSP in later strawberry softening stages.

Postharvest degradation of fruit tissue is closely associated with changes in mechanical properties of the cell wall (Figueroa *et al.* 2010). Polygalacturonase (PG) and pectate lyase (PL) are the key enzymes which are sequentially involved in cell wall degradation of soluble pectin and depolymerization of de-esterified homogalacturonan (HG) (Wang *et al.* 2019). The activity of PG and PL decreased in strawberry fruits treated with 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, especially at 5DAH fruits (Figure 5), resulting in increased firmness (Figure 2b) and decreased WSP content (Figure 4). In contrast, strawberry fruits treated with 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> had higher expression levels of PG and PL, especially at 5 days stored fruits (Figure 5), a higher WSP (Figure 4) and greater loss of fruits firmness (Figure 2b) and fruit weight (Figure 2c). Consistent with these results, Lin *et al.* (2020) showed that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> up-regulates the expression levels of genes that disrupt the longan pulp cell wall. Bayoumi (2008) showed that treatment of 15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduces the decomposition of white pepper fruits and prolongs their shelf-life. Dipping the carrots in 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was very effective in controlling decomposition of the samples. However, these results contradict the findings from the study, which have found increased PG activity and softer tissue in berry fruits treated with 300 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Guo *et al.* 2019). These results suggest that application of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at certain concentration might up/down-regulate the activity cell wall modification, thus either preventing or stimulating the softening of strawberry.

#### 4. Conclusion

The present results indicated that different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations have different effects on strawberry quality in postharvest storage conditions. Treatment of fruits with 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accelerated fruit softening, FWL, increased WSP and increased the expression of cell wall degrading enzymes, suggesting that 500 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment is not an optimum concentration for increasing strawberry quality parameters in postharvest storage. However, treatment of 100 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is the most effective concentration as it significantly affects the physiological properties of fruits, such as extends shelf-life and reduces FWL. Nevertheless, further

research is required to better understand the effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at different concentrations, especially between 100 mM and 500 mM and treatment durations.

#### 5. References

- AL-Saikhan, M.S. and Shalaby, T.A., 2019. Effect of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) treatment on physicochemical characteristics of tomato fruits during postharvest storage. *Australian Journal of Crops Science*, **13(05)**, 798-802.
- Bayoumi, Y. A., 2008. Improvement of postharvest keeping quality of white pepper fruits (*Capsicum annum*, L.) by hydrogen peroxide treatment under storage conditions. *Acta Biologica Szegediensis*, **52(1)**, 7-15.
- Brummel, D. A. and Harpster, M. H., 2001. Cell wall metabolism in fruit softening and quality and its manipulation in transgenic plants. *Plant Molecular Biology*, **47**, 311-339.
- Čamagajevac, I. Š., Maronić, D. Š., Pfeiffer, T. Ž., Bek, N. and Lončarić, Z., 2019. Nitric Oxide and Hydrogen Peroxide in Plant Response to Biotic Stress. In: Gupta D., Palma J., Corpas F. (eds) *Nitric Oxide and Hydrogen Peroxide Signalling in Higher Plants*. Springer Nature Switzerland, 221-234
- Chen, Y. H., Hung, Y. C., Chen, M. Y., Lin, M. S. and Lin, H. T., 2019. Enhanced storability of blueberries by acidic electrolyzed oxidizing water application may be mediated by regulating ROS metabolism. *Food Chemistry*, **270**, 229-235.
- FAO (2020) <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (February 2022)
- Felizini, E., Lichter, A., Smilanik, J.L. and Ippolito, A., 2016. Disinfecting agents for controlling fruit and vegetable diseases after harvest. *Postharvest Biology and Technology*, **122**, 53-69.
- Figueroa, C. R., Pimentel, P., Gaete-Eastman, C., Moya, M., Herrera, R. and Caligari, P. D. S., 2008. Softening rate of the Chilean strawberry (*Fragaria chiloensis*) fruit reflects the expression of polygalacturonase and pectate lyase genes. *Postharvest Biology and Technology*, **49**, 210-220.

- Figueroa, C. R., Rosli, H. G., Civello, P. M., Martínez, G. A., Herrera, R., and MoyaLeón, M. A., 2010. Changes in cell wall polysaccharides and cell wall degrading enzymes during ripening of *Fragaria chiloensis* and *Fragaria x ananassa* fruits. *Scientia Horticulturae*, **124**, 454–462.
- Foyer, C. H., 2018. Reactive oxygen species, oxidative signaling and the regulation of photosynthesis. *Environmental and Experimental Botany*, **154**, 134–142.
- Guo, D. L., Wang, Z. G., Li, Q., Gu, S. C., Zhang, G. H. and Yu, Y. H., 2019. Hydrogen peroxide treatment promotes early ripening of Kyoho grape. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **25(3)**, 357–362.
- Guo, D.L., Wang, Z.G., Pei, M.S., Guo, L. L. and Yu, Y. H., 2020. Transcriptome analysis reveals mechanism of early ripening in Kyoho grape with hydrogen peroxide treatment. *BMC Genomics*, **21**, 784.
- Hou, B.Z., Chen, X.H. and Shen, Y.Y., 2021. Interactions Between Strawberry ABA Receptor PYR/PYLs and Protein Phosphatase PP2Cs on Basis of Transcriptome and Yeast Two-Hybrid Analyses. *Journal of plant growth regulation*, **40**, 594–602.
- Jiménez-Bermúdez, S., Redondo-Nevado, J., Muñoz-Blanco, J., Caballero, J. L., López-Aranda, J. M. and Valpuesta, V., 2002. Manipulation of strawberry fruit softening by antisense expression of a pectate lyase gene. *Plant Physiology*, **128**, 751–759.
- Koh, T. H., Melton, L. D. and Newman, R. H., 1997. Solis-state CNMR characterization of cell walls of ripening strawberries. *Canadian Journal of Botany*, **75**, 1957–1964.
- Lacan, D. and Baccou, J.C., 1998. High levels of antioxidant enzymes correlate with delayed senescence in nonnetted muskmelon fruits. *Planta*, **204**, 377–382.
- Lin, Y. X., Lin, H. T., Chen, Y. H., Wang, H., Lin, M. S., Ritenour, M. A. and Lin, Y., 2020. The role of ROS-induced change of respiratory metabolism in pulp breakdown development of longan fruit during storage. *Food Chemistry*, **305**, 125439.
- Lin, Y., Lin, H., Wang, H., Lin, M., Chen, Y., Fan, Z., Hung, Y. C. and Lin, Y., 2020. Effects of hydrogen peroxide treatment on pulp breakdown, softening, and cell wall polysaccharide metabolism in fresh longan fruit. *Carbohydrate Polymers*, **242**, 116427.
- Lin, Y., Lin, Y., Lin, H., Lin, M., Li, H., Yuan, F., Chen, Y. and Xiao, J., 2018. Effects of paper containing 1-MCP postharvest treatment on the disassembly of cell wall polysaccharides and softening in Younai plum fruit during storage. *Food Chemistry*, **264**, 1–8.
- Liu, T., Ye, X., Li, M., Li, J., Qi, H. and Hu, X., 2020. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NO are involved in trehalose-regulated oxidative stress tolerance in cold-stressed tomato plants. *Environmental and Experimental Botany*, **171**, 103961.
- Livak, K. J., Schmittgen and T. D., 2001. Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the 2<sup>-Delta Delta C(T)</sup> Method. *Methods*, **25(4)**, 402–408.
- Lunn, D., Phan, T. D., Tucker, G. A. and Lycett, G. W., 2013. Cell wall composition of tomato fruit changes during development and inhibition of vesicle trafficking is associated with reduced pectin levels and reduced softening. *Plant Physiology and Biochemistry*, **66**, 91–97.
- Marinho, H.S., Real, C., Cyrne, L., Soares, H. and Antunes, F., 2014. Hydrogen peroxide sensing, signalling and regulation of transcription factors. *Redox Biology*, **2**, 535–562.
- Méndez-Yañez, A., González, M., Carrasco-Orellana, C., Herrera, R. and Moya-León, M. A., 2020. Isolation of a rhamnogalacturonan lyase expressed during ripening of the Chilean strawberry fruit and its biochemical characterization. *Plant Physiology and Biochemistry*, **146**, 411–419.
- Nangare, D.D., Singh, Y., Kumar, P. S. and Minhas, P. S., 2016. Growth, fruit yield and quality of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) as affected by deficit irrigation regulated on phenological basis. *Agricultural Water Management*, **171**, 73–79.
- Paniagua, C., Blanco-Portales, R., Barceló-Muñoz, M., García-Gago, J. A., Waldron, K. W., Quesada, M. A., Muñoz-Blanco, J. and Mercado, J. A., 2016. Antisense down-regulation of the strawberry  $\beta$ -galactosidase gene *Fa6Gal4* increases cell wall galactose levels and



- reduces fruit softening. *Journal of Experimental Botany*, **67(3)**, 619-631.
- Qin, G., Meng, X., Wang, Q. and Tian, S., 2009. Oxidative Damage of Mitochondrial Proteins Contributes to Fruit Senescence: A Redox Proteomics Analysis. *Journal of Proteome Research*, **8(5)**, 2449-2462.
- Quesada, M. A., Blanco-Portales, R., Posé, S., García-Cago, J. A., Jiménez-Bermúdez, S. and Muñoz-Serrano, A., 2009. Antisense down-regulation of the *FaPG1* gene reveals an unexpected central role for polygalacturonase in strawberry fruit softening. *Plant Physiology*, **150**, 1022-1032.
- Ren, Y., He J., Liu H., Liu G. and Ren, X., 2016. Nitric Oxide Alleviates Deterioration and Preserves Antioxidant Properties in 'Tainong' Mango Fruit During Ripening. *Horticulture, Environment, and Biotechnology*, **58(1)**, 27-37.
- Ribeiro, C. W., Korbes, A. P., Garighan, J. A., Jardim-Messeder, D., Carvalho, F. E. L., Sousa, R. H. V., Caverzan, A., Teixeira, F. K., Silveira, J. A. K. and Pinheiro, M. M., 2017. Rice peroxisomal ascorbate peroxidase knockdown affects ROS signalling and triggers early leaf senescence. *Plant Science*, **263**, 55-65.
- Santiago-Doménech, N., Jimenez-Bermudez, S., Matas, A. J., Rose, J. K. C., MuñozBlanco, J. and Mercado, J. A., 2008. Antisense inhibition of a pectate lyase gene supports a role for pectin depolymerization in strawberry fruit softening. *Journal of Experimental Botany*, **59**, 2769-2779.
- Song, Jun., Campbell, PL., Vinqvist-Tymchuk, M., Fillmore, S., Forney, C., Luo, H. and Zhang, Z., 2020. Proteomic Changes in Antioxidant System in Strawberry During Ripening. *Frontiers in Plant Science*, **11**, 594156.
- TUIK, 2018. [www.tuik.gov.tr](http://www.tuik.gov.tr). (February 2022)
- Wakabayashi, K., Chun, J. P. and Huber, D. J., 2000. Extensive solubilization and depolymerization of cell wall polysaccharides during avocado (*Persea americana*) ripening involves concerted action of polygalacturonase and pectinmethylesterase. *Physiologia Plantarum*, **108**, 345-352.
- Wang, D., Samsulrizal, N. H., Yan, C., Allcock, N. S., Craighon, J., Blanco-Ulate, B., Ortega-Salazar, I., Marcus, S. E., Bagheri, H. M., Fons, L. P., Fraser, P. D., Foster, T., Fray, R., Knox, J. P. and Seymour, G. B., 2019. Characterization of CRISPR Mutants Targeting Genes Modulating Pectin Degradation in Ripening Tomato. *Plant Physiology*, **179 (2)**, 544-55.
- Xue, C., Guan, S. C., Chen, J. Q., Wen, C. J., Cai, J. F. and Chen, X., 2020. Genome wide identification and functional characterization of strawberry pectin methylesterases related to fruit softening", *BMC Plant Biology*, **20**, 13.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 025601 (324-331)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 025601 (324-331)

DOI: 10.35414/akufemubid.1004772

Araştırma Makalesi / Research Article

# Hidronik Isıtma Sistemli Asfalt Üstyapılarda Gömülü Boruların Farklı Tabakalarda Yer Aldığı Durumlarda Aşınma Tabakasında Meydana Gelen Gerilmelerin İncelenmesi\*

\*Karayolu Üstyapılarında jeotermal Enerji ile Buzlanma Önleyici Sistemlerin Modellenmesi isimli tezden türetilmiştir.

Hüseyin AKBULUT<sup>1</sup>, Lale ATILGAN GEVREK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

<sup>2</sup> Yozgat Bozok Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Yozgat.

e-posta: hakbulut@aku.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4504-4384>

Sorumlu yazar e-posta: lale.gevrek@bozok.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2015-9679>

Geliş Tarihi: 07.10.2021

Kabul Tarihi: 22.03.2022

## Öz

Asfalt betonu yollarda yüzeyde kar birikmesi ve buz oluşumunun önlenmesi için üstyapı içerisinde gömülü bir hidronik ısıtma sisteminin kullanılması geleneksel kar ve buz mücadelesi uygulamalarına alternatif olarak önerilmektedir. Hidronik ısıtma sistemleri, kaplama tabakasında biriken kar ve buz eritmek için kaplama tabakası altına yerleştirilen bir boru şebekesinden ısıtılmış bir sıvıyı sirküle eder ve bu sayede yol yüzeyinin buzlanması önlenmektedir. Güvenilir ve ekonomik olarak uygulanabilir bir hidronik kar eritme sistemi için çeşitli parametrelerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada hidronik ısıtma sistemlerinin kullanıldığı esnek üstyapılarda trafik yükü sonucu meydana gelen gerilmeler ile hidronik ısıtma sistemi kullanılmayan esnek üstyapılarda trafik yükü sonucu meydana gelen gerilmelerin sonlu elemanlar yazılımı kullanılarak karşılaştırılması yapılmıştır. Beş farklı hava sıcaklığında ve üç farklı giriş suyu sıcaklığı kullanılarak değerlendirmeler yapılmıştır. Yapılan çalışmada gömülü boruların aşınma tabakası, binder tabakası, bitümlü temel tabakası ve alttemel tabakasında yer aldığı durumlarda, aşınma tabakasında meydana gelen gerilmeler incelenmiştir. Ek olarak sistem içinde kullanılan pe-x borularda trafik yükü sonucu meydana gelen gerilmeler de değerlendirilmiştir.

## Anahtar Kelimeler

Hidronik Isıtma Sistemleri; Buz Önleme; Gerilme Analizi; ANSYS

## Investigation of Stress Occurring in the Wearing Layer in Cases of Embedded Pipes in Different Layers in Asphalt Pavements with Hydronic Heating System

### Abstract

In order to prevent snow accumulation and ice formation on asphalt concrete roads, the use of a hydronic heating system embedded in the pavement is recommended as an alternative to traditional snow and ice fighting applications. Hydronic heating systems circulate a heated liquid through a pipe network placed under the pavement layer to melt the snow and ice accumulated in the pavement layer, thus preventing the road surface from icing. Various parameters need to be evaluated for a reliable and economically viable hydronic snowmelt system. In this study, the stresses that occur as a result of traffic load in flexible pavements where hydronic heating systems are used and the stresses that occur as a result of traffic load in flexible pavements without hydronic heating system are compared using finite element software. Evaluations were made using five different air temperatures and three different inlet water temperatures. In the study, the stresses occurring in the surface course were investigated when buried pipes are located in the surface course, binder course, asphalt base course and gravel base layer. In addition, the stresses that occur as a result of traffic load in pe-x pipes used in the system were also evaluated.

### Keywords

Hydronic Heating System; Anti-icing; Stress Analysis; ANSYS

## 1. Giriş

Karasal iklimin hüküm sürdüğü bölgelerdeki yollarda, köprülerde ve hava alanlarında kış aylarında meydana gelen buzlanmayı önlemek ve trafik güvenliğini sağlamak çözülmesi gereken sorunların başında gelmektedir (Wang vd. 2008, Sun vd. 2018, Chen vd. 2011). Özellikle köprü, rampa ve tünel gibi kritik yol kesimlerinde meydana gelen bu sorunlar zamanında çözülemediği takdirde maddi ve manevi kayıplara neden olmaktadır (Akbulut vd. 2018, Hossain 2014). Meydana gelen bu kayıplar birçok ülkede sosyal ve ekonomik bir yük haline gelmiştir (Akbulut ve Woodside 2019). Kar ve buzla mücadelede halen geleneksel yöntemler kullanılmakta ve bu yöntemlerin beraberinde getirmiş olduğu birçok problem bulunmaktadır.

Geleneksel yöntemler olarak karayollarında kış aylarında kar ve buz mücadelesinde küreme, tuzlama ve kimyasal madde uygulanması yapılmaktadır. Bu yöntemlerde araç ve personel gereksinimine ihtiyaç duyulmakta ve bununla beraber malzeme, yakıt, işçi ve zaman kayıpları meydana gelmektedir. Küreme sonrasında meydana gelen yol yüzey bozulmaları, tuzlamanın araç, köprü donatıları ve işaret bilgi sistemlerinde yaratmış olduğu paslanmalar maddi açıdan külfet oluşturmaktadır (Houssain 2014, Fay vd. 2008) Karayolu kış bakım işlemleri için kimyasalların ve aşındırıcıların kullanımı oldukça yüksek bir hizmet seviyesi sağlamak için temel bir stratejidir; ancak bu tür malzemelerin performanslarının motorlu taşıtlar, ulaşım altyapısı ve doğal çevre üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri oldukça fazladır.

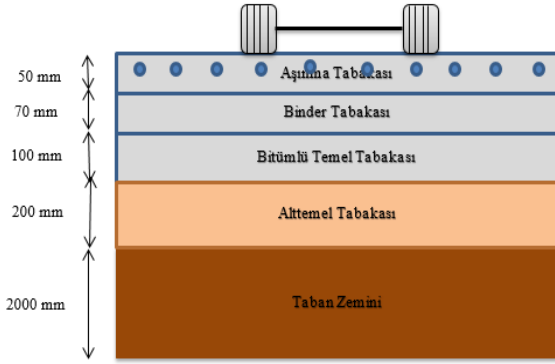
Hidronik ısıtma sistemleri geleneksel yöntemlere alternatif olan çevreci, sürdürülebilir ve verimli bir buz önleme yöntemidir. Sürdürülebilir hidronik ısıtma sistemlerinin tasarımını optimize etmeye çalışırken kar eritme verimliliğinin yanı sıra yol kaplamasının mekanik performansının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bu tür sistemlere ait kar eritme performansı araştırmaları bulunmakla birlikte mekanik etkilerin araştırılması konusunda çalışmalar yetersiz kalmaktadır (Zhu vd. 2021). Mirzanamadi ve arkadaşları (2018), kar eritme verimliliğini simüle etmek için hidronik ısıtma

kaplamasının 2 boyutlu bir sayısal modelini geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada çeşitli parametrelerin sistem verimliliği üzerine etkilerini araştırmışlardır. Xu ve Tan (2015), düşük sıcaklıkta ısıtma sıvıları kullanan kaplama karı eritme sistemleri için ısı ve kütle bağlantılı bir model geliştirmişlerdir. Bu modeli, HVACSIM Plus programı kullanılarak hidronik olarak ısıtılan kaplamanın performansını simüle etmek için kullanmışlardır. Wang ve arkadaşları (2008), küçük ölçekli bir kar ve buz eritme sistemi oluşturarak, sistemin kar eritme performansı ile ilgili deneyler gerçekleştirmişlerdir. 40 °C'lik ısı kaynağının kar eritme performansı için yeterli olduğunu ortaya koymuşlardır. Yapılan araştırmaların hidronik ısıtma sistemlerinin buz önleme performansına etkilerini araştırmakta fakat bununla birlikte hidronik asfalt kaplamaların özellikle yük altındaki mekanik tepkileri ve uzun dönemli performans araştırmaları sınırlı kalmaktadır. Yapılan bu çalışma ile hidronik ısıtmaya sahip asfalt kaplamalı bir yolun, boruların aşınma tabakasında yer aldığı durumda yük altında tabakalarda meydana getirdiği gerilmeler incelenmiştir. Sonuç olarak; aşınma tabakasında yüksek sıcaklık farkına bağlı olarak meydana gelen çekme gerilmesi değerlerinin hidronik ısıtma sisteminin kullanılmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür. Düşen hava sıcaklığına bağlı olarak çekme gerilmesi değerlerindeki artış, sistemin 0 °C'de çalıştırılmasının yüksek sıcaklık farkını sınırlayacak ve asfaltın hizmet ömrü bakımından faydalı olacağı belirlenmiştir. Buna ek olarak, pe-x boruların hidronik ısıtma sistemleri için yük altında ve yüksek sıcaklık değerlerinde kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada ANSYS sonlu elemanlar programı kullanılarak beş tabakalı bir üstyapı modellenmiş ve zamana bağlı yüklemeler uygulanarak statik analiz yapılmıştır. Hidronik ısıtma sistemine sahip bir üstyapının trafik yükü altında tabakalarda meydana getirdiği gerilmeler, pe-x boruda meydana gelen gerilmeler ve tekerlek temas yüzeylerinde meydana gelen çökme değerleri incelenmiştir. Analizde

aşınma tabakası, binder tabakası, bitümlü temel tabakası, alttemel tabakası ve taban zemini olmak üzere beş katmanlı bir üstyapı modellenmiştir. Şekil 1’de üstyapıya ait model gösterilmiştir. Aşınma tabakası 50 mm, binder tabakası 70 mm, bitümlü temel tabakası 100 mm, alt temel tabakası 200 mm ve taban zemini 2000 mm olarak teşkil edilmiştir.



Şekil 1. Üstyapı Modeli

Yapısal analiz için boruların aşınma, binder, bitümlü temel ve alttemel tabakalarının ortasında yer aldığı sistemlerde, üç farklı giriş suyu sıcaklığı ve beş farklı hava sıcaklığı kullanılarak analizler yapılmıştır. Analize ait değişkenler Çizelge 1’de gösterilmiştir. Aşınma, binder ve bitümlü temel tabakaları viskoelastik malzeme olarak, alttemel tabakası ve taban zemini ise elastik malzeme olarak tanımlanmıştır. Malzemelere ait fiziksel özellikler Çizelge 2’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 1. Yapısal Analizde Kullanılan Parametreler

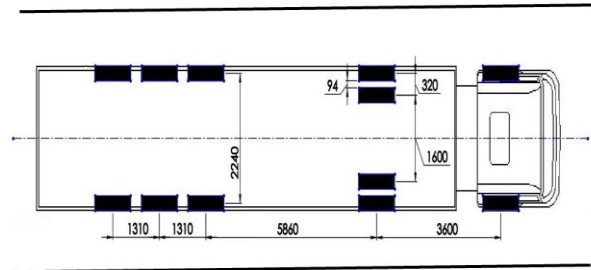
Boru Derinliği (mm)	Boru Aralığı (mm)	Giriş Suyu Sıcaklığı °C	Hava Sıcaklığı °C
Aşınma Tabakasının Ortası (25 mm)	150	50,40,30	0,-2,5,-5,-7,5,-10
Binder Tabakasının Ortası (85 mm)	150	50,40,30	0,-2,5,-5,-7,5,-10
Bitümlü Temel Tabakasının Ortası (170 mm)	150	50,40,30	0,-2,5,-5,-7,5,-10
Alttemel Tabakasının Ortası (320 mm)	150	50,40,30	0,-2,5,-5,-7,5,-10

Sonlu elemanlar ağının en alt kısmındaki düğüm noktalarında hem düşey hem de yatay yönde harekete izin verilmemektedir. Sonlu eleman ağının yanal sınırlarında ise düşey yönde harekete izin verilirken yanal harekete izin verilmemektedir. Sonlu eleman ağı oluşturulurken kare elemanlar kullanılmış olup bu kare elemanlar 4 düğüm noktalı ve 6 serbestlik dereceli olarak seçilmiştir.

Çizelge 2. Tabakalara ait katman kalınlıkları ve fiziksel özellikler

Katman	Kalınlık (mm)	Poisson Oranı	Elastisite Modülü (Mpa)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
Aşınma Tabakası	50	0,35	11150	2448
Binder Tabakası	70	0,35	10435	2427
Bitümlü Temel Tabakası	100	0,35	6893	2427
Alt temel Tabakası	200	0,49	157,8	1080
Taban Zemini	2000	0,49	98,9	1750
Pe-x Boru (Çap)	16mm	0,40	850	925

Kaplama yüzeyine etki eden tekerlek yükü 226 mm genişliğinde etki etmektedir. İkinci dingilde çiftteker diğerlerinde ise tek teker şeklinde yük uygulaması yapılmıştır (Liu vd. 2017). Analizde yükleme yapılırken kullanılan araç Şekil 2’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2. Analizde Yükleme Yapılırken Kullanılan Teker Konfigürasyonu

Analizde kullanılan araç için, teker yüklemelerine ait zamansal hesaplamalar yapılırken Türkiye’de araçların uyması gereken yasal hız sınırları dikkate alınarak araç hızı 85 km/h olarak seçilmiş ve hesaplamalar bu hıza göre yapılmıştır. Çizelge 3’de teker yükleme miktarları ve zamanları gösterilmiştir. Yapılan yüklemeler beş ayrı zaman diliminde etki ettirilmiştir. Teker ara mesafelerine uygun olarak boş geçen zamanlar hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.** Zamana Bağlı Yükleme Miktarları ve Süreleri

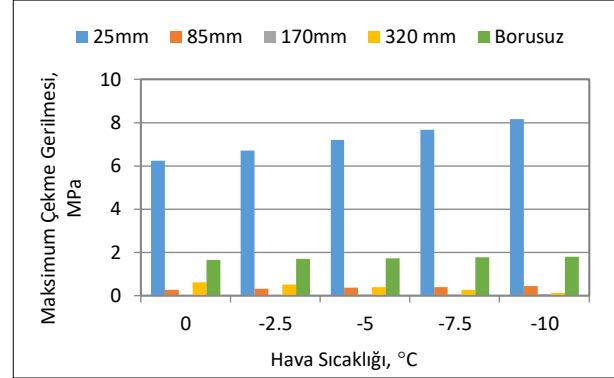
Zaman (s)	Tek teker (MPa)	Çift Teker (MPa)	Tek Teker (Mpa)	Tek Teker (Mpa)	Tek Teker (Mpa)
0,000-0,007	1. dingil	2. dingil	3. dingil	4. dingil	5. dingil
0,162-0,169		0,372 x 2			
0,426-0,433			0,506		
0,485-0,492				0,504	
0,544-0,551					0,511

Hidronik ısıtma sistemini kullanan bir asfalt kaplamada üç farklı giriş suyu sıcaklığında ve beş farklı hava sıcaklığında yapısal analizler gerçekleştirilmiştir. Yapısal analiz sonucu aşınma tabakasında ve pe-x borularda meydana gelen çekme gerilmeleri ile tekerlek yüzeylerinin temas ettiği alanlarda meydana gelen çökme değerleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

### 3 Bulgular

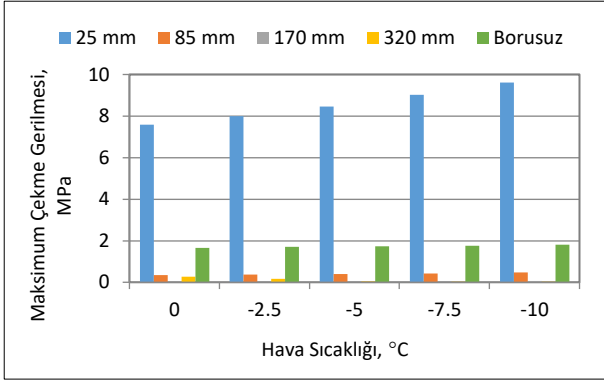
Asfalt kaplamaya uygulanan yapısal analizler sonucunda, hidronik ısıtma sistemine sahip bir üstyapının; gömülü boruların aşınma tabakası, binder tabakası, bitümlü temel tabakası ve alttemel tabakasında yer aldığı durumlarda trafik yükü sonucunda, aşınma tabakasında meydana getirdiği çekme gerilmeleri ile ilgili değerlendirmeler yapılmıştır. Analizde öncelikle oluşturulan modele termal analizler yapılmış sonrasında yapısal analizlere tabi tutulmuştur. Gömülü boruların farklı katmanlarda yer aldığı durumlarda, beş farklı hava sıcaklığı ve üç farklı giriş suyu sıcaklığında aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmeleri incelenmiştir. Şekil 3’de boruların farklı tabakalarda yer aldığı sistemlerde 30 °C giriş suyu ile çalışan hidronik ısıtma sistemine sahip bir üstyapının beş farklı hava sıcaklığında, yükleme durumunda, aşınma tabakasında meydana getirdiği çekme gerilmeleri gösterilmiştir. Şekil 3’e göre ısıtmasız üstyapının aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmesi değerleri, gömülü boruların binder tabakası, bitümlü temel tabakası ve alttemel tabakasında olduğu durumlara göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir.

Asfalt kaplamalı yollarda soğuk hava sıcaklıkları nedeniyle kaplama içerisinde oluşan çekme gerilmeleri, düşük sıcaklık çatlaklarının oluşmasına sebep olmaktadır (Hunter vd. 2015, Tunç 2004, Zeng 1995). İlgili çalışmalar, hidronik ısıtma sistemine sahip kaplamaların yükün neden olduğu ana



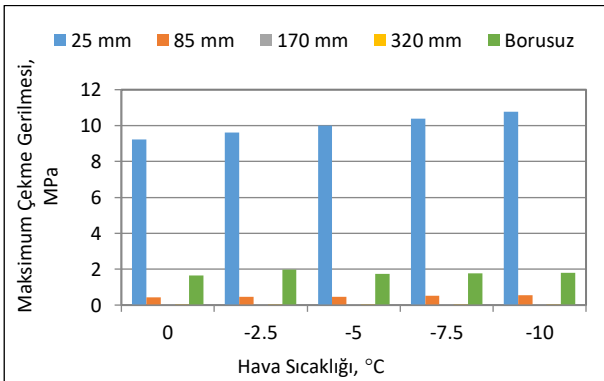
**Şekil 3.** 30 °C Giriş suyunda boruların farklı derinliklerde yer aldığı sistemlerde aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmeleri

gerilmeyi azaltabildiğini ve kaplamanın taşıma kapasitesini iyileştirdiğini bulmuştur (Ye 2018, Tan 2018). Dolayısıyla yol üstyapısında hidronik ısıtma sisteminin kullanılması ile ısınan üstyapıda, aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmelerinin azalması sonucu meydana gelecek düşük sıcaklık çatlaklarının önlenebileceği ve bu sayede hizmet ömrüne olumlu yönde katkı sağlanabileceği belirlenmiştir. Şekil 4’de gömülü boruların farklı tabakalarda yer aldığı sistemlerde 40 °C giriş suyu ile çalışan hidronik ısıtma sistemine sahip bir üstyapının beş farklı hava sıcaklığında, aynı yükleme koşullarında, aşınma tabakasında meydana getirdiği çekme gerilmeleri verilmiştir. Zhu ve arkadaşlarının (2021), yaptıkları çalışmada hava sıcaklığının düşmesiyle asfalt betonundaki çekme gerilmelerinde artış olduğunu ve düşük sıcaklıktaki bir ortamda sıcaklık farkının büyük olması ve bunun da yüksek gerilmeler meydana getirerek, yapısal hasarlara yol açabileceğini söylemişlerdir. Yapısal analiz sonucu hava sıcaklığının düşmesiyle çekme gerilmelerinde artış olduğu belirlenmiş ve bu sebeple sistemin hava sıcaklığının 0°C’nin altına düşmeden çalıştırılmasının asfaltın hizmet ömrü açısından faydalı olabileceği düşünülmektedir.



**Şekil 4.** 40 °C Giriş suyunda boruların farklı derinliklerde yer aldığı sistemlerde aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmeleri

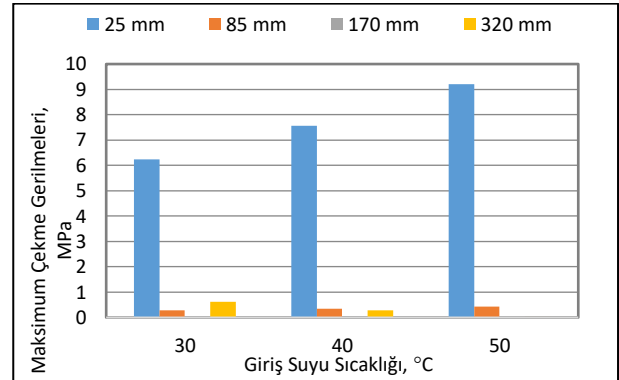
Şekil 5’de gömülü boruların farklı tabakalarda yer aldığı sistemlerde 50 °C giriş suyu ile çalışan hidronik ısıtma sistemine sahip bir üstyapının beş farklı hava sıcaklığında yükleme durumunda aşınma tabakasında meydana getirdiği çekme gerilmeleri verilmiştir. Şekil 5’de verilen grafiğe göre gömülü boruların bitümlü temel tabakasında ve alttemel tabakasında bulunduğu durumlarda, aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmelerinin sifıra yakın olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklık nedeniyle oluşan gerilmeler, bitümlü karışımın çekme dayanımına ulaştığında, kaplama yüzeyinde düşük sıcaklık çatlakları ortaya çıkmaktadır (Taşdemir 2003). Dolayısıyla hidronik ısıtma sisteminin kullanılması ile çekme gerilmesi değerlerinin sifıra yaklaşması sonucu çatlak oluşumun önlenebileceği tespit edilmiştir.



**Şekil 5.** 50 °C Giriş suyunda boruların farklı derinliklerde yer aldığı sistemlerde aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmeleri

Şekil 3, 4, 5’de görüldüğü üzere farklı hava sıcaklıklarında yapılan analizler neticesinde hava sıcaklıkları azalırken çekme gerilmelerinin arttığı,

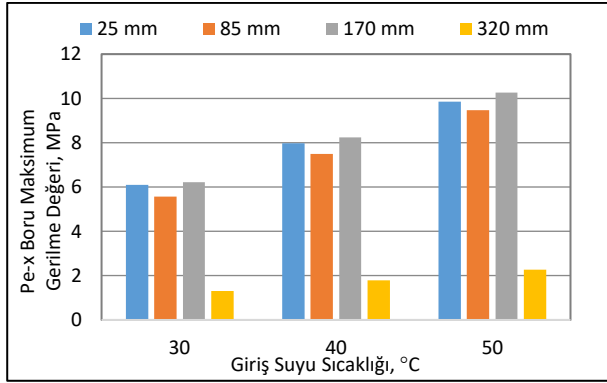
gömülü boruların aşınma tabakasında olduğu durumda aşınma tabakasındaki çekme gerilmelerinin, gömülü boruların diğer tabakalarda yer aldığı duruma göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte gömülü boruların binder tabakası, bitümlü temel tabakası ve alttemel tabakasında olması durumunda gerilmelerin 10 MPa’dan 0,02 MPa’a kadar düştüğü, Cheng vd. (2018) Tan vd. (2012), Falchetto vd. (2018)’nin yaptığı çalışmalarda da bu çekme gerilmesi değerlerinin önemsiz sayılabilecek derecede düşük olduğu ve bu sonuca göre hidronik ısıtma sisteminin asfalt kaplamalarda kullanımının uygun olabileceği değerlendirilmiştir. Şekil 6’da farklı giriş suyu sıcaklıklarının, 0 °C hava sıcaklığında yükleme durumunda aşınma tabakasında meydana getirdiği çekme gerilmelerinin değişimleri gösterilmiştir. Şekil 6’da verilen grafiğe göre, boruların aşınma tabakasında ve binder tabakasında olduğu durumda; giriş suyu sıcaklığının artması ile birlikte aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmelerinin arttığı görülmektedir. Giriş suyu sıcaklığının artması ile birlikte asfalt yüzey sıcaklığı ile hava sıcaklığı arasında meydana gelen sıcaklık farkından ötürü çekme gerilmesi değerlerinin arttığı düşünülmektedir.



**Şekil 6.** 0 °C hava sıcaklığında boruların farklı tabakalarda yer aldığı sistemde aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmeleri

Şekil 7’de yükleme durumunda hidronik ısıtma sistemine sahip üstyapıda yer alan pe-x borularda meydana gelen gerilme değerleri verilmiştir. Giriş suyu sıcaklığının artması ile pe-x boruda meydana gelen gerilmelerin arttığı görülmektedir. Pe-x boruda meydana gelen en düşük gerilme değerleri boruların alttemel tabakasında yer aldığı durumda

gözlemlenmektedir. Pe-x boruda meydana gelen en yüksek gerilme değeri ise, gömülü boruların aşınma ve bitümlü temel tabakalarında olduğu sistemlerde görülmektedir. Katalog verilerine göre pe-x borunun akma noktasındaki gerilme dayanımı 22 MPa'dır (İnt. Kyn. 1). Dolayısıyla meydana gelen gerilme değerlerinin sınır değerlerden düşük olduğu ve hidronik ısıtma sistemi için pe-x boruların kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur. Şekil 8'de 0 °C hava sıcaklığında gömülü boruların farklı tabakalarda yer aldığı sistemlerde farklı giriş suyu

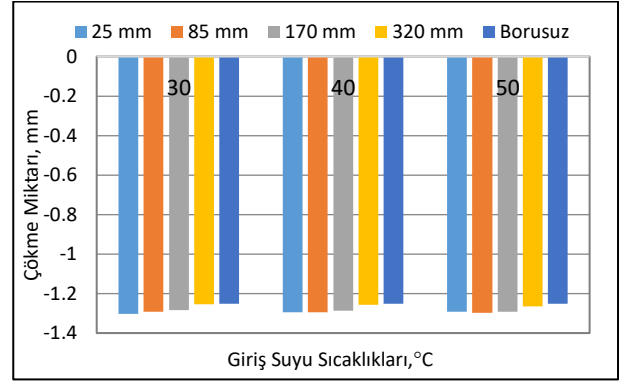


**Şekil 7.** Boruların farklı tabakalarda yer aldığı sistemlerde 0 °C hava sıcaklığında farklı giriş suyunun sahip hidronik ısıtma sistemli üstyapının yüklenme durumunda pe-x boruda meydana getirdiği gerilmeler

sıcaklıklarında meydana gelen tekerlek izinde deformasyon miktarları gösterilmektedir. Hidronik ısıtma sistemine sahip olmayan üstyapıya yapılan yüklenme sonrasında çıkan çökme miktarı değerleri en düşük değerler olmakla beraber, gömülü boruların farklı tabakalarda yer aldığı sistemlerde meydana gelen çökmelerin hidronik ısıtma sistemine sahip olmayan durumda meydana gelen çökme değerlerine yakın değerler olduğu görülmektedir. Genel olarak ortaya çıkan çökme miktarlarının birbirinden çok farklı olmaması sebebiyle hidronik ısıtma sisteminin kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur.

Soğuk hava koşullarında asfalt kaplamanın büzülmesi ve bağlayıcı malzeme olan bitümün rijit bir hale dönerek ağır trafik yükleri sonucunda gevrek bir davranış sergilemesiyle düşük sıcaklık çatlakları meydana gelmektedir (Tunç 2004, Taşdemir ve Ağar 2005, Bağdatlı ve Yıldırım 2017).

Yapılan termal ve yapısal analizler sonucunda genel olarak; boruların binder tabakası, bitümlü temel tabakası ve alt temel tabakasında yer aldığı durumlarda hidronik ısıtma sistemi kullanan esnek üstyapıların aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmesi değerlerinin, ısıtmasız asfalt kaplamanın aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmesi değerlerinden düşük olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 8.** 0°C hava sıcaklığında boruların farklı tabakalarda yer aldığı sistemlerde farklı giriş sularında meydana gelen tekerlek izinde deformasyon miktarları

Bunun sonucu olarak hidronik ısıtma sistemi kullanılan asfalt kaplamalı yollarda çatlak oluşumunun azaltılabileceği belirlenmiştir. Özcanan ve Akpınar 2014'e göre esnek üstyapı tabakalarında meydana gelen çekme gerilmeleri yorulma çatlaklarına neden olmaktadır. Giriş suyu sıcaklığının artması ile boruların bitümlü temel tabakası ve alttemel tabakasında yer aldığı durumlarda aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmesi değerlerinde azalma olduğu görülmüştür ve çekme gerilmesi değerlerinin azalması ile yorulma çatlakları oluşumunun azaltılabileceği belirlenmiştir. Yapısal analiz sonuçlarına göre gömülü boruların aşınma tabakasında olduğu hidronik ısıtma sistemli üstyapılarda yüksek çekme gerilmesi değerleri olduğu saptanmıştır. Gömülü boru derinliğinin düşürülmesi sonucu kaplama yüzey sıcaklığının artması ile büzülme çatlaklarının oluşabileceği ve bu nedenle kaplamanın yapısal dayanıklılığını düşürebileceğini ortaya koymuşlardır (Feng ve Yin 2019, Zhu vd. 2021). Ayrıca yapılan çalışmalarda asfalt kaplamalar için yorulma ömrünün uzatılması için tabaka kalınlığının artırılması ile meydana gelecek çekme gerilmeleri azaltılabilmektedir (Diallo

ve Akpınar, 2020). Dolayısıyla boruların aşınma tabakasında yer aldığı durumlarda aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmesi değerlerinin tabaka kalınlığının artırılması ile azaltılabileceği düşünülmektedir.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada boruların aşınma tabakası, binder tabakası, bitümlü temel tabakası ve alttemel tabakasında yer aldığı hidronik ısıtma sistemli asfalt kaplama ile ısıtmasız asfalt kaplamanın trafik yükü altında aşınma tabakasında meydana getirdiği çekme gerilmeleri, pe-x boruda meydana gelen gerilmeler ve tekerlek izinde deformasyon miktarları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- Asfalt kaplamalı yollarda hidronik ısıtma sisteminin kullanılması ile ısınan üstyapıda, aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmelerinin azalması sonucu meydana gelecek düşük sıcaklık çatlaklarının önlenebileceği ve bu sayede hizmet ömrüne olumlu yönde katkı sağlanabileceği düşünülmektedir.
- Yapılan analiz sonucu hava sıcaklığının düşmesiyle çekme gerilmelerinde artış olduğu belirlenmiş ve bu sebeple sistemin hava sıcaklığının 0°C'nin altına düşmeden çalıştırılmasının asfaltın hizmet ömrü açısından faydalı olabileceği belirlenmiştir.
- Düşük hava sıcaklıkları nedeniyle, yüksek sıcaklık aralığına bağlı olarak oluşan çekme gerilmelerinin hidronik ısıtma sisteminin kullanılması ile birlikte azalacağı, bunun sonucu olarak çatlak oluşumun önlenebileceği tespit edilmiştir.
- Gömülü boruların aşınma tabakasında olduğu durumda aşınma tabakasındaki çekme gerilmelerinin, gömülü boruların diğer tabakalarda yer aldığı duruma göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte gömülü boruların binder tabakası, bitümlü temel tabakası ve alttemel tabakasında olması durumunda meydana gelen çekme gerilmesi değerlerinin Cheng vd. (2018), Tan vd. (2012), Falchetto vd. (2018)'nin çalışmalarında belirttiği çekme gerilmesi değerlerinden düşük olduğu saptanmış ve bu sonuca göre hidronik

ısıtma sisteminin asfalt kaplamalarda kullanımının uygun olabileceği tespit edilmiştir.

- Hidronik ısıtma sistemi kullanılan asfalt kaplamalı yollarda pe-x borularda meydana gelen gerilme değerlerinin sınır değerlerden düşük olduğu ve hidronik ısıtma sistemi için pe-x boruların kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur.
- Analiz sonuçlarına göre yük sonrasında meydana gelen çökme miktarlarının hidronik ısıtma sistemlerini kullanmak için önemsiz olduğu sonucuna varılmıştır.
- Boruların aşınma tabakasında yer aldığı durumlarda aşınma tabakasında meydana gelen çekme gerilmesi değerlerinin tabaka kalınlığının artırılması ile azaltılabileceği düşünülmektedir.

#### 5. Kaynaklar

- Akbulut, H. ve Woodside, A. R., 2019. Traffic Safety and Unprotected Road Users in Low and Middle Income Countries. *Jiciviltech*, **1**, 1-9.
- Akbulut, H., Gürer, C., Yıldız, A., Gevrek, L., 2018. Karayollarında Buzlanma Önleyici Sistem Olarak Jeotermal Enerjinin Kullanımı. Yayın Yeri: IV. Jeotermal Kaynaklar ve Doğal Mineralli Sular Sempozyumu ve Sergisi, Afyonkarahisar.
- Bağdatlı, M. E. C. ve Yıldırım, M. Ş., 2017. Karayolu Üstyapılarındaki Bozulmaların Bakım Maliyetlerine Etkisi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **6**, 102-111.
- Chen, M., Wu, S., Wang, H., Zhang, J., 2011. Study of Ice and Snow Melting Process on Conductive Asphalt Solar Collector. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 3241-3250.
- Cheng, Y., Yu, D., Gong, Y., Zhu, C., Tao, J., Wang, W., 2018. Laboratory Evaluation on Performance of Eco-Friendly Basalt Fiber and Diatomite Compound Modified Asphalt Mixture. *Materials*, **11**, 2400.
- Diallo, A. O., Akpınar, M. V., 2020. Mechanistic Responses Of Asphalt Concrete Overlay Over Jointed Plain Concrete Pavement Using Finite Element Method. *The Baltic Journal Of Road And Bridge Engineering*, **15**, 80-93
- Falchetto, A. C., Moon, K. H., Wang, D., Riccardi, C., Wistuba, M. P., 2018. Comparison of Low-Temperature Fracture and Strength Properties of Asphalt Mixture Obtained from IDT and SCB Under Different Testing Configurations. *Road Materials and Pavement Design*, **19**, 591-604.



- Fay, L., Volkening, K., Gallaway, C., Shi, X., 2008. Performance and Impacts of Current Deicing and Antiicing Products: User Perspective versus Experimental Data. Presented at 87th Annual Meeting of the Transportation Research Board, Washington D C., 08-1382.
- Feng, J., Yin, G., 2019. Thermal Analyses and Responses of Bridge Deck Hydronic Snow Melting System. *Advances in Civil Engineering*, Article ID 8172494, 14.
- Houssain, S. M. K., 2014. Optimum De-Icing and Anti-Icing for Snow and Ice Control of Parking Lots and Sidewalks. The degree of Doctor of Philosophy in Civil Engineering. The University of Waterloo, 186. Canada.
- Hunter, R. N., Self, A., Read, J., 2015. The Shell Bitumen Handbook (Sixth Edition). ICE Publishing, 514.
- Liu, P., Wang, D., Oeser, M., 2017. Application of Semi-Analytical Finite Element Method to Analyze Asphalt Pavement Response Under Heavy Traffic Loads. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, **4**, 206-214.
- Mirzanimadi, R., Hagentoft, C. E., Johansson, P., Johansson, J., 2018. Anti-icing of Road Surfaces Using Hydronic Heating Pavement With Low Temperature. *Cold Regions Science and Technology*, **145**, 106-118.
- Özcanan, S. ve Akpınar, M.V., 2014. Esnek Üstyapılarda Kritik Tekerlek ve Aks Konfigurasyonların Mekanistik Analizlere Göre Tespit Edilmesi. *İMO Teknik Dergi*, **25**, 6625-6654.
- Sun, Y., Wu, S., Liu, Q., Hu, J., Yuan, Y., Ye, Q., 2018. Snow and Ice Melting Properties of Self-Healing Asphalt Mixtures with Induction Heating and Microwave Heating. *Applied Thermal Engineering*, **129**, 871-883.
- Tan, Y. Q., Kang, F. Y., Liang, L. Y., Chi, Z., 2018. Responses of Snow-Melting Airfield Rigid Pavement Under Aircraft Loads and Temperature Loads and Their Coupling Effects. *Transportation Geotechnics*, **14**, 107-116.
- Tan, Y., Zhang, L., Xu, H., 2012. Evaluation of Low-Temperature Performance of Asphalt Paving Mixtures. *Cold Regions Science and Technology*, **70**, 107-112.
- Taşdemir, Y. ve Ağar, E., 2005. Bitümlü Kaplamalarda Düşük Sıcaklık Çatlaklarının İncelenmesi. *İtü dergisi/d mühendislik*, **4**, 59-70.
- Taşdemir, Y., 2003. Bitümlü Kaplamaların Termal Davranışının Performans Testleri İle İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 237.
- Tunç, A., 2004. Kaplama Mühendisliği ve Uygulamaları. Asil Yayınevi, 1.Baskı, Ankara.
- Wang, H., Zhao, J., Chen, Z., 2008. Experimental Investigation of Ice and Snow Melting Process on Pavement Utilizing Geothermal Tail Water. *Energy Conversion and Management*, **49**, 1538-1546.
- Xu, H., Tan, Y., 2015. Modeling and Operation Strategy of Pavement Snow Melting Systems Utilizing Low-Temperature Heating Fluids. *Energy*, **80**, 666-676.
- Ye, Q., Su, X., Chen, F., Shang, P., Jiao, H., 2018. Analysis of the Mechanical Properties of the Snow Self-Melting Pavement. AIP Conference Proceedings, 1995, 1, 020002.
- Zhu, X., Zhang, Q., Chen, L., Du, Z., 2021. Mechanical Response of Hydronic Asphalt Pavement Under Temperature-Vehicle Coupled Load: A Finite Element Simulation and Accelerated Pavement Testing Study. *Construction and Building Materials*, **272**, 121884.
- Zeng, H., 1995. On The Low Temperature Cracking of Asphalt Pavements. TRITA-IP FR 95-07. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 167.

#### İnternet Kaynakları

1. <https://www.firat.com/cmsfiles/certificates/9896/pe-x-metal-brosuru.pdf>, (14.01.2021)

## Vibration Levels Exposed at Speed Bump and Speed Hump Transitions

Ufuk KIRBAŞ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ondokuz Mayıs University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, Samsun, Turkey.

Corresponding author e-mail: ufuk.kirbas@omu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2389-425X>

Received Date: 03.12.2021

Accepted Date: 12.04.2022

### Abstract

The method used to eliminate the adverse effects of excessive vehicle speed in traffic operation is speed management. In the study, speed control undulations (SCUs), as one of the crucial tools of speed management in urban areas, have been evaluated in terms of their discomfort to the drivers and passengers in the passes over. In the evaluations, two narrow-type SCU (Bump) and two wide-type SCU (Hump) with 5 cm and 10 cm height were investigated. Whole-body vibration (WBV) values of the drivers were recorded by passing over the SCUs with passenger car type vehicles at the speeds of 20, 30, 40 and 50 km/h, and the discomfort levels were evaluated according to ISO 2631-1 standard. Vibration data were evaluated using the  $a_w$  parameter, which is considered to reflect the average effect of the vibration exposed, and the MTVV parameter, which is considered to be able to display instantaneous shock values with higher accuracy. The results were interpreted with the help of graphics, taking into account the comfort thresholds recommended by the standard. Contribution to the literature has been made on this subject, where there is only a limited number of studies.

### Keywords

Speed bump;  
Speed hump;  
Traffic calming;  
Whole-body vibration

## Dar Hız Kesici Tümsek ve Geniş Hız Kesici Tümsek Geçişlerinde Maruz Kalınan Titreşim Seviyeleri

### Öz

Trafik işletiminde aşırı hızın yarattığı olumsuz etkileri ortadan kaldırmaya yönelik kullanılan yöntemlerin tümü hız yönetimi olarak isimlendirilmektedir. Çalışmada, hız yönetiminin önemli araçlarından olan hız kesici tümsekler (HKT), üzerlerinden geçişlerde sürücü ve yolculara sağladığı konforsuzluk açısından değerlendirilmiştir. Değerlendirmelerde, 5 cm ve 10 cm yüksekliklerdeki iki adet dar tip HKT ve iki adet geniş tip HKT incelenmiştir. 20, 30, 40 ve 50 km/sa sürüş hızlarında yolcu otomobili türü taşıtlar ile HKT'ler üzerinden geçilerek sürücülerin maruz kaldığı Tüm Vücut Titreşimi (TVT) değerleri okunmuş ve ISO 2631-1 standardına göre konforsuzluk seviyeleri değerlendirilmiştir. Titreşim verileri, maruz kalınan titreşimin ortalama etkisini yansıttığı kabul edilen  $a_w$  parametresi ile anlık şok değerlerini daha yüksek hassasiyetle gösterebildiği kabul edilen MTVV parametresi kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, standardın önerdiği konfor eşiklerini dikkate alarak grafikler yardımıyla yorumlanmıştır. Yalnızca sınırlı sayıda araştırmanın bulunduğu bu konuda literatüre katkı sağlanmıştır.

### Anahtar kelimeler

Dar hız kesici tümsek;  
Geniş hız kesici tümsek;  
Trafik Sakinleştirme;  
Tüm vücut titreşimi

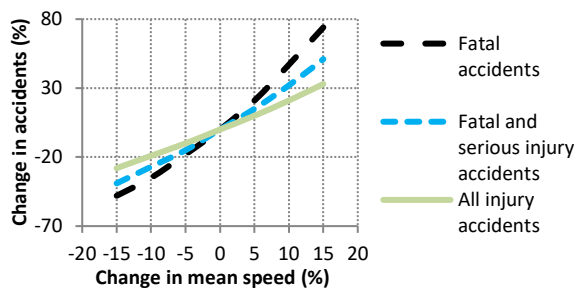
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Introduction

Nowadays, increasing vehicle speed as a result of the developments in technology is one of the most critical factors determining the severity of all accidents. More than 1.2 million people die each year from traffic accidents. In addition, injuries caused by traffic accidents are a leading cause of death worldwide (WHO 2015). Almost half of all deaths caused by traffic accidents happen among vulnerable road users, pedestrians, motorcycle

drivers and bikers (WHO 2015). While the death rate of pedestrians in traffic accidents occurring worldwide is around 22%, it reaches up to 36% on urban roads (WHO 2015, Antić *et al.* 2013). However, according to WHO, in these accidents to which pedestrians were involved, death at 50 km/h speed is 80%, whereas the risk of death at 30 km/h speed decreases by up to 10%. Besides, the studies show that a 5% reduction in average speed provides a decrease of approximately 10% of all injury

accidents and 20% of all fatal accidents (OECD 2006). Change of accidents according to mean speed change illustrated in Figure 1. Research shows that at least half of the drivers use their vehicles above the speed limit from time to time. In addition, researches have shown that drivers exceed the speed limit less than 20 km/h and rarely more than 20 km/h (OECD 2006). The further reduction of the relatively low speed of traffic operation in urban road networks is crucial in eliminating accidents in the frequently encountered form of 'pedestrian collision'.



**Figure 1.** Change of accidents according to mean speed change (OECD 2006)

Traffic engineers have developed various methods to reduce the undesirable consequences of speed for vulnerable road users, especially on urban roads. Traffic control with electronic detectors, speed restrictions, warning and stop signs, lane channelization, diagonal diverters, road chokers, rumble strips and speed control undulations (SCU) are some of these methods. As a result of being easy to implement and economical, the SCUs are frequently preferred throughout the world for calming traffic purposes. SCUs developed to fulfil multiple tasks to regulate the traffic are named speed bumps (B), speed humps (H), speed tables (ST) and speed cushions (SC) according to their dimensions and cross-section geometries. Bs and Hs, which are frequently preferred worldwide for calming the traffic, are applied in constantly fixed sections as the platform width of the road. Bs have a rapidly rising section geometry from 0.3 m to 1 m wide, while Hs have a relatively gradual rising section geometry with a width of 1 m and above. They are manufactured in circular, parabolic or sinusoidal cross-section geometry in the direction of movement (Chadda and E. 1985, Parkhill *et al.* 2007, Cottrell *et al.* 2006). However, SCUs also have some

unfavourable aspects similar to various methods being used to solve engineering problems. First and foremost among these is a prolongation of journey duration and a decrease in traffic mobility. It is generally known that traffic calming practices influence (either positively or negatively) the traffic volume (Cottrell *et al.* 2006). Therefore, traffic experts are concerned about the spread of the SCU practices as they are cheap and straightforward. On the other hand, reducing speed for all vehicle these practices cause delays in emergency vehicles such as fire brigades, ambulances and police vehicles. Among other problems are potential accidents that may occur due to the loss of control on vehicles as a result of failure to obey specified speed limits and diversion of traffic to alternative streets and avenues in an undesirable manner due to severe mechanical damage to the vehicles (Parkhill *et al.* 2007, Chadda and E. 1985, Cottrell *et al.* 2006). Undoubtedly, there can be avoided from many adverse effects of SCU applications with efficiency-oriented, well-planned and traffic circulation projects prepared.

Studies using comfort criteria to compare Bs and Hs are also included in the literature. In a limited number of studies in this regard, for comparing the comfort, there were used the vibrations to which the drivers and the vehicles exposed during SCU transitions. Whole-body vibration (WBV) exposure inside vehicles during transportation affects the driver and passengers adversely, particularly in comfort, human health, safety, etc. In the human body, well-known adverse effects of WBV can be listed as follows: gastrointestinal tract problems, spinal degeneration, lower-back pain, autonomic nervous system dysfunction, neck problems, and headaches (Eger *et al.* 2008). Many sectors are affected by the vibrations of motor vehicles while travelling. For example, 12% of the long-distance transportation sector, 14% of the wholesale and retail trade, cargo and motor courier sector are victims of the adverse effects of vibration (Bovenzi 2005).

Kirbaş and Karaşahin (2018) investigated the effects of vibration on human health at 5 and 10 cm high Bs and Hs transitions. Their study used vibration dose value (VDV), which explains the general adverse

effects of vibration on human health, and the equivalent static compressive stress ( $S_e$ ), which explains the impact on the lumbar spine in instant mechanical shocks. In the study, the number of SCU transitions that negatively affect human health was determined. Gedik *et al.* (2019) evaluated the seven different H types regarding the uncomfortably provided to the driver and passengers. Their study emphasised that H length and H geometry parameters are essential in addition to height. Khorshid *et al.* (2007) have planned an experimental study to determine the limit values that adversely affect human health in Hs with different cross-sections. The vibration data recorded as a result of the measurements were evaluated with the analysis approach proposed in the ISO 2631 standard, as in this study. As a result of the study, the researchers determined an H section with minimal adverse impact on human health. Patel and Vasudevan (2016) have determined that bicycle and motorized bicycles (scooters etc.) are pretty disadvantageous in SCU passages and have suggested that SCUs should not be used in urban roads where the proportion of two-wheeled vehicles in total traffic is high. Considering the driver's opinions regarding the use of SCU for traffic calming, it has been determined that users prefer Hs in terms of perceived comfort within the vehicle (Watts 1973, Hodge 1993, Bjarnason 2004, Webster and Layfield 1998). Vibration measurements also confirm this in the vertical direction to which drivers are exposed to (Watts 1973, Hodge 1993, Bjarnason 2004, Webster and Layfield 1998). Since the vibration occurring in the undulation transitions of the vehicles depends on the passed SCU profile, some studies plan to minimize the adverse effect by optimizing the cross-sections of the SCUs. For optimization, it is often seen that the vehicles are modelled as a quarter or half car. The solutions are made using optimization or simulation techniques. In various studies, the dynamic responses of the vehicles were evaluated by specifying the discomfort criteria in the range of 0.6 g - 0.9 g in polynomial or circle geometries (Molan and Kordani 2014, Khorshid and Alfares 2004, Fwa and Liaw 1992, Kanjanavapastit and Thitinaruemit 2013, Salau *et al.* 2004, Ansari Ardeh *et al.* 2008, Pedersen

1998, Aghazadeh *et al.* 28-30 August 2006). In general, studies show that the H sections suggested by Watts comply with ergonomics constraints (Watts 1973).

There are limited studies in the literature comparing SCUs in terms of both comfort and efficiency in reducing speed. In the study of Mak (1986), firstly, the SCUs compared as speed control devices and the ride (driving) speed was reduced by approximately 24% of Hs and 44% of Bs. Then, SCUs were compared in terms of comfort and, it was determined that vehicles are exposed to vibrations about twice as much vibration in B passages than in H passages. In the study, Bs and Hs with equal heights were not compared. As a result, the author has suggested that the use of Hs instead of Bs for speed management is more appropriate.

Speed management is defined as all methods that reduce adverse effects caused by over speed. Also referred to as "sleeping policemen", SCUs, are one of the most economical and efficient ways to reduce vehicle speeds and thus reduce accidents. In this study, for passenger car type vehicles, Bs and Hs at 5 cm and 10 cm heights were evaluated comparatively in terms of comfort (or discomfort) that drivers will be exposed to during the transition at different speeds. The vibration data in the vertical direction exposed by the drivers are measured with three different types of passenger cars as station wagon (SW), sedan (S) and hatchback (HB) by passing through the SCUs at speeds of 20, 30, 40 and 50 km/h. These data were analysed according to the WBV evaluation methodology described in ISO 2631-1, and the discomfort levels of the SCUs on the drivers (also passengers (Watts 1973)) were determined using frequency-weighted root mean square (rms) acceleration,  $a_w$ , and maximum transient vibration value, MTVV, vibration components (ISO 1997).

## 2. Materials and Methods

### 2.1. SCU Profiles

The SCUs are the local elevation differences created by increasing the pavement up to 15 cm from the upper level. It is thought that the most critical factors affecting ride comfort in an SCU are peak

accelerations, cognitive stimuli and rate of change of acceleration (Watts 1973). Despite the increase in the SCU height and speed and the increase in vertical vibration too much, the drivers cannot perceive much at altitudes above 76 mm, so it has been seen that this height is a significant distinction (Watts 1973). In light of this information, 5 and 10 cm heights were chosen for the measurements to remain above and below this value. All cross-sections of the Bs and Hs used in this study are a segment of a circle. Depending on this geometry, the widths of the SCUs used are different. Some agencies consider the SCUs as part of the road section, using the same material as pavement. In contrast, others use additional elements on the pavement such as composite, rubber, plastic, the concrete. In the study, the SCUs were manufactured as B1 plastic, B2 and H2 asphalt and H1 concrete, and the surface roughness was negligible. Geometric descriptions of examined SCU profiles are shown in Table 1.

**Table 1.** Geometric descriptions of SCUs used in the study

SCU	Width (cm)	Height (cm)	H/W Ratio
B1	40	5	0.125
B2	75	10	0.133
H1	210	5	0.024
H2	400	10	0.025

Apart from the devices applied for the traffic calming of the speeds of the vehicles in the traffic circulation, it is known that vehicle speeds are forced to decrease due to road geometry, traffic volume, driving habits. The examined SCUs were selected at distances as far as possible from intersections and at road sections not exceeding  $\pm 3\%$  longitudinal slope, mainly to avoid road geometry and traffic volume.

**2.2. Vibration Measurement and Evaluation**

Although it is possible to avoid many disadvantages of SCU applications with proper location selection and appropriate traffic operation projects, drivers and passengers are exposed to high vibrations in any case when they pass over them. The study's objective is to determine the differences between Bs and Hs at different heights in comfort or discomfort. For this purpose, the vibrations in the

vertical direction were measured with passenger cars of SW, S and HB type at 20, 30, 40 and 50 km/h passage over each SCU. Therefore, as a general principle, during the vibration measurements, the principals of longitudinal profile measurement defined in the ASTM E 950 (ASTM 2009), E 1082 – 90 (ASTM 2007) and E 1926 – 08 (ASTM 2008) standards were accepted. The measurements were repeated many times, and the data that best matched the measurement method described by the standards were considered.

Human comfort perception can be explained accurately with the WBV assessment (Griffin 2007). The accelerometer in a particular elastic pad must be placed directly beneath the driver to ensure the entire interaction between the device and the driver and assess WBVs based on the definitions of the ISO 2631-1 standard. The principal factors for explaining the WBV, which are necessary to determine the acceptable level of exposure of the human body, are described in ISO 2631-1 standard (ISO 1997). Four possible effects of vibration on humans include degraded health, comfort, perception, and motion sickness. In ISO 2631-1, the frequency ranges of these effects are 0.5 - 80 Hz for degraded health, comfort and perception. Separated according to the 1/3 octave band frequencies, multiplying the acceleration frequency gain by the weights defined in the standard makes it possible to determine the frequency-weighted acceleration values ( $a_w$ ) obtained for all directions separately by the following equations. According to the ISO 2631-1 standard, the  $a_w$  component is considered a reasonably suitable parameter to explain the acceleration transferred, as felt by the affected person (ISO 1997). The  $a_w$  is computed with equation (1).

$$a_w = \left[ \sum_i (w_i a_i)^2 \right]^{1/2} \tag{1}$$

Where  $a_w$  is configured frequency vertical acceleration,  $w_i$  is weight factor defined to the related factor and  $a_i$  vertical rms value for the 1/3 octave band interval. In some specific short periods, the random shock vibrations that are transferred to the passengers can be defined by evaluating all of

the acceleration values recorded over a determined time interval. The MTVV parameter is produced by determining the maximum weighted squared average for a determined period ( $a_w(t_0)$ ). The ISO 2631-1 standard advises “one second” be the time chosen for the period of the moving average, which leads to the calculation of the maximum transient vibration value as equation (2) (ISO 1997).

$$MTVV = \max \left[ a_w(t_0) = \left[ \frac{1}{\tau} \int_{t_0-\tau}^{t_0} (a_w(t))^2 dt \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2)$$

Where  $a_w(t)$  is the instant frequency weighted acceleration value,  $\tau$  is the average moving period,  $t$  is the variable measurement,  $t_0$  is the measurement period. The ranges of  $a_w$  and MTVV magnitudes are associated with varying degrees of discomfort according to ISO 2631-1, as shown in Table 2.

**Table 2.** Scale of vibration discomfort suggested in ISO 2631-1 (Griffin 2007)

Range (m/s <sup>2</sup> )	Discomfort level	
0 – 0.315	not uncomfortable	NU
0.315 – 0.63	a little uncomfortable	ALU
0.5 – 1	fairly uncomfortable	FU
0.8 – 1.6	uncomfortable	U
1.25 – 2.5	very uncomfortable	VU
> 2	extremely uncomfortable	EU

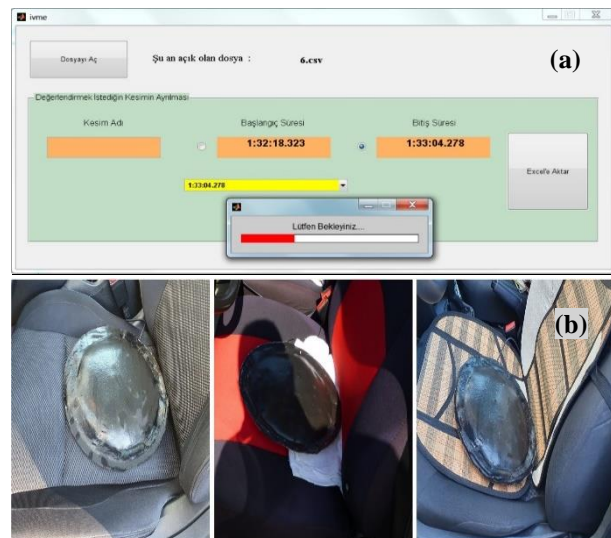
The driver is 36 years old, 172 cm in height and weighs 85 kg. All measurements were repeated with the same driver to eliminate the driver effect on the results. Measurements have been made to ensure that the driver travels in as upright a position as possible as recommended by the standards. It is known that the vibration caused by the mechanical structure of the vehicles is compelling, as well as the road effects in the vibration exposed in the car. For this reason, it was taken into attention to ensure that the measured vehicles are maintained, and the suspension systems are in the same technology. Vibration data were collected for three seconds while passing through each SCU during measurements. It was also taken into attention not to be any obstacle that can cause the vehicle's vibration in any way, except passing through the SCU. The technical specifications of the cars used in the measurements are shown in Table 3.

**Table 3.** Technical specifications of the vehicles used

	Length (m)	Width (m)	Weight (t)
SW	4.388	1.636	0.950
S	4.480	1.715	1.096
HB	4.065	1.687	1.105

### 2.3. Vibration Measurement Set

The vibration measurement set used in the study consists of an accelerometer ( $\pm 4g$  measuring range,  $500 \pm 15$  mV/g sensitivity), a GPS antenna (< 3 m accuracy) and a data logger. Vibration data were recorded vertically to evaluate the relationship between the flexible pavement surface and the WBV. The acceleration measurement set works in conjunction with the computer and simultaneously collects vertical acceleration and GPS data. In the study, vertical vibration data were collected at intervals of 1000 per second and GPS data at 1 per second intervals and transferred to the computer instantly. The researchers evaluated the measured vibration values using the analysis method developed in the MATLAB® interface and the analysis method described in the ISO 2631-1 standard. The vibration measurement pad used for field surveys over the driver seat and the software developed to evaluate vibration data are shown in Figure 2.



**Figure 2.** Analysis software (a) and vibration measurement pad (b) used in the study

### 3. Results

In this study, SCU in 4 different profiles, two of B and two of H, were evaluated for their performance for traffic calming in terms of discomfort to drivers when passes over them. The results of the measurements made in this section are explained with the aid of graphs.

Drivers need to reduce their speed due to the discomfort experienced during SCU passages. This is the result of increased safety by reducing the increased ride comfort along with the developing industry. The fact that one group of people tries to increase the comfort in vehicles while another group tries to decrease it makes one think that technology is in a vicious circle. Today, although various techniques have been developed to reduce the speed of vehicles, it is still a known fact that the most economical and efficient method is to make SCU on road surfaces (Pau and Angius 2001).

Therefore, the vehicle and the driver (or passengers) within it are exposed to a front-to-back pitching acceleration that increases with speed as they pass over the SCUs. In the study, the WBV to which the human body is exposed and comfort sense was explained with  $a_w$  and MTVV components. According to ISO 2631-1,  $a_w$  represents the approximate average of the vibration value being exposed, and the MTVV component is considered to represent the peak value (instantaneous shock) (ISO 1997). Vibration measurements were made with SW, S and HB type vehicles at different ride speeds and  $a_w$  and MTVV components were found for each SCU. The evaluation results are shown in Figure 3 and Figure 4. In addition, the evaluation scale limits adopted in ISO 2631-1 standard and shown in Table 2 are placed as background in the figures.

When the figures are examined, it is noted that the MTVV component, which is considered to represent the peak values of vibration, are higher than  $a_w$ . It is also observed that the vibration exposed by the increase in speed in all vehicle types increases for both components. For all vehicle types, both  $a_w$  and MTVV show that the most uncomfortable SCU is B2. Hence, discomfort for B1, H1 and H2 type SCUs are close to each other and relatively low.

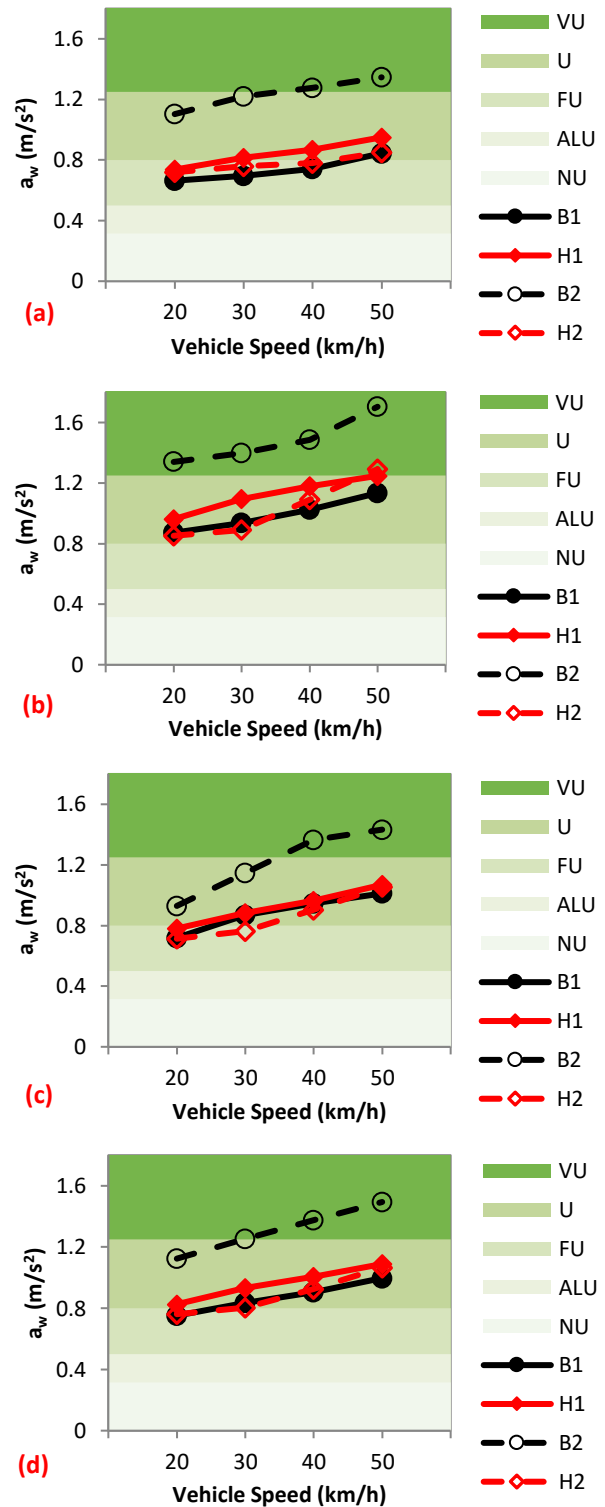
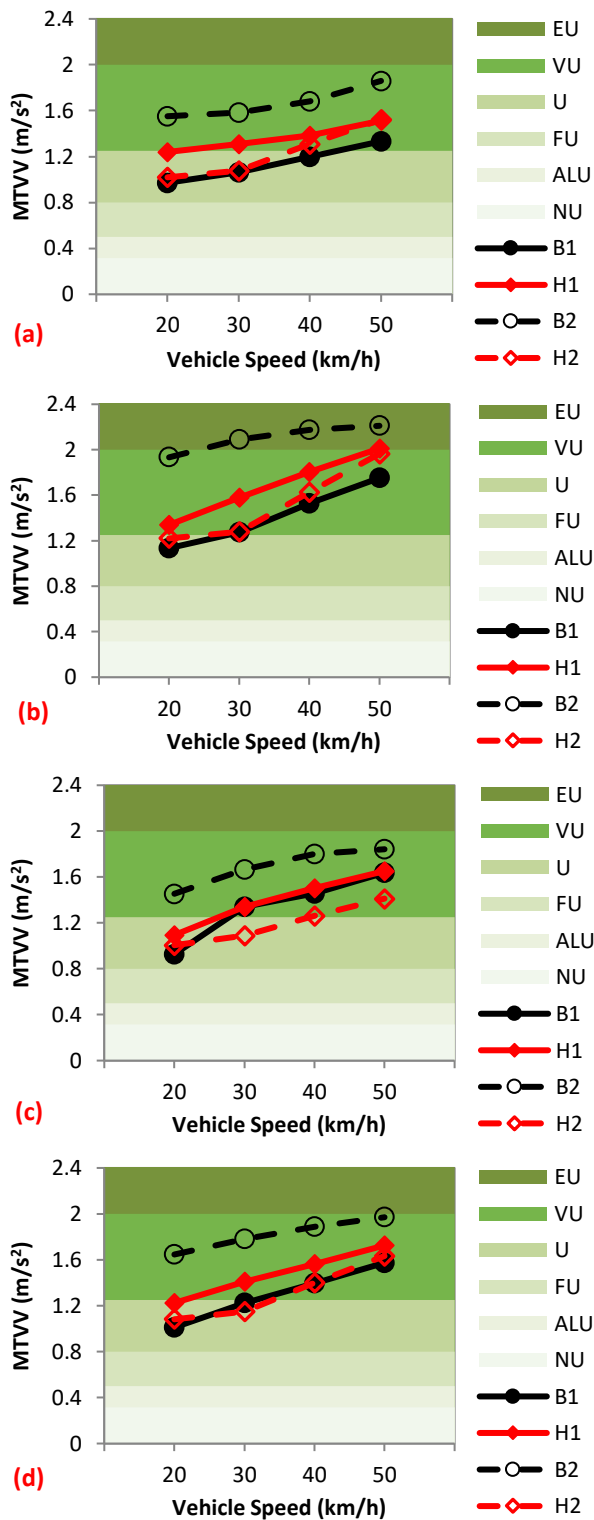


Figure 3. Changes in  $a_w$  that drivers are exposed to in SCU passages; (a) SW (b) S (c) HB (d) average of all



**Figure 4.** Changes in MTWV that drivers are exposed to in SCU passages; (a) SW (b) S (c) HB (d) average of all

**4. Discussion**

Since many authorities widely use it globally, this technique is thought to be a 'panacea' that can be used to solve any problem caused by speed (Pau and Angius 2001). This method, which is applied without

considering the traffic characteristics, driving habits and road geometry of the region, should not be excluded from the mind that brings with it wrong and unnecessary usage. For example, it is recommended that Bs are only used on private roads and parking lots where traffic is under control (Parkhill *et al.* 2007, Pau 2002). In contrast, it is also used frequently in calming urban traffic, especially in developing countries.

The comfort assessment made with three different passenger cars clearly shows that the B2 is the most uncomfortable SCU type compared to the  $a_w$  and MTWV vibration components. It is noteworthy that the discomfort is higher than B1, H1 and H2. It is seen that H1 follows B2 in terms of discomfort ability in the graphs (see Figures 3 and 4) obtained by taking the average of all vibration measured vehicle types. B1 and H2 provide approximately similar discomfort to the drivers when passing over them. As seen in the assessment of discomfort, it was observed that the H1 was less comfortable than B1.

Considering the average values of the vibration parameters for all three vehicle types, according to the  $a_w$  vibration parameter, SCUs with B1, H1, and H2 profiles experience an "uncomfortable" level of discomfort at speeds slightly above 20 km/h. In the B2 profile SCU, on the other hand, from 30 km/h, the discomfort at the "very uncomfortable" level is exposed. According to the MTWV parameter, B1 and H2 cross-section SCUs are exposed to "very uncomfortable" level discomfort at approximately 30 km/h ride speed and above. Besides, H1 and B2 section SCUs are exposed to "very uncomfortable" level discomfort at all speeds in the 20 - 50 km/h speed range.

The changes were examined by taking the average of the vibration parameter values found by the measurements made with three different types of vehicles. According to the  $a_w$  parameter, as the vehicle speed increases in the 20-50 km/h speed range, the discomfort in B1, H1 and B2 profile SCUs increases by 10% on average. In the H2 profile, it increases by 14% on average. Another evaluation was made according to the MTWV parameter, expressing sudden acceleration changes with higher precision. According to this, discomfort increases by



an average of 16% in the B1 profile, 12% in the H1 profile, 6% in the B2 profile and 18% in the H2 profile. As per both parameters, the highest increase is seen in the H2 section SCU. This shows that while large-type SCUs does not negatively affect comfort at low speeds, the rotational acceleration spreading from front to rear strongly affects comfort as the speed increases. Therefore, the SCU section B2, where the discomfort changes the least depending on the speed, is encountered. While B2 causes discomfort increase at the same rate as B1 and H1 according to the  $a_w$  parameter with the increase in speed, the lowest discomfort increase according to the MTVV parameter is seen in the B2 profile SCU. This is clear evidence that narrow and high cross-section SCUs cause significant discomfort, even at very low speeds. Considering that sudden changes in discomfort

while driving unexpected cause reactions in drivers, it justifies the recommendation that type B undulations should only be used in facility areas such as parking lots.

The evaluations were also made according to vehicle types. It can be said that the weight of the vehicle is more effective than the length of the car in the factor of increasing the discomfort with the increase in ride speed. With the increase in speed, an average of 7% increase is observed in the discomfort of the H2 section SCU in the SW type vehicle, while an average of 18% increase is observed in the S and HB type vehicle. In S and SW type long vehicles, while the discomfort increases by an average of 9% with the increase in speed in B1, H1 and B2 cross-section SCUs, the discomfort increases by 13% in HB type vehicles. All these changes are seen in Table 4.

**Table 4.** The rate of increase in the discomfort levels of vehicle types in each speed range

	Speed Range	$a_w$				MTVV			
		B1	H1	B2	H2	B1	H1	B2	H2
SW	20 km/h - 30 km/h (%)	5	11	11	7	9	6	2	7
	30 km/h - 40 km/h (%)	6	7	5	3	13	6	6	27
	40 km/h - 50 km/h (%)	14	9	5	11	11	9	11	19
	Mean (%)	8	9	7	7	11	7	6	18
S	20 km/h - 30 km/h (%)	7	14	4	6	12	18	8	6
	30 km/h - 40 km/h (%)	9	8	6	28	20	14	4	33
	40 km/h - 50 km/h (%)	11	6	15	22	15	11	2	24
	Mean (%)	9	9	8	19	16	15	5	21
HB	20 km/h - 30 km/h (%)	21	13	23	8	45	23	15	10
	30 km/h - 40 km/h (%)	9	9	19	22	9	12	8	19
	40 km/h - 50 km/h (%)	7	11	5	19	12	10	2	14
	Mean (%)	12	11	16	17	22	15	8	15
Average (SW, S, HB)	20 km/h - 30 km/h (%)	11	13	12	7	21	15	8	8
	30 km/h - 40 km/h (%)	8	8	10	18	14	11	6	27
	40 km/h - 50 km/h (%)	10	8	9	18	13	10	4	20
	Mean (%)	10	10	10	14	16	12	6	18

### 5. Conclusions

Although many devices have been developed for traffic calming by the authorities responsible for the operation of the roads, it is known that one of the most efficient methods is an undulation in the vertical direction of the road. That is why it is understood that the SCUs will continue to be used

to reduce speed in urban road networks as they are economical. It is emphasized by researchers that SCUs used for traffic calming are mostly used without on-site determination of their suitability. The study examined the Bs frequently used in urban roads in developing countries, and the Hs recommended by internationally recognized standards to help some of the departments

responsible for traffic management. For this purpose, the performance of two B and H units of 5 and 10 cm high with circular geometry was evaluated comparatively with the discomfort caused by the drivers travelling in different types of vehicles. The following findings were obtained in the light of these evaluations.

- It is seen that the discomfort increases with the increase in speed while passing through all the evaluated SCUs.
- For both vibration parameters, it has been determined that the most uncomfortable SCU is B2, and the discomfort for B1, H1, H2 type SCUs are close to each other and relatively low.
- According to the  $a_w$  and MTVV vibration parameters, in the measurements made with different vehicle types in the range of 20 – 50 km/h ride speed in the evaluated SCU profiles, discomfort is exposed at the levels of “uncomfortable” and “very uncomfortable”.
- According to the  $a_w$  parameter, as the vehicle speed increases in the 20-50 km/h speed range, the discomfort in B1, H1 and B2 profile SCUs increases by 10% on average. In the H2 profile, it increases by 14% on average.
- As per the MTVV parameter, discomfort increases by an average of 16% in the B1 profile, 12% in the H1 profile, 6% in the B2 profile and 18% in the H2 shape.
- Considering that sudden changes in discomfort while driving unexpected cause reactions in drivers, it justifies the recommendation that type B undulations should only be used in facility areas such as parking lots.

In the next stage of the study, it is thought that similar evaluations should be repeated, especially with other types of vehicles used in public transport. This and similar studies will facilitate the decision making of the authorities that regulate urban traffic.

## 6. References

- Aghazadeh, B. S., K. Saeedi, and M. R. H. Yazdi. 28-30 August 2006. Simulation of ride quality of vehicles crossing road humps. Paper read at Proceeding of the International Conference on Modeling and Simulation, at Konya, Turkey.
- Ansari Ardeh, H., M. Shariatpanahi, and M. Nikkhah Bahrami. 2008. Multiobjective shape optimization of speed humps. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, 37, 2, 203-214.
- Antić, B., D. Pešić, M. Vujanić, and K. Lipovac. 2013. The influence of speed bumps heights to the decrease of the vehicle speed – Belgrade experience. *Safety Science*, 57, 303-312.
- ASTM. 2007. Standard Test Method for Measurement of Vehicular Response to Traveled Surface Roughness. In *ASTM E 1082-90*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ASTM. 2008. Standard Practice for Computing International Roughness Index of Roads from Longitudinal Profile Measurements. In *ASTM E 1926-08*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ASTM. 2009. Standard Test Method for Measuring the Longitudinal Profile of Traveled Surfaces with an Accelerometer Established Inertial Profiling Reference. In *ASTM E 950*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Bjarnason, S. 2004. Round top and flat top humps: the influence of design on the effects. Master of Science Thesis, Department of Technology and Society, Lund Institute and Technology, Lund, Sweden, 144.
- Bovenzi, M. 2005. Health effects of mechanical vibration. *G Ital Med Lav Ergon*, 27, 1, 58-64.
- Chadda, H. S., and C. S. E. 1985. Speed (Road) Bumps: Issues and Opinions. *Journal of Transportation Engineering*, 111, 4, 410-418.
- Cottrell, W. D., N. Kim, P. T. Martin, and H. J. Perrin, Jr. 2006. Effectiveness of traffic management in Salt Lake City, Utah. *J Safety Res*, 37, 1, 27-41.
- Eger, T., J. Stevenson, P. É. Boileau, and A. Salmoni. 2008. Predictions of health risks associated with the operation of load-haul-dump mining vehicles: Part 1—Analysis of whole-body vibration exposure using ISO 2631-1 and ISO-2631-5 standards. *International Journal of Industrial Ergonomics* 38, 9, 726-738.

- Fwa, T. F., and C. Y. Liaw. 1992. Rational approach for geometric design of speed-control road humps. *Transportation Research Record*, **1356**, 66-72.
- Gedik, A., E. Bilgin, A. H. Lav, and R. Artan. 2019. An investigation into the effect of parabolic speed hump profiles on ride comfort and driving safety under variable vehicle speeds: A campus experience. *Sustainable Cities and Society*, **45**, 413-421.
- Griffin, M. J. 2007. Discomfort from feeling vehicle vibration. *Vehicle System Dynamics*, **45**, **7**, 679-698.
- Hodge, A. R. 1993. Speed Control Humps. In *Project Report 32*. Crowthorne, Berkshire, England: Transportation Research Laboratory.
- ISO. 1997. Mechanical vibration and shock - Evaluation of human exposure to whole-body vibration, Part 1: General Requirement. In *ISO 2631-1*. Geneva, Switzerland: ISO.
- Kanjanavapastit, A., and A. Thitinaruemit. 2013. Estimation of a Speed Hump Profile Using Quarter Car Model. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, **88**, 265-273.
- Khorshid, E., and M. Alfares. 2004. A numerical study on the optimal geometric design of speed control humps. *Engineering Optimization*, **36**, **1**, 77-100.
- Khorshid, E., F. Alkalby, and H. Kamal. 2007. Measurement of whole-body vibration exposure from speed control humps. *Journal of Sound and Vibration*, **304**, **3**, 640-659.
- Kirbaş, U., and M. Karaşahin. 2018. Comparison of Speed Control Bumps and Humps according to Whole-Body Vibration Exposure. *Journal of Transportation Engineering, Part A: Systems*, **144**, **9**, 04018054.
- Mak, K. K. 1986. A further note on undulation as a speed control device. *Transportation Research Record*, **1069**, 13-20.
- Molan, A. M., and A. A. Kordani. 2014. Optimization of Speed Hump Profiles Based on Vehicle Dynamic Performance Modeling. *Journal of Transportation Engineering*, **140**, **8**, 04014035.
- OECD. 2006. Speed Management. In *European Conference of Ministers of Transport*. Paris, France, 286.
- Parkhill, M., R. Sooklall, and G. Bahar. 2007. Updated guidelines for the design and application of speed humps. Paper read at ITE 2007 Annual Meeting and Exhibit, at Pittsburgh, USA.
- Patel, T., and V. Vasudevan. 2016. Impact of speed humps of bicyclists. *Safety Science*, **89**, 38-146.
- Pau, M. 2002. Speed Bumps May Induce Improper Drivers' Behavior: Case Study in Italy. *Journal of Transportation Engineering*, **128**, **5**, 472-478.
- Pau, M., and S. Angius. 2001. Do speed bumps really decrease traffic speed? An Italian experience. *Accident Analysis and Prevention*, **33**, **2001**, 585-597.
- Pedersen, N. L. 1998. Shape Optimization of a Vehicle Speed Control Bump. *Mechanics of Structures and Machines*, **26**, **3**, 319-342.
- Salau, T. A. O., A. O. Adeyefa, and S. A. Oke. 2004. Vehicle Speed Control Using Road Bumps. *Transport*, **XIX**, **3**, 130-136.
- Watts, G. 1973. Road humps for the control of vehicle speeds. Crowthorne, Berkshire: Transport and Road Research Laboratory.
- Webster, D. C., and R. E. Layfield. 1998. Traffic Calming - Sinusoidal, 'H' and 'S' Humps. In *Report 377*. Crowthorne, Berkshire, England: Transport Research Laboratory, 24.
- WHO. 2015. Global Status Report on Road Safety. Italy: World Health Organization, 340.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 025701 (342-352)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 025701 (342-352)

DOI: 10.35414/akufemubid.1018774

Araştırma Makalesi / Research Article

# Application of Classical Lamination Theory to Fused Deposition Method 3-D Printed Plastics and Full Field Surface Strain Mapping

Cagatay YILMAZ<sup>1\*</sup>, Hafiz Qasim ALI<sup>2</sup>, Mehmet YILDIZ<sup>3</sup><sup>1</sup>Abdullah Gül University, Faculty of Engineering, Mechanical Engineering, Kayseri.<sup>2</sup>Sabancı University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Istanbul<sup>3</sup>Sabancı University, Faculty of Engineering and Natural SciencesCorresponding author\* e-posta<sup>1</sup>: yilmaz.cagatay@agu.eduORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8063-151X>e-posta<sup>2</sup>: hafizqasimali@sabanciuniv.eduORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8288-2737>e-posta<sup>3</sup>: mehmet.yildiz@sabanciuniv.eduORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1626-5858>

Geliş Tarihi: 03.11.2021

Kabul Tarihi: 22.03.2022

## Abstract

### Keywords

3D Plastic Printer;  
Fused Deposition  
Method; Classical  
Lamination Theory;  
Polymer; Tensile Test;  
DIC

In this study, five differently oriented sets of 3D-printed tensile samples are produced using the Fused Deposition Method (FDM). Among these five sets, three are used to determine the elastic constant to be used in Classical Lamination Theory (CLT), which is generally used to model fiber-reinforced polymers (FRP). Based on the obtained results, CLT is further applied to the remaining two sets of unreinforced 3D-printed polymer samples where the deposition direction varies in each layer. The stress and strain calculated with CLT are then compared with experimental results obtained through tensile testing. The comparison depicts that experimental and CLT results are in good agreement at lower strain levels. In contrast, the stress calculated with CLT deviates from the experimental result at the higher strain levels. Thereafter, a full-field surface strain mapping is applied by using Digital Image Correlation (DIC) Techniques to reveal the damage progression and failure of Fused Deposition Method 3-D Printed Plastics.

## Klasik Laminasyon Teorisinin Üç Boyutlu Yazıcı ile Eriyik Yığıma Modelleme Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş Plastiklere Uygulanması ve Tam Alanlı Yüzey Gerinim Haritalanması

### Öz

### Anahtar kelimeler

Üç Boyutlu Plastik  
Yazıcı; Eriyik Yığıma  
Modellemesi; Klasik  
Katmanlama Teorisi;  
Polimer; Çekme Testi;  
Dijital Görüntü  
Korelasyon

Bu çalışmada üç boyutlu yazıcı ile Eriyik Yığıma Modellemesi (EYM) yöntemi kullanılarak farklı yazma yönlerindeki katmanlara sahip toplamda beş set çekme örneği üretilmiştir. Üretilen üç farklı sete çekme testi yapılarak farklı yönlerdeki elastik sabitler daha sonra Klasik Laminasyon Teorisinde (KLT) kullanılmak üzere ölçülmüştür. Klasik Laminasyon Teorisi genel olarak tek yönlü fiberler ihtiva eden polimerik yapıların modellenmesi için kullanılmaktadır. Bu çalışma ile KLT üç boyutlu yazıcı ile üretilen ve içerisinde herhangi bir fiber takviyesi ihtiva etmeyen ve her katmanda yazma yönleri değişen iki farklı polimerik yapıya uygulanmıştır. KLT ile elde edilen gerinim ve gerilme değerleri çekme deneyi ile elde edilen gerinim ve gerilme değerleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre düşük gerinim değerleri için KLT ile elde edilen sonuçların deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu, yalnız gerinim değeri arttıkça KLT ile hesaplanan değerlerinin deneysel değerlerden uzaklaştığı görülmüştür. Daha sonra ise Eriyik Yığıma Modelleme Yöntemi ile üretilen üç boyutlu plastiklerin hasar ilerlemesi ve kırılması Dijital Görüntü Korelasyon Tekniği ile Tam Alanlı Yüzey Gerinim Haritalanması kullanılarak çıkarılmıştır.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

## 1. Introduction

Recent advancements in manufacturing and the design of complex structures signify the importance of 3D printing technology due to its capability for rapid prototyping, reverse engineering, and manufacturing a part in limited quantities without any molding requirement. These capabilities render 3D printing technology appealing for industries such as automotive (Erşan *et al.* 2018, Yavuz *et al.* 2021), medical application (Love *et al.* 2014), aerospace (Joshi and Sheikh 2015), robotics (Sachyani Keneth *et al.* 2021), and construction (Tay *et al.* 2017). 3D printing technology uses materials such as thermoplastic polymers, cement, metal, cell, and tissue to shape the final body (Lee *et al.* 2017). Techniques used in 3D printing are direct ink writing (DIW), selective laser sintering (SLS), electron beam melting (EBM), stereolithography (SLA), and fused deposition method (FDM) (Karakurt and Lin 2020). Among these techniques, the fused deposition method (FDM) is the most widely used due to its simplicity and low cost.

FDM extrudes a thermoplastic polymer filament through a hot nozzle and deposits it in successive layers to form a 3D printed part. There are several parameters that can influence the mechanical behaviors of FDM 3D-printed parts. Among these parameters, the most significant ones are nozzle temperature, bed temperature, printing speed, flow rate, infill pattern type, fill rates, and deposition direction. The effect of nozzle temperature (Bacak *et al.* 2020), bed temperature (Kumar *et al.* 2018), fill rates (Kamaal *et al.* 2021), infill pattern type (Demircioğlu *et al.* 2018) are studied. Although these parameters have a particular effect on the mechanical properties of FDM 3D-printed parts, once these parameters are optimized, the most significant remaining variable is the direction of the deposition. The direction of deposition for the FDM process attracts many authors' attention (Alexander *et al.* 1998, Ghorpade *et al.* 2007, S H Masood *et al.* 2003, Syed H Masood *et al.* 2000, Pandey *et al.* 2004, Thrimurthulu *et al.* 2004). The deposition direction is studied to minimize the volume of material used in 3D printing (Syed H Masood *et al.* 2000).

Recent studies focus on optimizing the deposition parameters and appropriate printing direction for an FDM 3D printing process so that cost and time-effective parameters can be utilized for the printing. The deposition direction is analyzed to predict the least required printing time and the lowest cost (Alexander *et al.* 1998). A generic and multicriteria genetic algorithm is developed to find the optimized direction of deposition based on the volumetric error between final body volume and calculated volume prior to printing (Kiendl and Gao 2020, Kumar *et al.* 2018).

In addition to these studies, numerous experimental studies in the literature consider the direction of printing on the mechanical properties of FDM 3D-printed parts (Giri *et al.* 2021, Hanon *et al.* 2020, Kiendl and Gao 2020, Popescu *et al.* 2018, Zaldivar *et al.* 2017). In addition to experimental studies, some theoretical studies can be found in the literature. In one study, the elastic modulus of short carbon fiber (SCF) reinforced polycarbonate FDM 3D-part is predicted with CLT, and it is shown that as the volume fraction of SCF increases, predicted values converge to experimental ones (Gupta *et al.* 2020). Using a combination of CLT and Tsai-Hill failure theory, the stiffness and strength at macro-scale can be predicted for Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) polymer 3D-printed parts (Alaimo *et al.* 2017).

However, further investigation on the predictability of stress with respect to an applied strain of FDM 3D-printed parts, with commonly used polymer, polylactic acid (PLA), is required along with the damage initiation and progression by using a Digital Image Correlation Technique.

Herein, we present a combined experimental and numerical study to investigate the predictability of strain to applied stress for FDM 3D-printed parts with layer-wise variable directional deposition by using the polymer PLA. In order to predict the mechanical response, Classical Lamination Theory (CLT), which is already applicable to laminated composites structures, is applied to FDM 3D-printed parts. The attained stress and strain values are compared with experimental data acquired from digital image correlation (DIC) under tensile loading. Finally, a full-field surface strain map is used to

understand the damage initiation, progression, and failure of a 3D-printed polylactic acid (PLA) polymer part produced by changing the deposition direction.

## 2. Material and Method

### 2.1 Materials and sample preparation

The mechanical tensile test samples are manufactured from a single PLA (polylactic acid) filament spool with a Fused Deposition Method 3D-printer (Raise 3D Pro2 Plus). The filament used in this study has a diameter of 1.75 mm, and it is extruded from a circular nozzle with a diameter of 0.4 mm. The 3D printer has 0.78125 and 0.078125  $\mu\text{m}$  positioning resolution on the X/Y axis and Z axis, respectively.

The layer height of 0.2 mm, bed temperature of 80 °C, and nozzle temperature of 210 °C are chosen as process parameters. Before the 3D printing of each sample, a 1.82 mm raft platform is produced to create an interface between the heated bed and specimens. This interface prevents the passage of scratches on the heated bed onto the sample, enabling the production of test samples with high surface quality.

In this study, the direction parallel to the length of the specimen and the direction along the width of the specimen is referred to as direction 0° and 90°, respectively. +45° and -45° are taken in the counterclockwise and clockwise directions, respectively, with respect to the 0° direction, as shown in Figure 1. All specimen is loaded in the lengthwise direction as depicted in Figure 1.

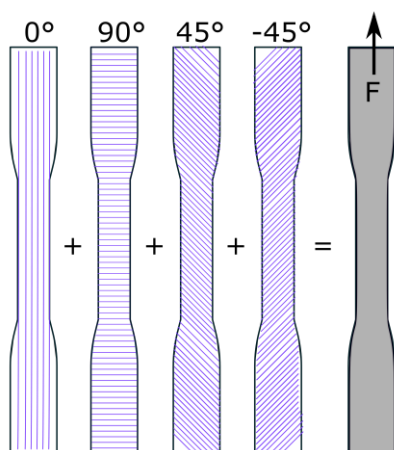


Figure 1. The direction of deposition and loading

Overall, five different batches of specimens are produced, and all the specimens used in this study consist of fifteen layers of PLA filament. The batch I and Batch II specimens are produced by depositing extruded filament on the 0° and 90°, respectively. Batch III specimens are produced with the alternating deposition directions, as +45° and -45°, in every layer with respect to the 0°. Batch IV is produced by alternating the deposition direction as 90° and 0° for every layer. Batch V is produced alternating the direction of deposition as 90°, 60°, 30°, and 0° for every layer. In Table 1, the direction of deposition for each layer can be seen.

Dimensions of specimens are chosen based on the ASTM D 638-14 standard type I specimen (Internasional 2014).

Table 1. Batch number and the direction of deposition to the applied load.

No	Direction of deposition
I	[0] <sub>15</sub>
II	[90] <sub>15</sub>
III	[+45/-45/+45/-45/+45/-45/+45/-45/+45/-45/+45/-45/+45]
IV	[90/0/90/0/90/0/90/0/90/0/90/0/90/0/90]
V	[90/60/30/0/90/60/30/0/90/60/30/0/90/60/30]

### 2.2 Mechanical testing

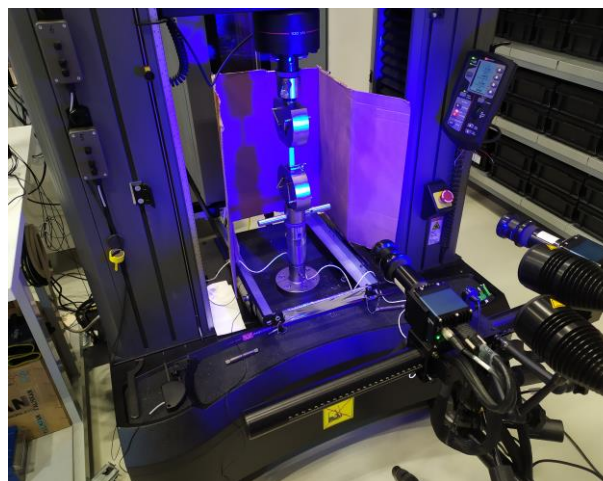
All tensile tests are performed with an Instron 8801 electromechanical Universal Test Machine (UTM) equipped with a load cell of ±100kN. Once samples are attached to UTM, a preload of 5 N is applied to compensate for backlash. The control of the UTM machine and data acquisition, such as strains (axial and transverse) and load, are done with Bluehill 3 software. Instron 2630-112 axial extensometer with a gauge length of 50 mm and Epsilon 3542 transverse extensometer with a gauge length of 13 mm are used to measure the strain in the direction of load and direction perpendicular to load, respectively. A crosshead displacement of 5 mm/min is chosen as recommended by the ASTM D 638-14 standard for the tensile test. Furthermore, shear tests are performed as per the direction of the ASTM D3518 standard.

### 2.3 Digital Image Correlation (DIC)

Digital image correlation is an optical-based non-contact and full-field measurement technique implicated in measuring the strain distribution over the surface of the specimen. With the assistance of black (RAL code 9005) and white (RAL code 9010) paints, a speckle pattern was created on the surface of the gauge length of the specimen. Two broken tensile test samples with a speckle pattern from Batch IV can be seen in Figure 2 (a). The 2D-DIC analysis is conducted with the help GOM (Braunschweig-Germany) 12M sensor system calibrated as per the manufacturer’s instruction based on the measuring volume of 100 x 75mm via CP20-90 x 72 calibration object. During the experimental measurements made with the DIC method, 635 mm working distance and 25° camera angle were set for the single-shot mode for the calibration of the sensor. The obtained calibration results are calibration deviation= 0.022 pixels (limit value: 0.050 pixels) and scale deviation= 0.001mm (limit value: 0.0008mm). While performing the mechanical test, a facet size of 25 and a step size of 19 pixels are chosen to track the displacement. Furthermore, the pattern quality is inspected with the help of ARAMIS professional software, and the visual extensometers of 5mm (Figure 3) in both X and Y directions were applied on the surface of the Batch III specimens to calculate the shear strain, which is necessary to compute the shear modulus ( $G_{12}$ ).



(a)



(b)

Figure 2. a) Tensile test samples with spackle pattern for DIC, b) Tensile test setup with DIC cameras

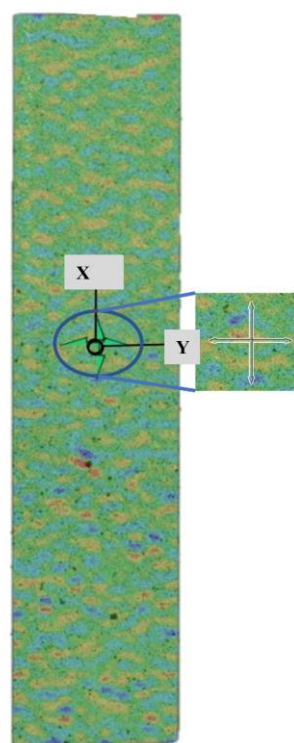


Figure 3. Representative DIC specimen

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Classical Lamination Theory

Quasi-static tensile and in-plane shear tests are performed to measure elastic constants and their dependency on the deposition direction of the FDM 3D-printed plastic. Four different elastic constants, in-plane shear modulus ( $G_{12}$ ), longitudinal elastic modulus ( $E_{11}$ ), transverse elastic modulus ( $E_{22}$ ), and major Poisson’s ratio ( $\nu_{12}$ ), are measured based on the above-mentioned mechanical tests and minor Poisson’s ratio ( $\nu_{21}$ ) is calculated by using Equation (1), and obtained results are tabulated in

Table 2.

$$v_{21} = \frac{v_{12}}{E_{11}} * E_{22} \quad (1)$$

Although a molded plastic shows isotropic behavior, in

Table 2, FDM 3D printed plastic indicates directional properties. When the deposition direction is parallel to the applied load, the measured elastic constant  $E_{11}$  is 2.82 GPa while transverse elastic modulus  $E_{22}$  is 1.58 GPa.

Table 2. Engineering constants of FDM 3D-printed plastic

Engineering Constants	Mean	COV
$E_{11}$	2.82 GPa	1.89 %
$G_{12}$	0.59 GPa	6.9 %
$E_{22}$	1.58 GPa	3.05 %
$v_{12}$	0.36	2.06 %
$v_{21}$	0.20	

Classical lamination theory (CLT) with a transversely isotropic symmetry is applied to FDM 3D-printed plastic to predict stress valued for respected strain values on the top surface of the first layer. After that, values calculated by CLT are compared with the values measured during the tensile test in the elastic region of the stress-strain curve. CLT considers plane stress assumption, and if a load or strain is known at any point of any layer along with the thickness, global stress and strain can be calculated for any layer according to Equation (2).

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Here is  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\tau_{xy}$  are the stress components along the x-direction, y-direction, and xy-plane, respectively. In CLT, x-direction and y-direction refer to global axes, whereas directions 1, 2, and 3 refer to material axes. For simplicity, x-direction refers to the direction parallel to the length of the specimen ( $0^\circ$  direction), and y-direction is along the width of the specimen ( $90^\circ$  direction), which can also be seen in Figure 3.  $\bar{Q}_{ij}$  is the reduced transformed stiffness

matrix, and a detailed calculation can be found in Panbarasu et al. 2021.

Strain at any point on any layer can be expressed by mid-plane strains ( $\varepsilon_x^0$ ,  $\varepsilon_y^0$ ,  $\gamma_{xy}^0$ ), curvature ( $\kappa_x$ ,  $\kappa_y$ ,  $\kappa_{xy}$ ), and location of the layer through the thickness (z) as given in Equation (3).

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{bmatrix} + z \begin{bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Generally, stress components in Equation (2) can be expressed in terms of forces per unit width and moments. And the relation between forces per unit width, moments, midplane strains and curvature can be written in terms of Equation (4)

$$\begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \\ M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} & B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} & B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} & B_{16} & B_{26} & B_{66} \\ B_{11} & B_{12} & B_{16} & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} & D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} & D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \\ \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{bmatrix} \quad (4)$$

Here [A] is the extensional stiffness matrix, [B] is the coupling stiffness matrix, and [D] is the bending stiffness matrix and can be calculated by Equations (5), (6), and (7), respectively.

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^n [(\bar{Q}_{ij})]_k (h_k - h_{k-1}), \quad (5)$$

$$i=1,2,6; j=1,2,6$$

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [(\bar{Q}_{ij})]_k (h_k^2 - h_{k-1}^2), \quad (6)$$

$$i=1,2,6; j=1,2,6$$

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n [(\bar{Q}_{ij})]_k (h_k^3 - h_{k-1}^3), \quad (7)$$

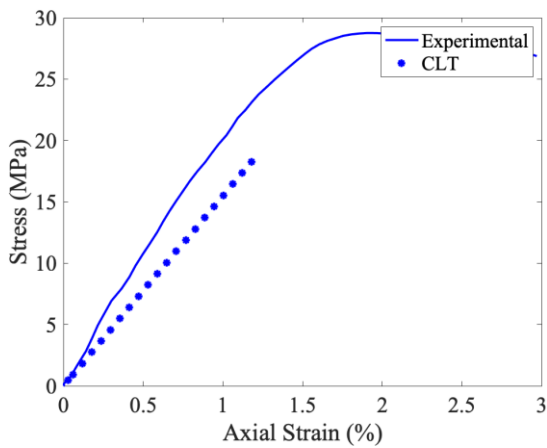
$$i=1,2,6; j=1,2,6$$

Six different equations are derived from equation (4) for a known load per unit width, and simultaneous solution of these six different equations results in midplane strains and curvatures. Once the midplane strains and curvatures are calculated, strains can be calculated on any layer.

Figure 4 illustrates an experimental and CLT-based comparison of axial stress and strain values for Batch IV. However, the stress values at the lower strain level for CLT and experiment agree, as the

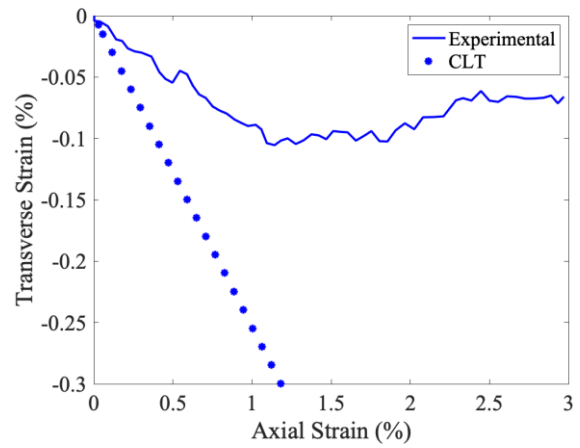


strain increases, stress values calculated with CLT deviate from experimental stress values.



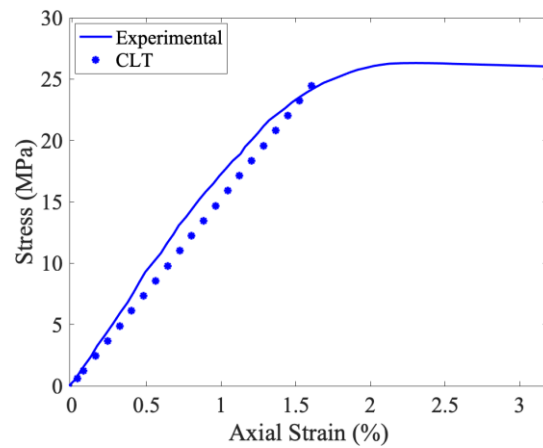
**Figure 4.** Comparison of experimental and CLT results for Batch IV

Figure 5 shows a significant difference between the transverse strain values measured by DIC and calculated by CLT for Batch IV. This significant difference between the DIC measured values, and CLT calculated values can be explained by the occurrence of micro-cracks during the experiment. First, CLT assumes an elastic deformation without considering any damage formation. However, in experiments, transverse cracks can be formed between the deposited filaments in 90° direction and inhibit the load transfer between the deposited layers and filaments. As the load increases, there is a surge in micro-cracks formation, which prevents the load transfer from the axial direction to the transverse direction. Consequently, experimentally measured transverse strain with respect to applied axial strain starts to deviate from theoretical transverse strain calculated by CLT due to an increase in the transverse crack density. Even after some point (~1.2% axial strain), transverse cracks are saturated, and experimentally measured transverse strain does not change significantly, whereas CLT-calculated transverse strain shows a linear trend. This phenomenon is also reported in the literature for FRP, which has glass fibers in 90° direction (Yilmaz et al. 2016).



**Figure 5.** Comparison of experimental and CLT results for batch IV

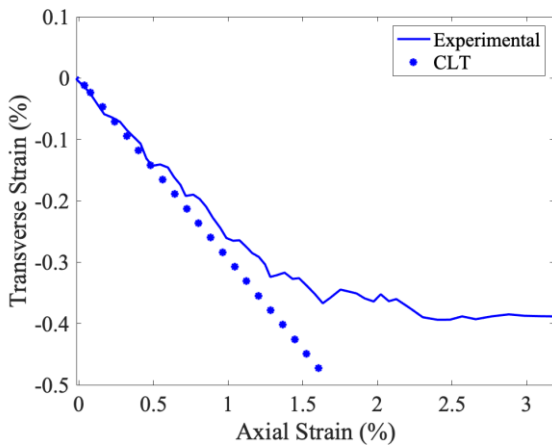
The evolution of axial strain to applied axial stress can be seen in Figure 6 for batch V, and it can be observed that the prediction of axial stress is better than the case of batch IV.



**Figure 6.** Comparison of experimental and CLT results for Batch V

Figure 7 reveals the CLT-predicted and experimentally measured transverse strain to axial strain for batch V. It depicts a relatively better correlation between the CLT and experiments for batch V compared to batch IV for transverse strain. This relatively better correlation for transverse strain might be due to the reduced number of 90° filaments layer for Batch V. Batch V has only four layers of 90° filaments, whereas batch IV has eight layers of 90° filaments. 90° filament layers are responsible for transverse crack formation. A decrease in the number of 90° filament layers causes a reduction in the number of transverse cracks. Thus, the load transfer from the axial

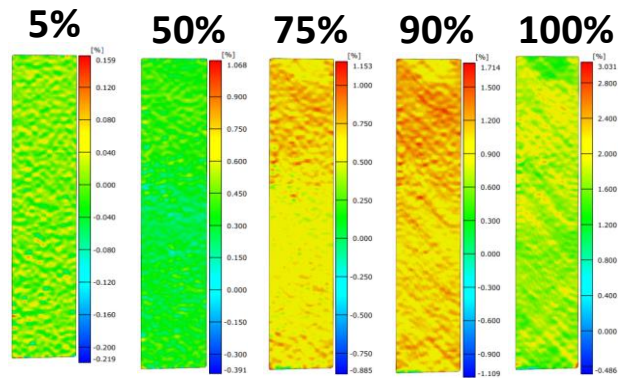
direction to the lateral direction is not interrupted. As the axial load increases, transversal load also increases. So the increase in the transversal load causes more contraction in the lateral direction.



**Figure 7.** Comparison of experimental and CLT results for batch V

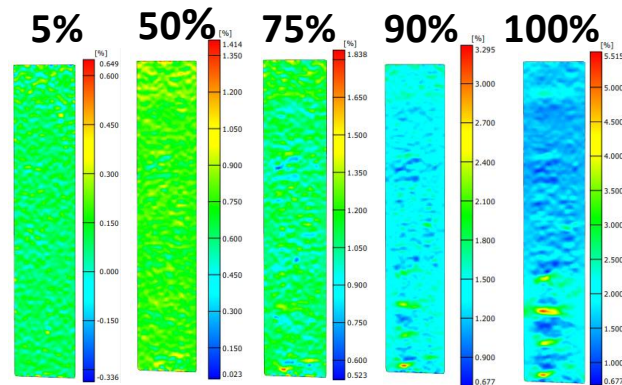
### 3.2. Digital Image Correlation

The full-field strain contours of the specimens are obtained through ARAMIS professional 2016 software, where “3-2-1 alignment” is used to define the coordinate system for synchronizing the DIC alignment as per the Instron loading direction. Figure 8, Figure 9, and Figure 10 represent the specimens’ strain ( $\epsilon_x$ ) contours at different percentages of the load. In the case of Batch III specimen (Figure 8), the strain is distributed across the specimen, indicating that load from Instron is appropriately distributed across the gauge length of the specimen, which will not be the case if there are defects or a high-stress concentration region inside the specimen. As the load progresses at 50%, the higher strain is located at the top and bottom region of the specimen due to the grips, while the middle region of the gauge length has lower strain distribution. As the load progresses towards 70% to 100%, the shear imprints start arising predominantly due to the 45° deposition direction, which causes in-plane shear strength inside the specimen.



**Figure 8.** A strain map evolution of a representative specimen from batch III

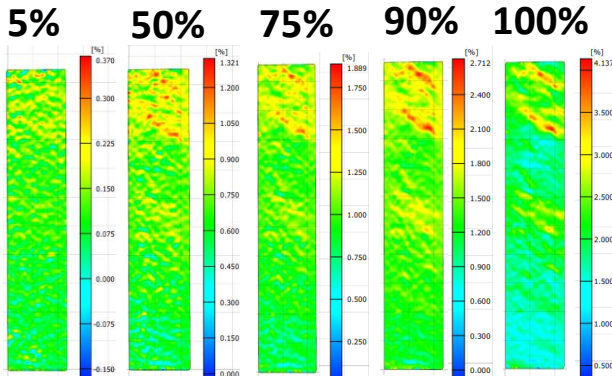
In the case of the Batch IV specimen (Figure 9), the strain concentration is higher at the top of the gauge length, which is closer to the moving head of the Instron. At 50% load level, the strain is distributed across the specimen, but the higher concentration is near the top and bottom grip. It can be observed that at 75% load level, the strain field is divided into high and low strain regions inside the gauge length due to 0° and 90° deposition direction. The 90° deposition is in the transverse direction to the loading direction, which causes failure initiation at a lower load level visible in 75% load level contour. It progresses up to 100% load level, and this transverse crack propagation causes failure of the specimen.



**Figure 9.** A strain map evolution of a representative specimen from batch IV

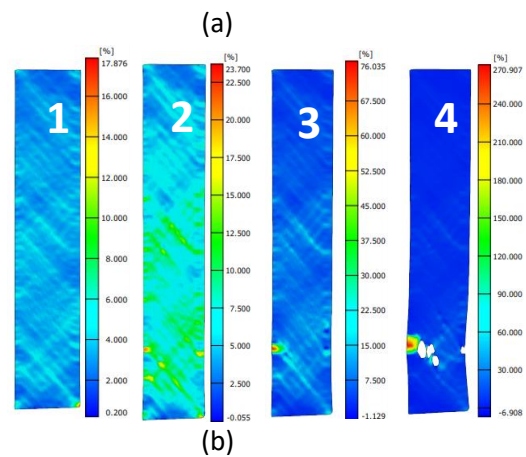
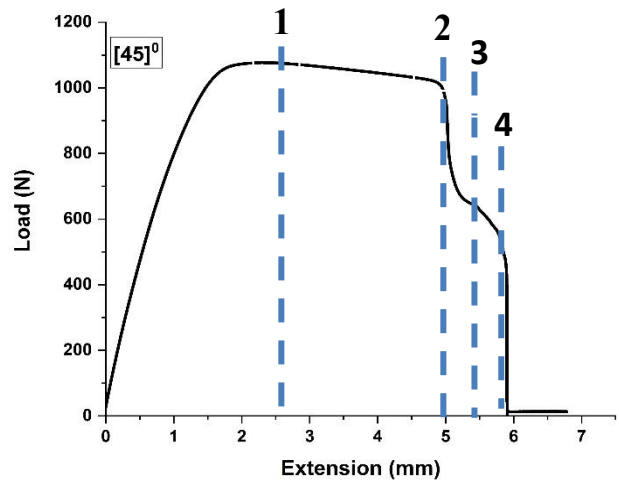
Figure 10 represents the Batch V specimen where at lower load level (5%), the strain distribution is heterogeneous, and even at lower load level, higher strain is recorded at the top grip of the specimen. At 50% load level, the shear imprint is significant near the top grip region while the bottom grip region

shows lower strain region formation, which depicts that the load is heterogeneously distributed across the gauge length. At 100% load level, the shear imprints are predominantly visible near the upper part of the gauge length, while the bottom part of the gauge length has a lower strain.



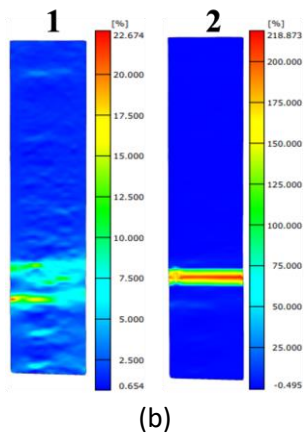
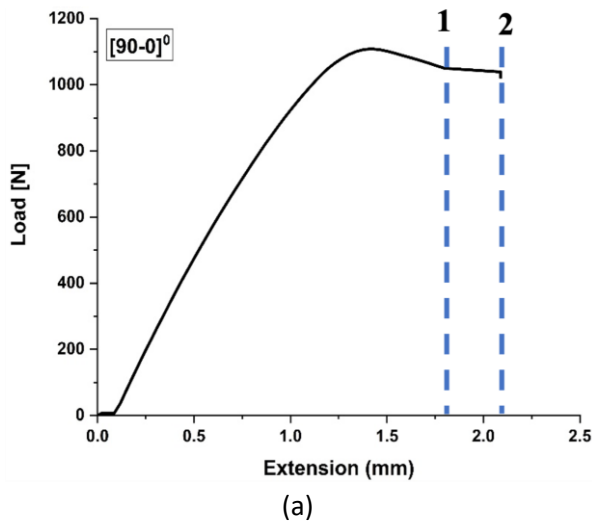
**Figure 10.** A strain map evolution of a representative specimen from batch V

After reaching the ultimate tensile load, the load starts decreasing, and the plastic specimens where plastic deformation has initiated progress, which decreases the load. In Figure 11 (a), four different points are marked for a Batch III specimen, and their correspondent strain contours are also exhibited at In Figure 11 (b). At “point 1,” where load starts declining, the shear imprints can be observed, whereas at “point 2,” the global failure initiated near the bottom grip. It progresses in a 45° direction, which is visible in the “point 3” strain map and causes final failure at “point 4”.



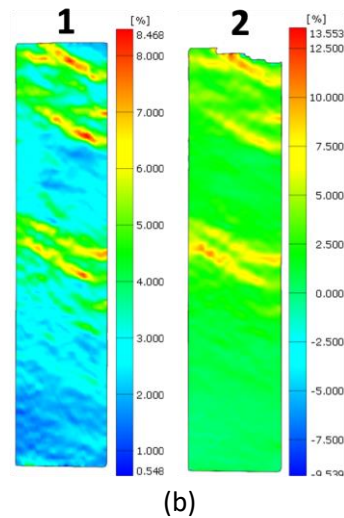
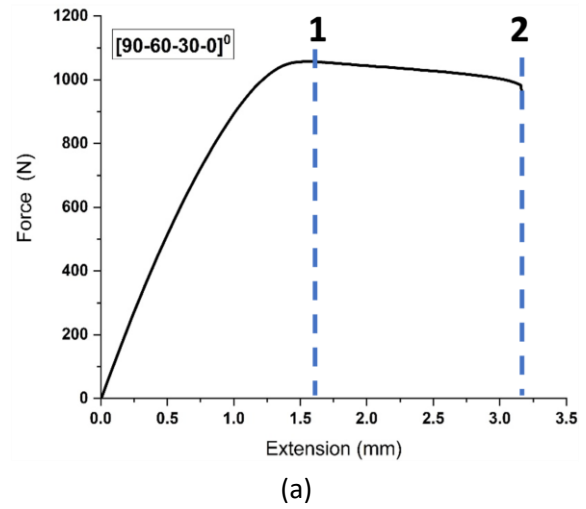
**Figure 11.** (a) Load-extension graph, and (b) Strain evolution of a Batch III specimen

Similarly, in Batch IV specimen, Figure 12 (a) and (b) exhibits the load vs. extension curve, and two points are marked on this curve along with their corresponding strain distribution images. At “point 1” highlights the formation of a major crack which initiated due to accumulation at the earlier stages of the test as already shown in Figure 8. This major crack further progresses and causes global failure, indicated by “point 2”.



**Figure 12.** (a) Load-extension graph, and (b) Strain evolution of a Batch IV specimen

In the case of Batch V, the heterogeneous strain distribution across the gauge length until ultimate tensile load (Figure 10) causes failure initiation, which causes the decrease in load and plastic deformation inside the specimen. During the plastic deformation region, two points are highlighted in Figure 13 (a) and their strain evolution can be seen in Figure 13 (b). The “point 1” initiates immediately after the ultimate tensile strength, where high strain imprints are visible near the top grip and middle section of the gauge length. As the test proceeds, the specimen fails at “point 2,” and the failure occurs near the top grip. From the strain contours of the fused deposited 3D printed plastic specimens, it can be stated that DIC can predict the failure region even at lower load levels.



**Figure 13.** (a) Load-extension graph, and (b) Strain evolution of a Batch V specimen.

#### 4. Conclusion

This study aims to analyze the applicability of CLT theory to FDM 3D printed plastic parts by analyzing damage initiation and progression by using Digital Image Correlation techniques. For that purpose, plastic tensile test samples are produced with different deposition angles. Elastic constants, such as in-plane shear modulus ( $G_{12}$ ), longitudinal elastic modulus ( $E_{11}$ ), transverse elastic modulus ( $E_{22}$ ), and major Poisson’s ratio ( $\nu_{12}$ ), are calculated experimentally, then used for the Classical Lamination Theory for two different sets of samples. The strain field on the surface of the batch IV & V samples is measured with a DIC camera to compare it with CLT-calculated axial and transversal strains. After that, full-field surface strain mapping of corresponding batches reveals the failure of FDM 3D-printed samples with alternating deposition

directions in each layer under the tensile load. Following conclusions are drawn in this study:

- 1) It can be observed that the direction of deposition significantly affects the elastic properties of FDM 3D printed samples.
- 2) Axial stress and strain values calculated by Classical Lamination Theory, which considers a transversely isotropic material symmetry, can be validated by experimentally measured values.
- 3) Transverse strain measured by the DIC camera indicates a different trend than that calculated with CLT for batch IV. It can be concluded that this significant difference between the experiment and CLT comes from the transverse crack. In the experiment, load transfer from the axial direction to the transverse direction is interrupted as the density of transverse crack increases. Thus, axial stress is not transferred to the transverse direction. As a result, the tensile test sample does not experience a contraction as much as predicted by CLT.
- 4) For both batch IV & V, when compared with the experiment, CLT underestimates the stress values corresponding to the same axial strain. Although a clear explanation for this behavior is not found, this behavior is also reported in the literature for FDM 3D printed tensile samples. (Casavola *et al.* 2016).
- 5) With the DIC, It is possible to reveal shear imprints over the surface of 3D-printed polymers as well as damage initiation and progression with a final failure.

#### **Acknowledgment**

This work was partially supported by the Faculty of Engineering at Abdullah Gul University (AGU) and Sabancı University Integrated Manufacturing Research (SU-IMC) and Application Center. The authors gratefully acknowledge the help of Aynur Akgül (AGU) for production of FDM 3D-printed samples and Umut Kılıç (SU-IMC) for his help in mechanical testing.

#### **5. References**

Alaimo, G., Marconi, S., Costato, L., & Auricchio, F. 2017. Influence of meso-structure and chemical

composition on FDM 3D-printed parts. *Composites Part B: Engineering*, **113**, 371–380.

Alexander, P., Allen, S., & Dutta, D. 1998. Part orientation and build cost determination in layered manufacturing. *Computer-Aided Design*, **30(5)**, 343–356.

Bacak, S., Varol, H. V. Ö., & Tatlı, M. 2020. Fdm Yöntemi İle Üretilen Pla Numunelerin Çekme Özelliklerine İşlem Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, **9(1)**, 209–216.

Casavola, C., Cazzato, A., Moramarco, V., & Pappalettere, C. 2016. Orthotropic mechanical properties of fused deposition modelling parts described by classical laminate theory. *Materials & Design*, **90**, 453–458.

Demircioğlu, P., Sucuoğlu, H. S., Böğrekci, İ., & Gültekin, A. 2018. The effect of three dimensional printed infill pattern on structural strength. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, **5(3)**, 785–796.

Erşan, K., Demiroğlu, Y. A., & Güldür, B. 2018. Design and Manufacturing of Real-Scale-Mockup-Car Door Via 3d Printer. *Journal of New Results in Science*, **7(3)**, 54–66.

Ghorpade, A., Karunakaran, K. P., & Tiwari, M. K. 2007. Selection of optimal part orientation in fused deposition modelling using swarm intelligence. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, **221(7)**, 1209–1219.

Giri, J., Chiwande, A., Gupta, Y., Mahatme, C., & Giri, P. 2021. Effect of process parameters on mechanical properties of 3d printed samples using FDM process. *Materials Today: Proceedings*, **47**, 5856–5861.

Gupta, A., Fidan, I., Hasanov, S., & Nasirov, A. 2020. Processing, mechanical characterization, and micrography of 3D-printed short carbon fiber reinforced polycarbonate polymer matrix composite material. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **107(7)**, 3185–3205.

Hanon, M. M., Alshammas, Y., & Zsidai, L. 2020. Effect of print orientation and bronze existence on tribological and mechanical properties of 3D-printed bronze/PLA composite. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **108(1)**, 553–570.

Internasional, A. 2014. ASTM D638-14 Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastic. *America Society for Testing and Material*.

Joshi, S. C., & Sheikh, A. A. 2015. 3D printing in aerospace and its long-term sustainability. *Virtual and Physical*

- Prototyping*, **10(4)**, 175–185.
- Kamaal, M., Anas, M., Rastogi, H., Bhardwaj, N., & Rahaman, A. 2021. Effect of FDM process parameters on mechanical properties of 3D-printed carbon fibre–PLA composite. *Progress in Additive Manufacturing*, **6(1)**, 63–69.
- Karakurt, I., & Lin, L. 2020. 3D printing technologies: techniques, materials, and post-processing. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **28**, 134–143.
- Kiendl, J., & Gao, C. 2020. Controlling toughness and strength of FDM 3D-printed PLA components through the raster layup. *Composites Part B: Engineering*, **180**, 107562.
- Kumar, N., Jain, P. K., Tandon, P., & Pandey, P. M. 2018. The effect of process parameters on tensile behavior of 3D printed flexible parts of ethylene vinyl acetate (EVA). *Journal of Manufacturing Processes*, **35**, 317–326.
- Lee, J.-Y., An, J., & Chua, C. K. 2017. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*, **7**, 120–133.
- Love, J. D., George, M. J., Aroom, K., & Gill, B. 2014. Inguinal hernia repair using 3 dimensional (3D) printed surgical instruments in the cadaveric model. *Journal of the American College of Surgeons*, **219(4, Supplement)**, e99.
- Masood, S H, Rattanawong, W., & Iovenitti, P. 2003. A generic algorithm for a best part orientation system for complex parts in rapid prototyping. *Journal of Materials Processing Technology*, **139(1)**, 110–116.
- Masood, Syed H, Rattanawong, W., & Iovenitti, P. 2000. Part build orientations based on volumetric error in fused deposition modelling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **16(3)**, 162–168.
- Panbarasu, K., Ranganath, V. R., & Prakash, R. V. 2021. An investigation on static failure behaviour of CFRP quasi isotropic laminates under in-plane and out-of-plane loads. *Materials Today: Proceedings*, **39**, 1465–1471.
- Pandey, P. M., Thrimurthulu, K., & Reddy \*, N. V. 2004. Optimal part deposition orientation in FDM by using a multicriteria genetic algorithm. *International Journal of Production Research*, **42(19)**, 4069–4089.
- Popescu, D., Zapciu, A., Amza, C., Baci, F., & Marinescu, R. 2018. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polymer Testing*, **69**, 157–166.
- Sachyani Keneth, E., Kamysny, A., Totaro, M., Beccai, L., & Magdassi, S. 2021. 3D Printing Materials for Soft Robotics. *Advanced Materials*, **33(19)**, 2003387.
- Tay, Y. W. D., Panda, B., Paul, S. C., Noor Mohamed, N. A., Tan, M. J., & Leong, K. F. 2017. 3D printing trends in building and construction industry: a review. *Virtual and Physical Prototyping*, **12(3)**, 261–276.
- Thrimurthulu, K., Pandey, P. M., & Venkata Reddy, N. (2004). Optimum part deposition orientation in fused deposition modeling. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **44(6)**, 585–594.
- Yavuz, İ., Erçek, E., & Yuran, A. F. 2021. Ulaştırma Sektöründe İmdat Çekici Tasarımı ve 3B Yazıcı ile Üretimi. In *International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies*, **5 (1)**, 46–49.
- Yilmaz, C., Akalin, C., Kocaman, E. S., Suleman, A., & Yildiz, M. (2016). Monitoring Poisson's ratio of glass fiber reinforced composites as damage index using biaxial Fiber Bragg Grating sensors. *Polymer Testing*, **53**, 98–107.
- Zaldivar, R. J., Witkin, D. B., McLouth, T., Patel, D. N., Schmitt, K., & Nokes, J. P. (2017). Influence of processing and orientation print effects on the mechanical and thermal behavior of 3D-Printed ULTEM® 9085 Material. *Additive Manufacturing*, **13**, 71–80.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 025702 (353-365)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 025702 (353-365)

DOI: 10.35414/akufemubid.1021086

Araştırma Makalesi / Research Article

## Al2024/SiC Kompozitlerin Yüksek SiC Takviyesi ile Üretimi ve Karakterizasyonu

Serhatcan Berk AKÇAY<sup>1</sup>, Temel VAROL<sup>\*1</sup>, Hüseyin Can AKSA<sup>1</sup>, Onur GÜLER<sup>1</sup><sup>1</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Trabzon.

e-posta: serhatakay@ktu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7492-4287><sup>\*</sup>Sorumlu yazar e-posta: tvarol@ktu.edu.trORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1159-5383>

e-posta: hcaksa@ktu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9086-6526>

e-posta: onurguler@ktu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9696-3287>

Geliş Tarihi: 09.11.2021

Kabul Tarihi: 10.03.2022

### Öz

#### Anahtar kelimeler

Al2024; Mekanik  
Öğütme; Metal Matris  
Kompozit; Sıcak  
Presleme; SiC

Bu çalışmada, ağırlıkça %10, %20 ve %40 SiC takviyesi içeren Al2024/SiC parçacıklarının mekanik öğütme (MÖ) yöntemiyle üretimi ve üretilen bu parçacıkların sıcak presleme (SP) yöntemiyle sıkıştırılması gerçekleştirilmiştir. Yapı içerisinde değişen ağırlık oranlarında (%10, 20 ve 40) SiC toz takviyesinin morfoloji, mikro yapı, element analizi, sertlik ve yoğunluk özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda MÖ işlemi ile elde edilen homojen parçacıklar sayesinde mikro yapıda homojen bir element dağılımı gözlemlenmiştir. Ancak, yapıda ağırlıkça artan SiC toz miktarının porozite oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça %10, %20 ve %40 SiC içeriğine sahip kompozit numunelerin % bağıl yoğunluk değerleri sırasıyla %99.060, %98.301 ve %95.252 olarak ölçülmüştür. Yapıdaki SiC tanecik takviyesinin ağırlığının artmasıyla sertlik değerlerinde çok yüksek bir artış gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %10, %20 ve %40 SiC toz içeren Al2024/SiC kompozit malzemeler için sertlik değerleri sırasıyla 177.23 HV(0.5), 250.617 HV(0.5) ve 316.67 HV(0.5) olarak ölçülmüştür.

## Production and Characterization of Al2024/SiC Composites with High SiC Reinforcement

### Abstract

#### Keywords

Al2024; Hot-Pressing;  
Mechanical Milling;  
Metal Matrix  
Composite; SiC

In this study, the production of Al2024/SiC particles containing 10%, 20% and 40% by weight SiC reinforcement by mechanical milling (MM) method and the compaction of these produced particles by hot pressing (SP) method were carried out. The effects of SiC particle reinforcement in varying weight ratios (%10, 20 and 40) in the structure on morphology, microstructure, elemental analysis, hardness and density properties were investigated. As a result of the experimental studies, a homogeneous elemental distribution was observed in the microstructure thanks to the homogeneous particles obtained by the MM process. However, it was determined that the amount of SiC particles increasing in weight in the structure caused the formation of porosity. The % relative density values of the composite samples with 10, 20 and 40 wt% SiC contents were measured as 99.060%, 98.301% and 95.252%, respectively. A very high increase in hardness values was observed with the increase in weight of SiC particle reinforcement in the structure. Hardness values were measured as 177.23 HV(0.5), 250.617 HV(0.5) and 316.67 HV(0.5) for Al2024/SiC composite materials containing 10, 20 and 40 wt% SiC particles, respectively.

## 1. Giriş

Alüminyum (Al), yer kabuğunda yaklaşık %8 oranında bulunan (Bengt, 2015) ve en bol metalik elementler arasında yer alan (Ashikhmina vd. 1979) bir element olmakla birlikte, sahip olduğu düşük yoğunluk ( $2,7 \text{ gr/cm}^3$ ) (Hatch 1984) özelliği ile havacılık, otomobil, uzay sanayii gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmakta olan bir metaldir. Saf Al, %99,99 saflık değerine sahip hali ile 45 MPa çekme mukavemeti değeri ve 50 mm'de %50 uzama özelliğine sahiptir (Hatch 1984) ve bu değerleri ile oldukça sünek olduğu anlaşılmaktadır. Saf haldeki Al'nin mukavemet artırma yöntemleri araştırma konusu olmuştur. Farklı elementler ile alaşımlama yöntemi de saf Al'nin mukavemetini arttırmak için kullanıla temel yöntemlerden birisidir. Al alaşımları, hafif olmaları ve kolaylıkla şekillendirilebilme özelliklerine ek olarak kolaylıkla birleştirilebilme, işlenebilme ve kaplama yöntemlerine uygunlukları ile mühendislik malzemesi olarak kullanılması oldukça uygun malzemelerdir. Ayrıca, Al alaşımlarının sahip olduğu elektriksel ve termal iletkenlik özellikleri, korozyona karşı çok üstün bir direnç göstermeleri de kullanım alanlarını arttırmaktadır (Frank, 2000). Al alaşımları kimyasal kompozisyonlarında yer alan ana alaşım elementlerine göre isimlendirilmektedir. 2XXX alaşımı olarak isimlendirilen Al alaşımı, temel alaşım elementleri olarak Al ve bakır (Cu) içeren, magnezyum (Mg) başta olmak üzere farklı alaşım elementlerini de içinde barındıran bir alaşımdır. Al ile Cu elementleri arasında oluşan  $\text{CuAl}_2$  bileşiği gibi yüksek sertliğe sahip fazlar, malzemenin sertlik ve dayanım özelliklerini arttırmaktadır. Ayrıca, şekillendirilebilirlik özellikleri yüksek olan 2XXX serisi Al alaşımları yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gavgalı vd. 1995, Durmuş vd. 2003, Erdoğan vd. 2014). Al2024 alaşımı, 2XXX serisi Al alaşımları içerisinde yer almaktadır ve duralümin olarak adlandırılmaktadır. Al alaşımları arasında sertlik, mukavemet ve uzama değerleri bakımından kıyaslandığında en yüksek özelliklere sahip alaşımlardan bir tanesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Al2024 alaşımı, sahip olduğu üstün

özellikler ile otomotiv endüstrisi başta olmak üzere, raylı sistemler, savunma sanayii, havacılık sanayii gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Aydın ve Bayram 2010).

Metal matrisli kompozit (MMK)'ler sünek bir metalik matris içerisine sert ya da sünek bir takviye malzemesinin takviye edilmesi ile üretilmektedirler. Seramik toz takviyeli MMK'ler takviye edilmemiş metaller ile kıyaslandıklarında seramik tozların yapıya kazandırdığı yüksek sertlik özelliklerinden dolayı çok daha yüksek mekanik özellikler sergilemektedir. Ayrıca yine seramik tozun yapıya kazandırmış olduğu yüksek aşınma direnci de seramik takviyeli MMK'lerin kullanım alanlarını arttırmaktadır. Al ve alaşımları MMK üretimi için yaygın olarak kullanılmakta olan metal ve alaşımları arasında yer almaktadır. Bununla birlikte alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bor karbür ( $\text{B}_4\text{C}$ ) ve siliyum karbür (SiC) gibi sert seramik tozlar ile takviye edilmiş Al alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri, tribolojik özellikleri ve korozyon direnci özelliklerine dair literatürde birçok çalışma mevcuttur. MMK üretimi için takviye malzemesi olarak kullanılabilen SiC, sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı ( $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ ), düşük yoğunluk ( $3,21 \text{ gr/cm}^3$ ) ve yüksek sertlik ( $\text{HV}_{10} \geq 22 \text{ GPa}$ ) (CeramTec 2021) özellikleri ile yüksek sıcaklık uygulamaları da olmak üzere birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Ancak, oldukça sert olması nedeniyle işlenmesi zor olan SiC, takviye malzemesi olarak kompozit yapıların oluşturulmasında daha yaygın bir kullanıma sahiptir (Basavarajappa vd. 2007, Kök ve Özdin 2007, Uthayakumar vd. 2013, Ji vd. 2013, Veličković vd. 2017, Panwar ve Chauhan 2018).

MÖ yöntemi ergitilerek üretilmesi zor olan ya da ergitme yöntemi ile birbiri içinde çözünemeyen iki ya da daha fazla bileşenin deformasyona bağlı olarak katı çözelti halinde üretilmelerini içeren bir üretim yöntemidir. Özellikle metal ve seramik tozlarının kullanılması ile üretimi gerçekleştirilecek olan MMK'lerin hazırlanmasında MÖ yöntemi oldukça etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmakta ve homojen toz karışımı elde edebilmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Suryanarayana vd. 2011, Luo vd. 2012, Varol ve Çanakçı 2013).



Bai ve diğerleri (2019) yapmış oldukları çalışmada, ortalama toz boyutu 3µm olan SiC tozların hacimce %25 olacak şekilde Al<sub>2124</sub> matrise takviye edildiği MMK malzemeleri kullanmışlardır. Yapmış oldukları çalışmada kullanmış oldukları SiC takviyeli MMK yapının tungsten karbür (WC) ve polikristalin elmal ile işlenebilirliği üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Erturun ve Şahin (2019), mekanik öğütme yöntemiyle Al-SiC kompozitlerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarının sonucu olarak öğütülmüş kompozit tozların toz boyutlarının öğütülmemişlere göre daha küçük olduğunu ortaya koymuşlardır. Ek olarak, artan öğütme süresinin SiC tozlarının Al matris içine gömülmesine ve buna bağlı olarak hem yüksek sertlik hem de homojen bir dağılım elde edilmesine katkı sağladığını ortaya koymuşlardır. Arık (2019), Al-SiC kompozit üretimi üzerine yaptığı çalışmasında Al ve SiC tozlar ve 10 mm çapa sahip bilyeler kullanarak 2 saat süre ile mekanik karıştırma işlemi gerçekleştirmiştir. Ardından 500 MPa basınç altında üretmiş olduğu kompozit tozları preslemiştir. Çalışması kapsamında gerçekleştirdiği eğme testleri neticesinde Al-SiC kompozit malzemelerin eğilme deformasyonunun saf Al ile kıyaslandığında neredeyse %22,8 daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. Sertlik değerlerinde ise kompozit malzemenin sertlik değerinin saf Al ile kıyaslandığında %30,9 daha yüksek olduğu sonucuna ulaşmıştır. Ye ve diğerleri (2019) yapmış oldukları çalışmada, ağırlıkça %65 oranında 10µm ve 50 µm toz boyutuna sahip SiC toz içeriğine sahip Al/SiC kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmalar sonucunda 10 µm toz boyutuna sahip SiC tozlar ile takviye edilmiş Al matrisli kompozitlerin, 50 µm SiC tozlar ile takviye edilmişlere göre daha yüksek akma dayanıma sahip olduğunu raporlamışlardır. Dwivedi ve diğerleri (2014) yapmış oldukları çalışmada, A356/SiC kompozitlerin karıştırmalı döküm yöntemiyle üretimi ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar yürütmüşlerdir. Yapmış oldukları çalışmalar neticesinde %15 SiC takviyeli kompozit yapının sertliğinin 104,66 BHN ve çekme mukavemetinin 309,83 MPa olduğu

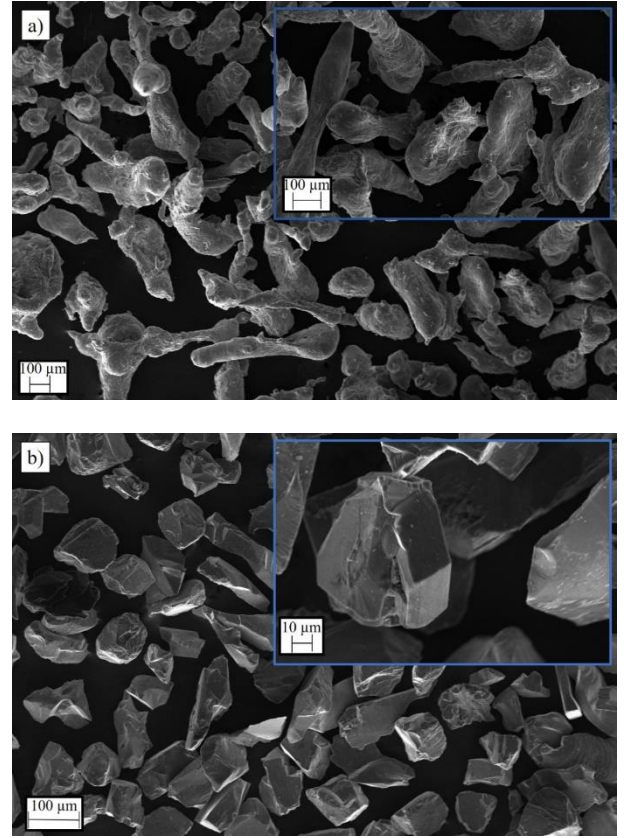
sonucuna ulaşmışlardır. Soltani ve diğerleri (2017), Rahman ve Rashed (2015) yapmış oldukları çalışmalarda Al/SiC kompozitlerin karıştırmalı döküm yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmişler ve %20 SiC takviyeli Al/SiC kompozitin 10 N yük altında en yüksek aşınma direncine sahip olduğunu raporlamışlardır. Rana ve diğerleri (2015) yapmış oldukları çalışmada, 35 µm toz boyutuna sahip SiC tozlar kullanarak Al<sub>5083</sub>/SiC kompozitlerin mekanik karıştırma yöntemiyle üretimi ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmalar neticesinde ağırlık artan SiC takviye oranı ile sertlik ve çekme mukavemetinin arttığını, bununla birlikte %10 SiC içeren Al<sub>5083</sub>/SiC kompozitin 77 BHN sertlik ve 350 MPa çekme mukavemetine sahip olduğunu raporlamışlardır. Venkataraman ve Sundararajan (2000) yapmış oldukları çalışmada, Al<sub>7075</sub>/SiC kompozitlerin toz metalurjisi yöntemiyle üretimi ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan SiC tozların ortalama toz boyutunun 2,5 µm olduğu çalışmalarında %40 SiC takviyeli Al<sub>7075</sub>/SiC kompozitin sertlik değerinin 78 HV olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Erturun ve diğerleri (2020) yapmış oldukları çalışmada farklı ağırlıkça takviye oranlarına sahip Al, Zn, Mg, Cu ve SiC partikülleri 5 ve 10 saat süre ile mekanik öğütme işlemine tabi tutmuşlardır. Deneysel çalışmaları neticesinde 10 saatlik öğütme süresinin kullanıldığı %6 Zn içeriğine sahip malzemenin kristal boyutunun 51 nm'den 35 nm'ye düştüğünü ve bunun en uygun kristal boyutu olduğunu ortaya koymuşlardır. Elde ettikleri sonuçlar neticesinde mekanik öğütme süresinin artmasıyla kristal boyutunun azaldığını raporlamışlardır. Kaushik ve Rao (2016) yapmış oldukları çalışmada, mekanik karıştırma yöntemi ile Al<sub>6082</sub>/SiC/Gr hibrit kompozitlerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada kullandıkları SiC tozlara ait ortalama toz boyutunun 32 µm, Gr tozlara ait ortalama toz boyutunun ise 40 µm olduğunu ve mekanik karıştırma işleminin 400 devir/dk karıştırma hızında 10 dakika süre ile gerçekleştirildiğini raporlamışlardır. Yapmış oldukları çalışmaların

sonucunda Al6082, Al6082/SiC ve Al6082/SiC/Gr kompozitlere ait sertlik değerlerinin sırasıyla 52 HBW, 67 HBW ve 60 HBW olduğunu ortaya koymuşlardır. Bandil ve diğerleri (2019) yapmış oldukları çalışmada, Al-Si alaşımının yaklaşık toz boyutu 50 µm (300 mesh) olan SiC tozlar ile %0-20 ağırlıkça takviye oranlarında takviye edilmesi ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir ve yapmış oldukları çalışmalar neticesinde ağırlıkça %15 SiC takviyeli kompozit yapının en yüksek sertliğe sahip olduğunu raporlamışlardır.

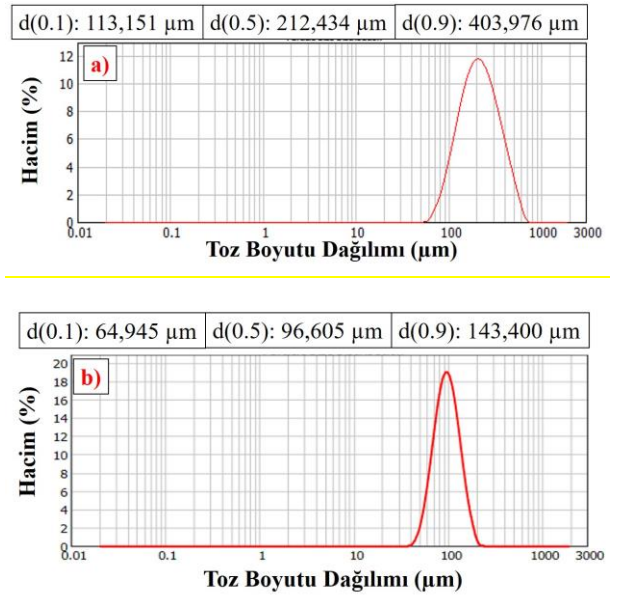
Bu çalışmada, Al2024 ve SiC tozların MÖ ve SP yöntemleri kullanılarak MMK olarak üretimi ve karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. MÖ yöntemi ile üretilen Al2024/SiC tozlar ağırlıkça %10, %20 ve %40 SiC takviyesi içermektedir. Deneysel çalışmalar sonucu üretilen malzemelerin morfoloji, mikroyapı, elementel analiz, sertlik ve yoğunluk özellikleri belirlenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada matris malzemesi olarak Al2024 (%99,9 saflık) ve takviye malzemesi olarak SiC (%99,9 saflık) tozlar kullanılmıştır. Al2024 tozlar çubuk benzeri morfolojiye sahiptir ve ortalama toz boyutu 212,434 µm'dir. SiC tozlar ise düzensiz morfolojiye sahiptir ve 96,605 µm ortalama toz boyutuna sahiptir. Al2024 ve SiC tozların morfoloji incelemelerini içeren SEM görüntüleri Şekil 1'a ve b'de, toz boyutu dağılım grafikleri ise Şekil 2a ve b'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Matris ve takviye tozların morfoloji incelemelerine ait SEM görüntüleri; Al2024 (a) ve SiC (b).



Şekil 2. Matris ve takviye tozlara ait toz boyutu dağılım grafikleri; Al2024 (a) ve SiC (b).

Al2024/SiC tozların üretimi MÖ, kompozit malzeme üretimi ise SP yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Al2024/SiC tozların üretimi için gerçekleştirilen MÖ işlemlerinde ve tozların yoğunlaştırılarak kompozit malzeme üretimi için gerçekleştirilen SP deneylerinde kullanılan parametreler Çizelge 1'de yer almaktadır. MÖ işlemleri WC bilye (10 mm) ve hazne kullanılarak bilyeli öğütme makinesinde gerçekleştirilmiştir. MÖ işlemlerinde tozların işlem süresince ortaya

çıkan deformasyon ve bu deformasyonlara bağlı olarak gelişen ısı nedeniyle topaklanması ve özelliklerinin olumsuz etkilenmesini engellemek için işlem kontrol katkısı (İKK) olarak metil alkol kullanılmıştır. MÖ işleminde bilye : toz oranı (BTO) 10:1 olacak şekilde belirlenmiştir. MÖ sonrası elde kompozit tozlar sıcak iş takım çeliğinden yapılan presleme kalıbı içerisine şarj edilmiş ve ardından 100 ton kapasiteli hidrolik presleme cihazı ile SP işlemleri gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 1.** MÖ ve SP işlemlerinde kullanılan deney parametreleri.

Kod	MÖ				SP			
	Al2024 (% ağı.)	SiC (% ağı.)	Dönüş Hızı (dev./dk.)	İKK (L)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Basınç (N/mm <sup>2</sup> )	Süre (saat)
1	90	10						
2	80	20	400	0,01	6	560	500	3
3	60	40						

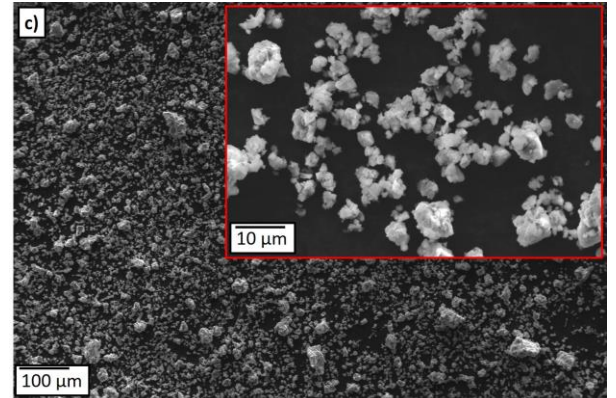
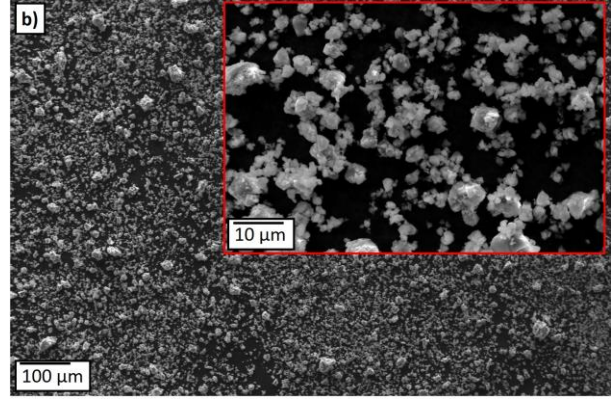
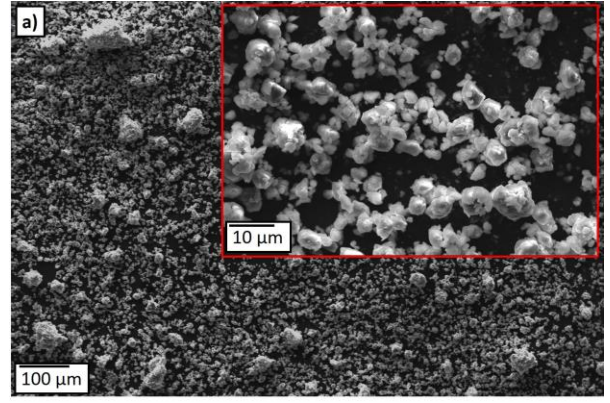
Bu çalışma kapsamında MÖ yöntemi ile üretimi gerçekleştirilen Al2024/SiC tozlara ve SP yöntemi ile yoğunlaştırma işlemlerinin ardından elde edilen kompozit numunelere ait morfoloji ve mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kompozit numunelere ait elementel haritalama analizi deneyleri EDS ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri otomatik sertlik ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri Vickers sertlik ölçümü yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve HV/0,5 sertlik birimi ile hesaplanmıştır. Yoğunlaştırılmış numunelere ait yoğunluk değerlerinin belirlenmesi için Arşimet prensibine uygun olarak Arşimet yoğunluk ölçümü deney düzeneği kullanılmış ve yoğunluk hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

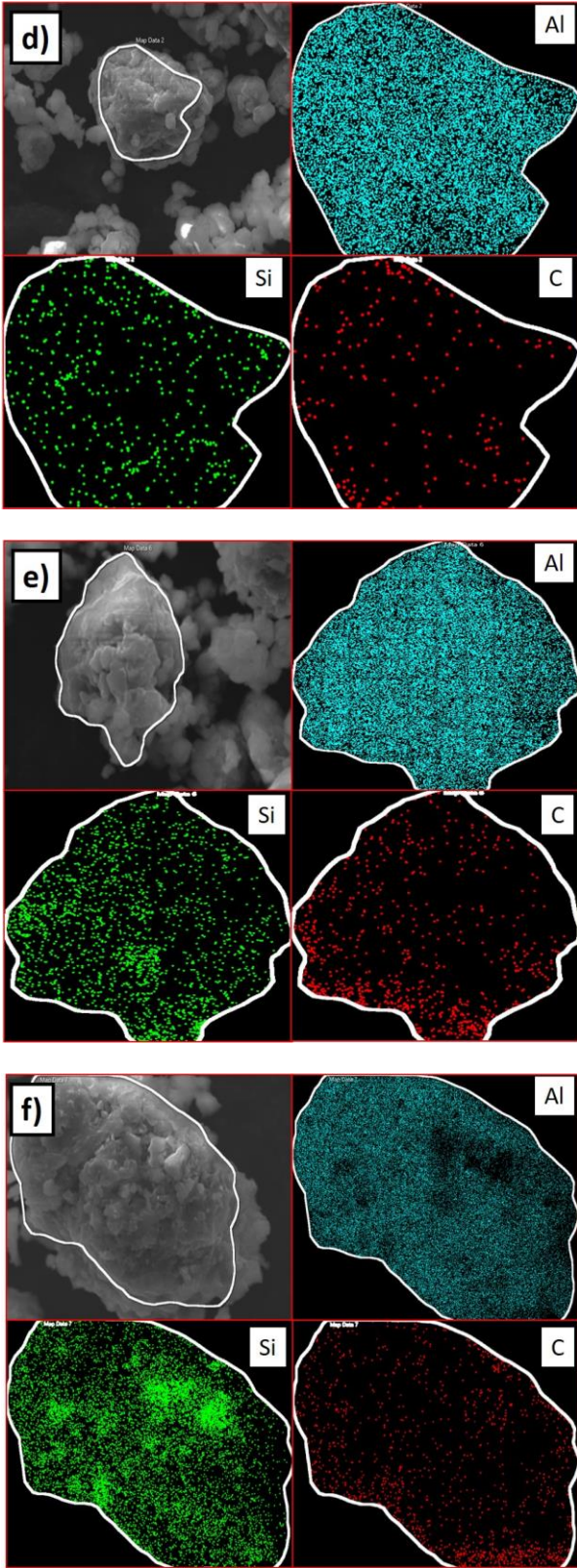
### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Morfoloji incelemeleri ve toz boyutu ölçümleri

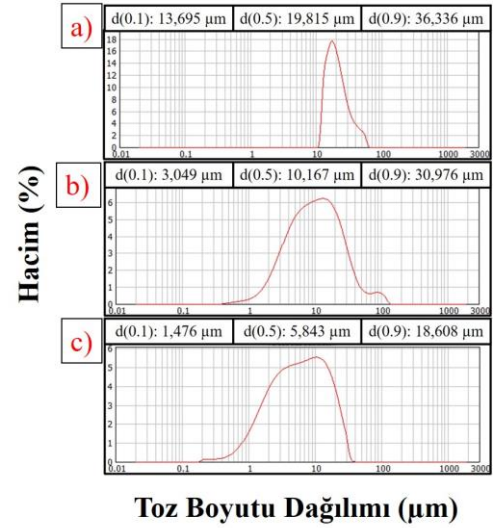
Al2024 ve SiC tozların Çizelge 1'de yer alan ağırlıkça oranları ve MÖ parametreleri doğrultusunda gerçekleştirilen MÖ işlemleri sonrasında elde edilen Al2024/SiC tozların morfoloji incelemelerine ait SEM görüntüleri Şekil 3a-c'de gösterilmektedir. Şekil 3.a incelendiğinde 1 numaralı deney olan %10 SiC takviyeli kompozit tozların MÖ işlemi sonrasında farklı bir morfolojiye sahip oldukları ve kompozit toz boyutunun oldukça azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, sünek matris tozların gevrek takviye tozlarının etrafında tıpkı bir kaplama tabakası gibi topaklandığı da anlaşılmaktadır. Bu durum 2 ve 3 numaralı deneylerde de benzer şekildedir ve kompozit toz boyutu ağırlıkça artan takviye oranı ile giderek azalmaktadır. Benzer sonuçlar literatür

çalışmalarında da yer almaktadır. Ek olarak, %10, %20 ve %40 SiC takviyeli kompozit tozlara ait her bir toz tanesi üzerinde yapılmış EDS haritalama deney sonuçları Şekil 3d-f’de gösterilmiştir. Şekil 3d-f incelendiğinde SiC yapısını oluşturan Si ve C elementlerine ait haritalama desenlerinin Al elementine kıyasla daha az olduğu ancak artan takviye oranıyla her iki elementin haritalama desenlerinin belirgin hale geldiği görülmektedir. Burada gerçekleşen mekanizma Al tozların MÖ sırasında SiC tozların etrafını çevrelemesi ve SiC tozların Al matris içerisine hapsolmesidir. Haritalama görüntülerinden anlaşılacağı gibi %10 takviye oranında homojen bir dağılım gözlenirken %20 takviye oranında bir miktar SiC tozun topaklanma eğilimine geçtiği belirlenmiştir. En yüksek oran olan %40 SiC takviyeli kompozit tozlarda ise topaklanma bölgelerinin arttığı açıkça görülmektedir. Seramik SiC takviye tozların %40 gibi yüksek oranlarda matris Al2024’e ilave edilmesiyle topaklanma bölgeleri tespit edilmiş olsa da ilave tozların matris içerisinde dağılımının başarılı bir şekilde gerçekleştiği, başka bir deyişle ıslatma özelliği kötü olarak bilinen seramik takviye-metal matris ara yüzeyine rağmen tamamıyla bir topaklanmanın gerçekleşmediği açıktır. Kamrani ve diğerleri (2007) yapmış oldukları çalışmada, 41,8 µm ortalama toz boyutuna sahip Al tozlar ile ortalama toz boyutu 1 µm olan SiC tozların hacimce %0, 1, 3, 5, 7 ve 10 SiC içeriği ile MÖ yöntemi kullanarak üretilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışma neticesinde artan takviye oranı ile elde edilen Al/SiC tozların toz boyutlarının sürekli azaldığını ortaya koymuşlardır. Literatürde yer alan çalışmalar benzer şekilde, artan takviye oranıyla azalan toz boyutu eğiliminde olan Al2024/SiC tozlara ait toz boyutu dağılım grafikleri Şekil 4a-c’de yer almaktadır. Şekil 4a-c incelendiğinde, %10, %20 ve %40 SiC takviyesi ile üretilen tozlara ait ortalama toz boyutlarının sırasıyla 19,815 µm, 10,167 µm ve 5,843 µm olarak belirlendiği görülmektedir. Bu durum literatür çalışmalarıyla uyumlu olarak MÖ işleminde, yapı içerisinde ağırlıkça artan seramik toz takviyesinin toz boyutunun azalmasına yol açtığını göstermektedir.





**Şekil 3.** MÖ yöntemi ile üretilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC tozların morfoloji incelemelerine ait SEM görüntüleri; %10 SiC takviyesi (a), %20 SiC takviyesi (b), %40 SiC takviyesi (c) ve EDS haritalama deney sonuçları; %10 SiC takviyesi (d), %20 SiC takviyesi (e), %40 SiC takviyesi (f).

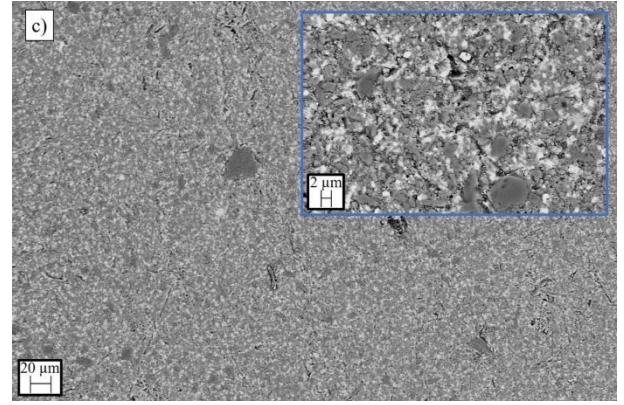
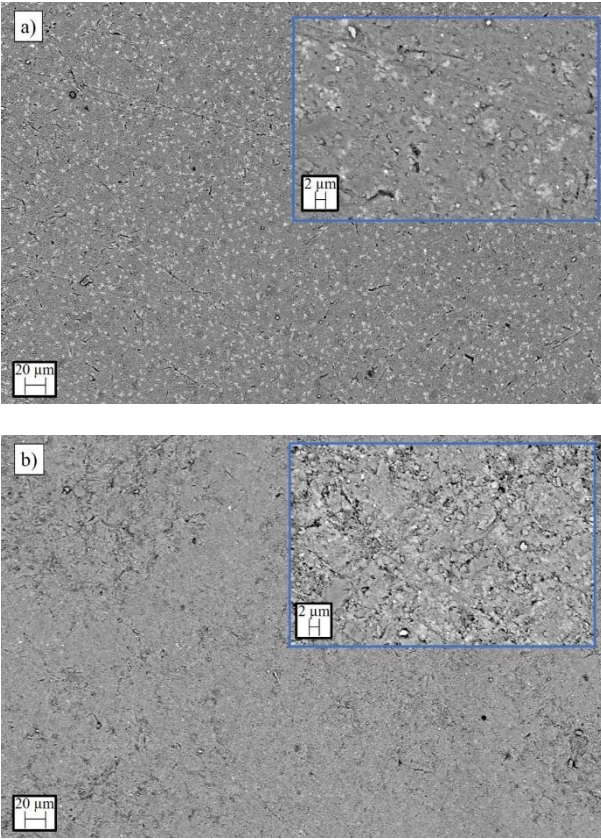


**Şekil 4.** MÖ yöntemi ile üretilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC tozlara ait toz boyutu dağılım eğrileri; %10 SiC takviyesi (a), %20 SiC takviyesi (b) ve %40 SiC takviyesi (c).

### 3.2. Mikroyapı incelemeleri ve elementel haritalama

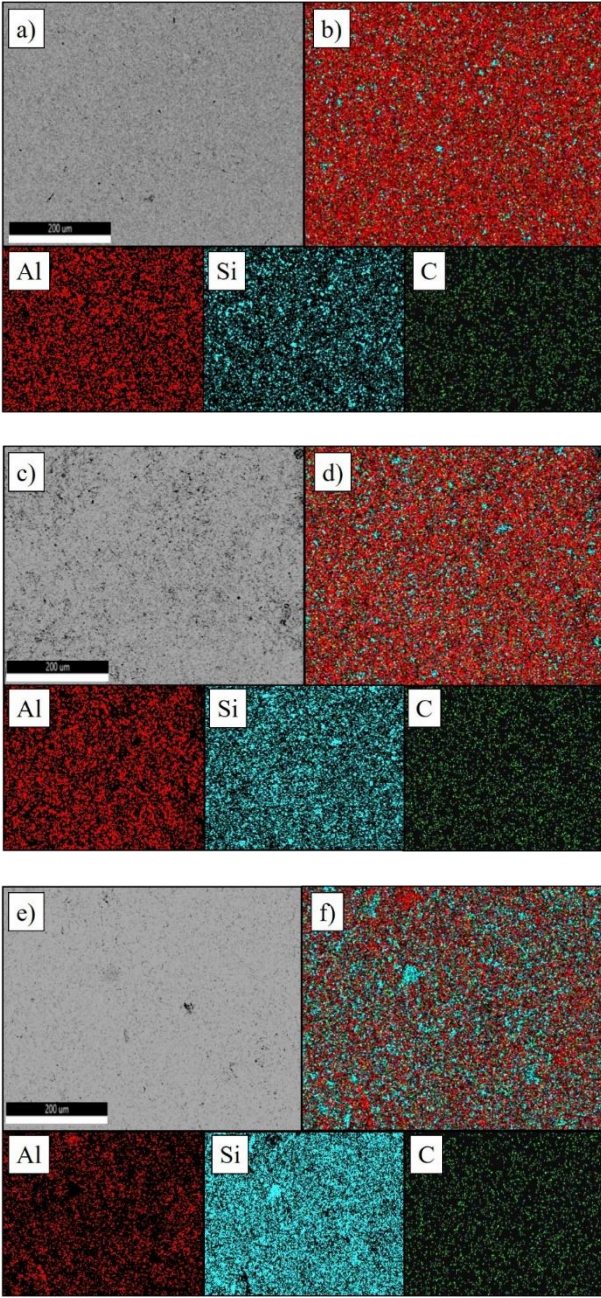
Şekil 5a-c, ağırlıkça farklı SiC takviyesi içeren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC kompozit malzemelerin mikroyapı incelemelerine ait SEM görüntülerini içermektedir. Şekil 5a-c incelendiğinde, ağırlıkça artan SiC takviyesi ile mikro yapıda porozite oluşumu eğiliminin arttığı görülmektedir. Bu durum sert tozların yoğunlaştırılabilme kabiliyetinin düşük olması ile ilişkilendirilebilir. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer durumlar söz konusudur. Çanakçı ve Varol (2014) yapmış oldukları çalışmada, Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>-SiC kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada ağırlıkça %2,5, 5 ve 10 SiC ve %10, 20, 30 ve 50 oranında Al içeren ağırlıkça %kalan olarak da geri dönüştürülmüş Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> talaşları kullanarak Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>/Al-SiC kompozitlerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Üretim yöntemi olarak SP yöntemi kullanmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları SiC tozlara ait ortalama toz boyutunun 16 µm olduğunu belirlemişlerdir. SP ile yoğunlaştırılan Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>/Al-SiC kompozitlerin mikro yapılarında artan SiC takviye oranıyla porozite oluşumunun arttığını gözlemişler ve bu durumun SiC tozların aglomerasyonu ve yoğunlaştırılabilme kabiliyetinin düşük olması ile ilişkili olduğunu raporlamışlardır. Hafizpour ve diğerleri (2009)

yapmış oldukları çalışmada, hacimce %0-30 arasında değişken oranda takviye edilen ve toz boyutu 50 nm ile 40 µm arasında değişken olan SiC toz takviyeli Al matrisli kompozitlerin sıkıştırılabilirliği ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmaların sonucunda, sert toz miktarının artması ve toz boyut oranına bağlı olarak yoğunlaşabilme kabiliyetinin doğrudan etkilendiği sonucuna ulaşmışlardır. Bu bağlamda literatürde yer alan çalışmalarla benzer sonuçlanan mikroyapı incelemeleri göstermektedir ki, artan sert takviye toz miktarı MMK'nin yoğunlaştırılabilme kabiliyeti üzerindeki en önemli parametrelerden biridir ve porozite oluşumuna yol açmaktadır.



**Şekil 5.** Al2024/SiC kompozit numunelerin mikroyapı incelemelerine ait SEM görüntüleri; %10 SiC takviyesi (a), %20 SiC takviyesi (b) ve %40 SiC takviyesi (c).

MÖ ve SP yöntemi ile üretilen Al2024/SiC kompozit malzemelere ait elementel haritalama görüntüleri Şekil 6a-f'de yer almaktadır. Şekil 6a ve b incelendiğinde, %10 SiC toz takviyesi içeren yapıda homojen bir dağılım olduğu görülmektedir. Bu durum Al2024/SiC tozların MÖ yöntemi ile üretilmesinin homojen bir mikroyapı elde etmek için oldukça etkin bir yöntem olduğunu kanıtlamaktadır. Homojen bir dağılım ihtiva eden yapının her bölgesinde fiziksel ve mekanik olarak aynı performansın sergileneceği göz önüne alındığında, bu çalışmada kullanılan MÖ ve SP parametrelerinin Al2024/SiC kompozit malzemelerin üretilmesi için oldukça etkin olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 6c-e ve d-f incelendiğinde, yapı içerisinde ağırlıkça artan SiC toz takviyesi ile Si ve C elementlerine ait yoğunluğun arttığı açık bir şekilde görülmektedir.



**Şekil 6.** Al2024/SiC kompozit numunelere ait mikroyapı; %10 SiC (a), %20 SiC (c), %40 SiC (e) ve elementel haritalama; %10 SiC (b), %20 SiC (d) ve %40 SiC (f) görüntüleri.

### 3.3. Sertlik ve Yoğunluk

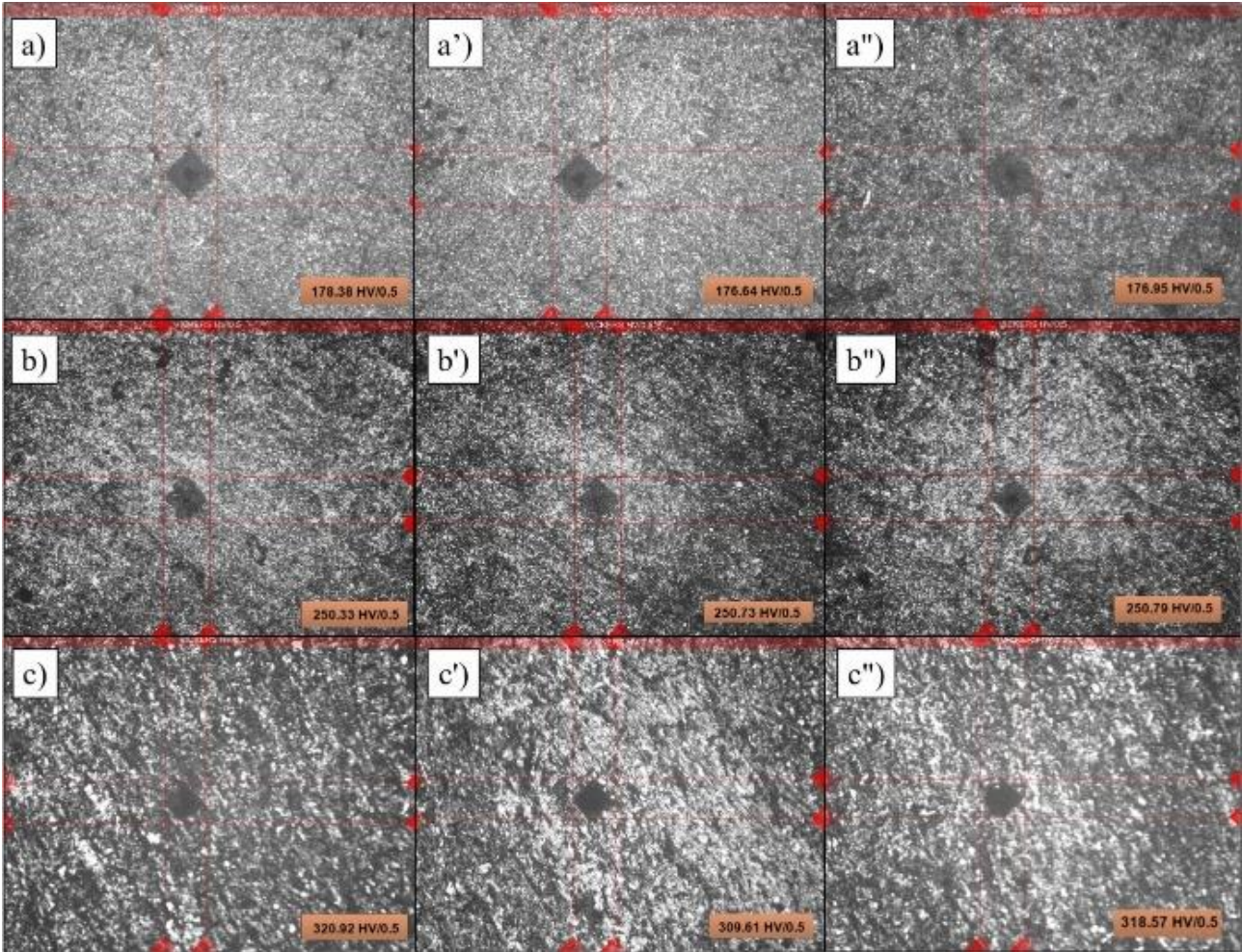
Al2024/SiC kompozit malzemelerin sertlik değerlerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen sertlik ölçüm deneylerine ait sertlik izi belirleme ve ölçümü görüntüleri Şekil 7'de gösterilmektedir. Şekil 7 incelendiğinde, her bir deney numunesi için üç farklı bölgeden sertlik ölçümü yapıldığı ve sertlik değerlerinin mikro yapının farklı bölgelerinde birbirine çok yakın olarak ölçüldüğü görülmektedir. Bu durum, elementel haritalama

bölümünde de anlatıldığı üzere mikro yapıda homojen dağılıma sahip olan matris ve takviye fazlarının yapının her bölgesinde aynı performansı gösterebilecek bir kompozisyon oluşturduğunu desteklemektedir. Ayrıca, artan SiC toz takviyesi ile yapının sertliğinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Sertlik değerleri %10 SiC takviyeli kompozit numune için ortalama 177,323 HV(0,5), %20 SiC takviyeli kompozit numune için ortalama 250,617 HV(0,5) ve %40 SiC takviyeli kompozit numune için 316,367 HV(0,5) olarak belirlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, MÖ ve SP yöntemi kullanılarak üretilen Al/SiC kompozit numunelere ait sertlik değerleri ile tutarlı olan sertlik değerleri elde edilmiştir. Gu (2006) yapmış olduğu çalışmada, nano (20-50nm) ve mikro (45 µm) SiC tozlar ile Al tozların %10 SiC takviyesi ile 20:1 BTO ve İKK olmadan MÖ yöntemi kullanarak Al/SiC ve Al/SiCnano tozların üretimini gerçekleştirmişlerdir. 450 °C sıcaklık parametresi ile SP yöntemi kullanarak yoğunlaştırdıkları kompozit malzemelerde artan presleme basıncı ile SiC tozların yapıda daha homojen bir dağılıma sahip olduğu gözlemlenmiştir. SiC tozların yapıda homojen dağılması, sahip oldukları yüksek sertlik özelliklerini yapının tüm bölgelerinde sergileyebileceklerini de ifade etmektedir. Kamrani ve diğerleri (2009) yapmış oldukları çalışmada, hacimce %1, 3, 5, 7 ve 10 SiC toz takviyesi içeren Al/SiC nanokompozitleri MÖ yöntemi kullanarak üretmişlerdir. Üretmiş oldukları Al/SiC tozları double pressing/sintering olarak isimlendirilen iki kez presleme ve sinterleme işlemlerinin uygulandığı proses ile önce argon atmosferinde 200 MPa basınç altında presledikten sonra 640 °C sıcaklıkta sinterlemişlerdir. Ardından, SiC toz içeriğine bağlı olarak 500-700 MPa aralığında presleme ve sonrasında 635 °C sıcaklıkta sinterleme işlemiyle nihai kompozit malzeme üretimini gerçekleştirmişlerdir. Üretmiş oldukları kompozit numunelere ait sertlik değerlerinin artan SiC takviye oranı ile arttığını ve %1 SiC takviyeli kompozit numune için 105 HV(0,5) olan sertlik değerinin %7 SiC takviyeli kompozit numune için 158 HV(0,5) olarak belirlendiğini raporlamışlardır. Literatür çalışmaları dikkate alındığında, bu

çalışmada yüksek SiC takviye oranları ile literatür çalışmalarından farklı olarak daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır.

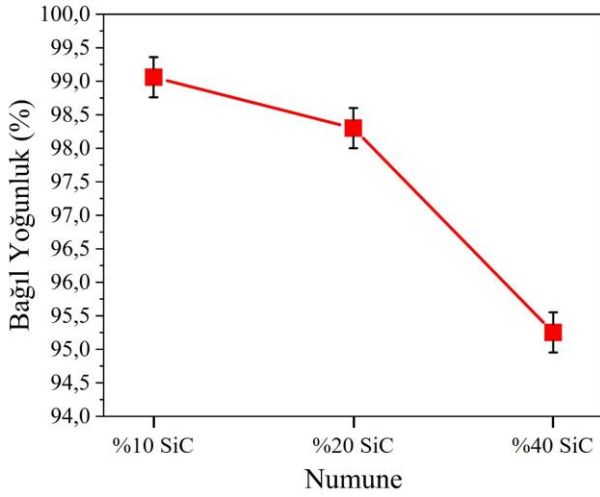
Bağıl yoğunluk değeri (%) Şekil 8’de yer almaktadır. Şekil 8 incelendiğinde, artan SiC toz miktarı ile %bağıl yoğunluğun azalan bir davranış gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu durum, SiC toz miktarının sıkıştırılabilirlik, başka bir deyişle yoğunlaştırılabilirlik, özelliğinin düşük olması ile açıklanabilir. Bağıl yoğunluk değerleri %10, 20 ve 40 SiC takviyeli Al2024/SiC kompozit malzemeler

için sırasıyla %99,060, %98,301 ve %95,252 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler göstermektedir ki yoğunlaştırılabilirliği düşük olan seramik tozların yapı içerisinde ağırlıkça oranı artsa bile bu çalışmada uygulanan SP işlemi ve parametreleri kompozit malzemelerin %100 yoğunluğa yakın değerlere ulaşabilmesini sağlamaktadır. Bu sonuç, bu çalışma kapsamında yoğunlaştırma deneylerinde kullanılan SP yöntemi parametrelerinin Al2024/SiC kompozit malzemelerin üretimi için oldukça uygun olduğunu destekler niteliktedir.



Şekil 7. Al2024/SiC kompozit malzemelere ait sertlik ölçüm deneyi incelemeleri; %10 SiC takviyesi (a, a', a''), %20 SiC takviyesi (b, b', b'') ve %40 SiC takviyesi (c, c', c'').





Şekil 8. Al2024/SiC kompozit numunelere ait bağlı yoğunluk grafiği.

#### 4. Sonuçlar

- Bu çalışma kapsamında MÖ yöntemi ile ağırlıkça %10, 20 ve 40 SiC takviyesi içeren Al2024/SiC tozların üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç morfolojileri ve toz boyutları ile kıyaslandığında (Al; çubuk benzeri morfoloji ve 212,434 µm ortalama toz boyutu ve SiC; düzensiz morfoloji ve 96,605 µm ortalama toz boyutu) MÖ işlemi sonrasında homojen bir morfoloji ve ağırlıkça artan seramik toz (SiC) oranı ile azalan bir toz boyutu sonuçları ortaya çıkmıştır. MÖ işleminin ardından gerçekleştirilen toz boyutu ölçümleri %10, 20 ve 40 SiC takviyesi içeren Al2024/SiC tozlar için sırasıyla 19,815 µm, 10,167 µm ve 5,843 µm'dir.
- SP yöntemi ile üretimi gerçekleştirilen Al2024/SiC kompozit numunelere ait mikroyapı görüntüleri ağırlıkça artan SiC toz takviyesi ile mikroyapı içerisinde porozite oluşumunun arttığını göstermektedir. Bu durum SiC tozların yüksek sertliğe sahip olması ve şekillendirilebilirlik özelliklerinin düşük olmasıyla ilişkilidir.
- Sertlik deneyleri sonucunda yapı içerisinde artan SiC toz miktarı ile sertlik değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Sertlik ölçüm deneyleri sonucunda ağırlıkça %10, 20 ve 40 SiC takviyesi içeren numunelere ait ortalama sertlik değerleri sırasıyla 177,23 HV(0,5), 250,617 HV(0,5) ve 316,67 HV(0,5) olarak belirlenmiştir.
- Arşimet yöntemi ile gerçekleştirilen yoğunluk ölçümleri sonrasında elde edilen bağlı yoğunluk

değerleri ağırlıkça %10, 20 ve 40 SiC içeren Al2024/SiC kompozit numuneler için sırasıyla %99,060, %98,301 ve %95,252'dir. Bu sonuçlar, yapı içerisinde artan SiC toz içeriğinin bağlı yoğunluğun azalmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır.

#### TEŞEKKÜR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü, FBA-2020-8478 numaralı proje ile bu çalışmanın yürütülmesinde maddi destek sağlamıştır. Yazarlar, desteklerinden dolayı BAP'a teşekkür etmektedir.

#### Kaynaklar

- Arık, H., 2019. Toz Metalurjisi Metoduyla Al-SiC Kompozit Malzeme Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, **7**(3), 741-754.
- Ashikhmina, N. A., Bogotikov, A. I., A. V. Gorshkov, A. V. Mokhov Et Al., Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 746 (1979) **4**, 958 – 961.
- Aydın H. Ve Bayram A. 2010. Farklı Isıl İşlem Koşullarındaki 2024 Alüminyum Alaşımlarının Korozyon Sonrası Mekanik Özelliklerindeki Kaybın Belirlenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **15**(1), 159-168.
- Bai, W., Roy, A., Sun, R., and Silberschmidt, V. V. 2019. Enhanced machinability of SiC-reinforced metal-matrix composite with hybrid turning. *Journal of Materials Processing Technology*, **268**, 149-161.
- Bandil, K., Vashisth, H., Kumar, S., Verma, L., Jamwal, A., Kumar, D., Singh, N., Sadasivuni, K.K. and Gupta, P. 2019. Microstructural, mechanical and corrosion behaviour of Al-Si alloy reinforced with SiC metal matrix composite. *Journal of Composite Materials*, **53**(28-30), 4215-4223.
- Basavarajappa, S., Chandramohan and G., Davim J. P. 2007. Application Of Taguchi Techniques To Study Dry Sliding Wear Behaviour Of Metal Matrix Composites. *Materials And Design*, **28**, 1393-1398.
- Canakci, A. and Varol, T. 2014. Microstructure And Properties Of AA7075/Al-SiC Composites Fabricated

- Using Powder Metallurgy And Hot Pressing. *Powder Technology*, **268**, 72–79.
- Durmuş, H.K., Okur, A. and Meriç, C. 2003. A Study On The Effects Of Cooling Conditions On Hardness Of AA 2014 And AA 2024 Aluminum Alloys. *Journal Of Engineering Sciences*, **9**, 9-13.
- Dwivedi, S.P., Sharma, S., Mishra, R.K. 2014. Microstructure And Mechanical Properties Of A356/SiC Composites. *Procedia Materials Science*, **6**, 1524–1532.
- Erdoğan, M., Güneş, İ. ve Erçetin, A. 2014. AA 2024 Alüminyum Alaşımının Doğal Yaşlandırma Yöntemi ile Mekaniksel Özelliklerin İncelenmesi. *15th International Materials Symposium (IMSP'2014)*, Denizli, Türkiye.
- Erturun, V. ve Sahin, O., 2019. Investigation of Microstructural Evolution in Ball-Milling of SiC Reinforced Aluminum Matrix Composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **57**, 687–696.
- Erturun, V., Çetin, S. ve Sahin, O., 2020. Investigation of Microstructure of Aluminum Based Composite Material Obtained by Mechanical Alloying. *Metals and Materials International*, **27**(6), 1662-1670.
- Frank, W. B., Haupin, W. E., Vogt, H., Bruno, M., Thonstad, J., Dawless, R. K. and Taiwo, O. A., 2000. Aluminum. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Gavgalı, M., Çetin, R., 1995. The Effect Of Homogenisation Temperature On The Micro Structure Of Aluminium Ingot Alloy (AA2014). *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, **2**, 41-46.
- Gu, W. L., 2006. Bulk Al/SiC Nanocomposite Prepared By Ball Milling And Hot Pressing Method. *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, **16**, 398-401.
- Hafizpour, H.R., Sanjari, M. and Simchi, A., 2009. Analysis Of The Effect Of Reinforcement Particles On The Compressibility Of Al–SiC Composite Powders Using A Neural Network Model. *Materials & Design*, **30**(5), 1518–1523.
- Hatch, J. E., 1984. Aluminum Its Properties and Physical Metallurgy. *American Society for Metals, Metals Park, Ohio*.
- Ji, R., Liu, Y., Zhang, Y., Cai, B., Li, X., and Zheng, C., 2013. Effect of machining parameters on surface integrity of silicon carbide ceramic using end electric discharge milling and mechanical grinding hybrid machining. *Journal of Mechanical Science and Technology*, **27**(1), 177-183.
- Kamrani, S., Simchi, A., Riedel, R., Seyed Reihani, S. M., 2007. Effect Of Reinforcement Volume Fraction On Mechanical Alloying Of Al–SiC Nanocomposite Powders. *Powder Metallurgy*, **50**(3), 276–282.
- Kaushik, N. C. and Rao, R. N. 2016. Effect of grit size on two body abrasive wear of Al 6082 hybrid composites produced by stir casting method. *Tribology International*, **102**, 52-60.
- Kok, M., Ozdin, K., 2007. Wear Resistance Of Aluminium Alloy And Its Composites Reinforced By Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. *Journal Of Materials Processing Technology*, **183**, 301–309.
- Luo, X. T., Yang, G. J. and Li, C. J., 2012. Preparation Of Cbnp/Nicral Nanostructured Composite Powders By A Step-Fashion Mechanical Alloying Process. *Powder Technology*, **217**, 591-598.
- Panwar, N. and Chauhan, A., 2018. Fabrication methods of particulate reinforced Aluminium metal matrix composite-A review. *Materials Today: Proceedings*, **5**(2), 5933-5939.
- Rahman, M. H. and Al Rashed, H. M., 2014. Characterization of silicon carbide reinforced aluminum matrix composites. *Procedia Engineering*, **90**, 103-109.
- Rana, R.S., Purohit, R., Soni, V.K., 2015. Characterization Of Mechanical Properties And Microstructure Of Aluminium Alloy-SiC Composites. *Materials Today: Proceedings*, **2**, 1149–1156.
- Sjögren, B., Iregren, A., Montelius, J., & Yokel, R. A., 2015. Aluminum. In *Handbook on the Toxicology of Metals*, 549-564.
- Soltani, S., Khosroshahi, R. A., Mousavian, R. T., Jiang, Z. Y., Boostani, A. F., and Brabazon, D., 2017. Stir casting process for manufacture of Al–SiC composites. *Rare Metals*, **36**(7), 581-590.

Suryanarayana, C., Klassen, T. and Ivanov, E., 2011. Synthesis Of Nanocomposites And Amorphous Alloys By Mechanical Alloying. *Journal Of Materials Science*, **46**(19), 6301-6315.

Uthayakumar, M., Aravindan, S., Rajkumar, K., 2013. Wear Performance Of Al–SiC–B4C Hybrid Composites Under Dry Sliding Conditions. *Materials And Design*, **47**, 456–464.

Varol, T. and Çanakçı, A., 2013. Synthesis And Characterization Of Nanocrystalline Al 2024–B4C Composite Powders By Mechanical Alloying. *Philosophical Magazine Letters*, **93**(6), 339-345.

Veličković, S., Stojanović, B., Babić, M. and Bobić, I., 2017. Optimization of tribological properties of aluminum hybrid composites using Taguchi design. *Journal of composite materials*, **51**(17), 2505-2515.

Venkataraman, B., Sundararajan, G. 2000. Correlation Between The Characteristics Of The Mechanically Mixed Layer And Wear Behavior Of Aluminium. Al-7075 Alloy And Al-MMC's. *Wear*, **245**, 22–38.

Ye, T., Xu, Y. and Ren, J., 2019. Effects Of SiC Particle Size On Mechanical Properties Of SiC Particle Reinforced Aluminum Metal Matrix Composite. *Materials Science And Engineering: A*, **753**, 146–155.

### **İnternet Kaynakları**

[ceramtec.com.tr/Seramik-Malzemeler/Silisyum-Karbur/](http://ceramtec.com.tr/Seramik-Malzemeler/Silisyum-Karbur/)  
(06.11.2021)

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 025703 (366-376)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 025703 (366-376)

DOI: 10.35414/akufemubid.1066566

Araştırma Makalesi / Research Article

## Biyouyumlu Polimerik Kürelerden 5-Fluorourasilin Kontrollü Salımı

Merve OLUKMAN ŞAHİN<sup>1</sup>, Oya ŞANLI<sup>2</sup><sup>1</sup>Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi, Tayfur Sökmen Kampüsü, Antakya, Hatay<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Teknikokullar, AnkaraSorumlu yazar e-posta: [merve.olukmansahin@mku.edu.tr](mailto:merve.olukmansahin@mku.edu.tr) ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9588-2661>  
[osanli@gazi.edu.tr](mailto:osanli@gazi.edu.tr) ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3794-6786>

Geliş Tarihi: 01.02.2022

Kabul Tarihi: 14.04.2022

### Öz

Primidin analogu olan 5-Fluorourasil (5-FU) çok çeşitli kanserlerin (meme, kolorektal, gastrointestinal vb.) tedavisinde kullanılan bir kemoterapi ajanıdır. Ancak, plazma yarı ömrünün kısa olması, kanser hücrelerine karşı düşük seçiciliği ve ciddi yan etkilere sebep olması klinik kullanımını sınırlandırmıştır. Bu çalışmada 5-FU'nun kontrollü salım teknolojisi ile olumsuz özelliklerinin en aza indirilmesi hedeflendi. Bu amaçla 5-FU yüklü poli (vinil alkol)/sodyum aljinat (PVA/NaAlg) küreleri FeCl<sub>3</sub> kullanılarak iyonik çapraz bağlanma yöntemiyle hazırlandı ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile karakterize edildi. İn vitro salım çalışmaları 2'şer saat süre ile 3 farklı pH (1.2, 6.8 ve 7.4) değerinde toplam 6 saat olacak şekilde gerçekleştirildi. PVA/NaAlg (m/m) oranı, ilaç/polimer (m/m) oranı, çapraz bağlama süresi ve çapraz bağlayıcı derişiminin 5-FU salımı üzerine etkisi araştırıldı. Kürelerde PVA miktarının artmasıyla 5-FU salımının arttığı buna karşın çapraz bağlama süresinin ve çapraz bağlayıcı derişimin artmasıyla 5-FU salımının azaldığı belirlendi.

### Anahtar kelimeler

5-Fluorourasil;  
Antikanser ilaç;  
Kontrollü Salım; pH  
Duyarlı Salım

## Controlled Release of 5-Fluorouracil from Biocompatible Polymeric Beads

### Abstract

5-Fluorouracil (5-FU), a pyrimidine analog, is a chemotherapy agent used in the treatment of a wide variety of cancers (breast, colorectal, gastrointestinal, etc.). However, its short plasma half-life, low selectivity against cancer cells and serious side effects limited its clinical use. In this study, it was aimed to minimize the negative properties of 5-FU with controlled release technology. For this purpose, 5-FU loaded poly(vinyl alcohol)/sodium alginate (PVA/NaAlg) beads were prepared by ionic crosslinking method using FeCl<sub>3</sub> and beads were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). In vitro release studies were carried out for 2 hours at 3 different pH values (1.2, 6.8 and 7.4) for a total of 6 hours. The effects of PVA/NaAlg (w/w) ratio, drug/polymer (w/w) ratio, crosslinking time and crosslinker concentration on 5-FU release were investigated. It was determined that 5-FU release increased with increasing PVA amount in the beads, whereas 5-FU release decreased with increasing crosslinking time and crosslinker concentration.

### Keywords

5-Fluorouracil;  
Anticancer Drug;  
Controlled Drug  
Release; pH  
Responsive Release

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

5-Fluorourasil (5-FU) suda çözünebilir urasilin bir primidin analogudur. Aktif formu, timinin normal üretimini inhibe ederek DNA sentezini engeller. Kolon, rektal, meme, gastrointestinal sistem

pankreas, baş, yumurtalık kanserlerinde nispeten yüksek bir yanıtı vardır. 1950'lerde urasilin C-5 pozisyonundaki hidrojenin yerine flor gelmesiyle sentezlenmiştir. İlk sentezinden bu yana, 5-FU kemoterapide kullanılmıştır ve şu anda Dünya Sağlık

Örgütü tarafından yayınlanan Temel İlaçlar Model Listesinde, kanser tedavisinde köklü bir ilaç olduğu bildirilmektedir (WHO 2019). Ancak 5-FU etkinliği, kan plazmasındaki kısa yarılanma ömrü (10-15 dakika) nedeniyle sınırlıdır, sıklıkla sistematik toksisiteye neden olan sık dozlama gerektirir, ayrıca 5-FU'nun yaygın uygulama şekli damar içine enjeksiyondur. Bu uygulama şekli ve hem hedef kanserli hücrelerin hem de normal hücrelerin, ilaca seçici olmayan maruziyete maruz kalması çeşitli yan etkilerin (mide bulantısı, kusma, iştahsızlık, nöral, hematoral, dermatolojik vb.) şiddetli görülmesine yol açar. Bu nedenle hem kanser tedavisinin etkinliğini artırmak hem ilacın yan etkilerini en aza indirmek hem de hastanın sık sık ilaç almasının önüne geçerek düşük ilaç dozu ile başarılı bir tedavi sağlanabilmesi için kontrollü ilaç salım sistemlerine ihtiyaç vardır (Olukman *et al.* 2012, Elaine *et al.* 2021, Dev *et al.* 2010). Bu amaçla, biyobozunur polimerler kullanılarak 5-FU'nun kontrollü salım formülasyonların hazırlanması geniş çapta araştırılmıştır. Örneğin, Lin ve Fu (2009) faz değişim tekniğiyle hazırladıkları kitosan/polietilen glikol mikropartiküllerden 5-FU'nun kontrollü salımı üzerine çalışmışlar, kitosan derişimi, çapraz bağlayıcı derişimi ve çapraz bağlama süresinin 5-FU salımı üzerine etkisini incelemişlerdir. 5-FU salımı için en iyi koşulun %3.5 (m/m) kitosan, %3 (m/m) tripolifosfat ve çapraz bağlama süresinin 4 saat olduğu mikropartiküllere ait olduğunu bildirmişlerdir. Reddy vd. (2014) poli(akrolamidoglikolik asit-kovinilkaprolaktam)/pektin hidrojelleri hazırlayarak 5-FU'nun bu hidrojellerden kontrollü salımını incelemişler, 24 saat içerisinde hidrojellerden salınan 5-FU miktarının pH 1.2'de %50, pH 7.4'de ise %85 olduğunu bulmuşlardır. He vd (2020) tripolifosfat ve glutaraldehit ile çapraz bağlı kitosan mikroküreleri hazırlayarak bu kürelerden 5-FU salımını incelemişler ve tripolifosfat ile çapraz bağlı kürelerin yüzeylerinin pürüzlü olduğunu ve ilacı daha hızlı serbestleştirdiğini buna karşın glutaraldehit ile çapraz bağlı kürelerin yüzeylerinin daha pürüzsüz olduğunu ve 5-FU salımının daha kontrollü gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Araştırma grubumuz daha önce 5-FU'nun kontrollü salımı üzerine çalışmalarda bulunmuştur (Olukman *et al.* 2012, Şanlı and Olukman 2014, Şanlı *et al.* 2016).

Kolon hedefli ilaç salımının amacı etkili tedavi için kalın bağırsakta uygun terapötik dozu sağlamak, kürelerin gastrointestinal kanaldan geçişi sırasında ilacın doz ve aktivite kaybını önlemek ve tedavinin olumsuz yan etkilerini en aza indirmektir. Biyopolimerlerin pH'a bağlı şişme davranışı gösterdiği bilinmektedir. Sodyum aljinat (NaAlg) kahverengi deniz yosunundan elde edilen biyouyumlu hidrofilik bir polimerdir. NaAlg, pH > 5'te negatif yüklü karboksil gruplarının mevcudiyeti nedeniyle doğada anyoniktir. Bu negatif yükler, polimerin asidik pH'ta büzülmesine ve nötr veya bazik pH'a maruz kaldıklarında şişmesine izin verir. Bu özellikler, NaAlg'ı ağızdan ilaç verme sistemlerinin tasarım uygulamaları için uygun hale getirir. Aljinat tuzlarının, çok değerlikli metal iyonları ( $M^{2+}$  ve  $M^{3+}$ ) veya glutaraldehit ile temas ettiğinde polimerik ağ yapı oluşturduğu bilinmektedir ve bu özellik, çeşitli ilaçlar, proteinler ve hatta hücreler için kontrollü salım sistemleri üretmek için kullanılmıştır. NaAlg zincirleri  $Fe^{3+}$  iyonları ile üç boyutlu ağ yapı oluşturarak çapraz bağlanır bu da kürelerin  $M^{2+}$  iyonlarıyla çapraz bağlanmış kürelerden daha yüksek ilaç yüklemesi için önemli bir avantaj sağlar. Bu nedenle bu çalışmada  $Fe^{3+}$ , çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Poli(vinil alkol) (PVA) kontrollü ilaç salım çalışmaları için yaygın olarak kullanılan biyouyumlu bir polimerdir. Ancak PVA'nın oldukça hidrofilik bir yapıda olması stabilitesinin zayıf olmasına neden olur. Bu sorunun üstesinden gelmek için PVA'nın NaAlg ile blendi oluşturulmuştur (Şanlı *et al.* 2007, Agarwal *et al.* 2015, Swamy and Yun 2015).

Bu çalışmada kolon hedefli bir ilaç salım sistemi olarak NaAlg/PVA blend küreleri hazırlanarak bu kürelerden 5-FU'nun kontrollü salımı amaçlandı. Uygun bir NaAlg/PVA bileşimi ve optimum küre hazırlama koşulu ile gastrointestinal kanaldan geçişi sırasında spesifik olmayan bölgelerde (mide ve ince bağırsak) en az miktarda ilaç salımı, kalın bağırsakta ise daha yüksek 5-FU salımı hedeflendi. Bu amaçla PVA/NaAlg oranı, ilaç/polimer oranı, çapraz bağlama süresi ve çapraz bağlayıcı derişimi değiştirilerek 5-FU salımı için uygun küre hazırlama koşulu araştırıldı.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Materyaller

NaAlg (orta viskozite), Sigma Chemical Co (Louis, ABD) firmasından; 5-FU Sigma-Aldrich (Steinem, Almanya) firmasından; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> ve PVA'nın (molekül ağırlığı 72000) tümü Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edildi ve alındığı gibi kullanıldı.

### 2.2 5-FU Yüklü Kürelerin Hazırlanması

NaAlg %2 (m/V) ve PVA %8 (m/V) saf su içerisinde çözülerek hazırlandı ve Çizelge 1'de verilen oranlarda manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan polimer karışımının üzerine farklı oranlarda katı 5-FU ilave edildi ve 12 saat süre ile karıştırılarak 5-FU'nun polimer karışımı içerisinde homojen dağılması sağlandı. 5-FU içeren polimer çözeltisi bir peristaltik pompa (Masterflex, L / S Digital Economy Drive, Kanada ve ABD) ile farklı derişimlerdeki FeCl<sub>3</sub> (0.05, 0.1 ve 0.2 M) çözeltisine damla damla eklendi. Oluşan küreler 5, 10 ve 15 dakika sonunda çapraz bağlama çözeltisinden süzülerek çıkarıldı ve saf su ile yıkandı. Küreler daha

sonra 40°C'da etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu.

### 2.3 Kürelerin Şişme Davranışlarının Belirlenmesi

ilaç içermeyen çapraz bağlı kürelerin denge şişme derecesini belirlemek amacıyla farklı pH'larda (1.2, 6.8 ve 7.4) tam dengelenmeyi sağlamak için 24 saat boyunca oda sıcaklığında pH 1.2 HCl çözeltisinde ve fosfat tamponunda şişmelerine izin verildi. Daha sonra şişmiş kürelerin yüzeyine yapışan fazla sıvı damlaları kurulandı ve elektronik terazi (Precisa XB 22A, ABD) kullanılarak tartıldı. Ardından sabit ağırlığa ulaşılan kadar 40°C'da etüvde kurutuldu. Kürelerin denge şişme derecesi (%) aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$\% S = \frac{m_t}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

% S: Şişme yüzdesi

m<sub>t</sub>: 24 saatte dengeye gelen şişmiş küre miktarı (g)

m<sub>0</sub>: Başlangıçta alınan küre miktarı (g)

**Çizelge 1.** 5-FU yüklü kürelerin hazırlama koşulları ve değişik formülasyonlarda hazırlanan kürelerin % tutuklama verimi, % verim ve çapları.

No	PVA/NaAlg Oranı (m/m)	İlaç/Polimer Oranı (m/m)	FeCl <sub>3</sub> Derişimi (M)	Çapraz Bağlama Süresi (dakika)	Tutuklama Verimi (%)	Verim (%)	Küre Çapları (mm)
A <sub>1</sub>	1/1	1/8	0.05	10	52.58	72.98	1.39±0.01
B <sub>1</sub>	1/2	1/8	0.05	10	68.72	76.10	1.36±0.01
C <sub>1</sub>	1/3	1/8	0.05	10	67.54	86.64	1.35±0.01
D <sub>1</sub>	1/4	1/8	0.05	10	60.78	72.15	1.24±0.01
D <sub>2</sub>	1/4	1/1	0.05	10	65.05	70.03	0.79±0.04
D <sub>3</sub>	1/4	1/2	0.05	10	24.12	66.48	0.78±0.005
D <sub>4</sub>	1/4	1/4	0.05	10	39.03	74.63	1.17±0.04
D <sub>5</sub>	1/4	1/8	0.1	10	74.66	64.77	1.20±0.04
D <sub>6</sub>	1/4	1/8	0.2	10	79.61	83.22	1.12±0.01
D <sub>7</sub>	1/4	1/8	0.05	15	45.02	92.48	1.20±0.02
D <sub>8</sub>	1/4	1/8	0.05	20	15.79	64.26	1.28±0.01
A <sub>0</sub>	1/1	-	0.05	10	-	-	-
B <sub>0</sub>	1/2	-	0.05	10	-	-	-
C <sub>0</sub>	1/3	-	0.05	10	-	-	-
D <sub>0</sub>	1/4	-	0.05	10	-	-	-

### 2.4 Küre Oluşum ve Tutuklama Veriminin Belirlenmesi

Kürelerin % tutuklama verimini (TV) belirlemek amacıyla 50 mg ilaç yüklü küre agat havanı yardımıyla toz haline getirilerek bir balona alındı ve 1 saat süre ile geri soğutucu altında 50 mL suda ekstrakte edildi. Karışım, 5-FU'nun kürelerden tam olarak ekstraksiyonunu sağlamak için bu süre

boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Ardından çözelti süzüldü ve süzüntü 266 nm dalga boyunda spektrofotometrik (Unicam UV2-100 UV/Visible) olarak analiz edildi. Kürelerin oluşum ve tutuklama verimleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{KM}{I+P} \times 100 \quad (2)$$

KM: Sentez sonrası sabit tartıma gelmiş küre miktarı (g)

İ: Sentez ortamına ilave edilen ilaç miktarı (g)

P: Sentez ortamına ilave edilen polimer miktarı (g)

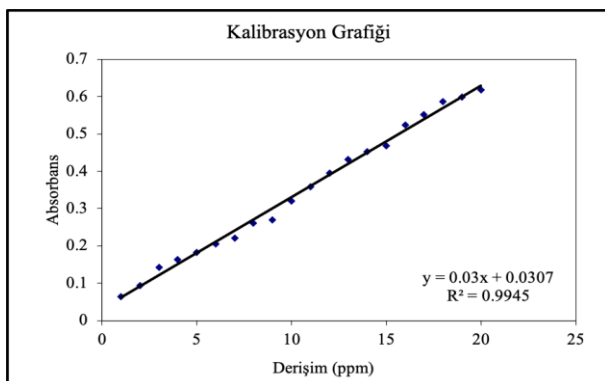
$$\%TV = \frac{D}{T} \times 100 \quad (3)$$

D: Gerçekte mikrokürelerin içinde bulunan ilaç miktarı (mg).

T: Teorik olarak mikrokürelerin içinde bulunan ilaç miktarı (mg).

### 2.5 İn vitro 5-FU Salımı

5-FU yüklü kürelerden in vitro ilaç salım çalışmaları sırasıyla mide (pH=1.2), ince bağırsak (pH=6.8) ve kalın bağırsak (pH=7.4) koşullarında 2'şer saat süre ile gerçekleştirildi. Bu amaçla, kütlesi bilinen miktarda küre örneği alınarak 250 mL pH 1.2 (HCl) tampon çözeltisine yerleştirildi ve ardından çalkalamalı bir su banyosunda (BS-21, Medline Scientific, Kore) 37°C'da inkübe edildi. Belirli zaman aralıklarında salım ortamından 5 mL örnek alındı ve sabit hacmi korumak için çözünme ortamına eşit hacimde taze tampon çözeltisi ilave edildi. 2 saatlik bir salım süresinden sonra, küreler süzüldü ve süzüntü sırasıyla pH 6.8 ve 7.4'de aynı hacimde fosfat tamponu çözeltisine aktarıldı. Aynı şekilde belirli zaman aralıklarında 5 mL numune çekildi ve 5-FU içeriği 266 nm dalga boyunda UV spektrofotometre kullanılarak belirli derişimlerde distile su içerisinde 5-FU'nun çözünmesiyle hazırlanan kalibrasyon grafiği yardımıyla belirlendi (Şekil 1). Varyasyon hatasını en aza indirmek için tüm deneyler üç kez gerçekleştirildi. Ortalama değerlerden standart sapmalar hesaplandı.



Şekil 1. 5-FU'ya ait kalibrasyon grafiği.

### 2.6 Karakterizasyon

5-FU'nun, polimer örneklerinin ve kürelerin KBr disklerinin FTIR spektrumları Mattson 1000 FTIR spektrometresi (Welwyn Garden, İngiltere) ile elde edildi.

Polimer örneklerin ve kürelerin cam geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ayrıca 5-FU'nun erime sıcaklığı V4.1C 2000 diferansiyel tarama kalorimetresi (DuPont General Perkin Elmer, ABD) kullanılarak belirlendi. Ölçümler 0-300°C sıcaklık aralığında 10°C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında gerçekleştirildi.

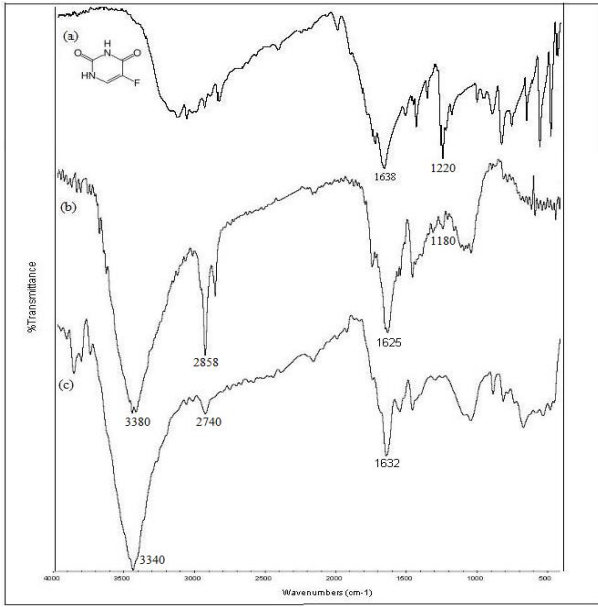
Kürelerin morfolojilerini incelemek amacıyla SEM görüntüleri, JSM 6400 SEM (Quanta 400F alan emisyonu, JEOL Ltd., Japonya) kullanılarak elde edildi. Küre örnekleri önce kurutuldu ve ardından SEM görüntülemeye önce vakum altında altınla kaplandı.

### 3. Bulgular

#### 3.1 Kürelerin Karakterizasyonu

5-FU, D<sub>1</sub> ve D<sub>0</sub> formülasyonlu kürelerin ana absorpsiyon bantlarının konum ve yoğunluklarındaki değişim Çizelge 2 ve Şekil 2'de sunuldu. Şekilde 5-FU spektrumunda gözlenen 3000-3500 cm<sup>-1</sup>arasındaki geniş bandın -NH grubunun bükülme bandına ait olduğu belirlendi. İlaç yüklü kürelerde bu band yaklaşık olarak 3500 cm<sup>-1</sup>'de görüldü. 5-FU spektrumunda 1220 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C-F gerilme bandına ait olduğu düşünüldü (Arafat *et al.* 2021). Bu pikin D<sub>1</sub> formülasyonlu kürelerin spektrumunda ise 1180 cm<sup>-1</sup>'de olduğu tespit edildi. 5-FU, D<sub>1</sub> ve D<sub>0</sub> formülasyonlu kürelere ait spektrumda karbonil (C=O) gerilme bandının sırasıyla 1638 cm<sup>-1</sup>, 1625 cm<sup>-1</sup> ve 1632 cm<sup>-1</sup>'de olduğu belirlendi. D<sub>1</sub> ve D<sub>0</sub> formülasyonlu kürelerin spektrumunda 3380 cm<sup>-1</sup> ve 3340 cm<sup>-1</sup>'de bulunan pikin PVA grubunun yapısında bulunan -OH gruplarından kaynaklanan O-H gerilme bandı olduğu düşünüldü. D<sub>1</sub> ve D<sub>0</sub> formülasyonlu kürelerin spektrumunda sırasıyla 2858 cm<sup>-1</sup> ve 2740 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen bandın ise alifatik C-H gerilme bandı olduğu düşünülmüştür. Yapılan FTIR analizi sonucunda 5-FU'nun kürelere başarıyla yüklendiği, kürelerin yapısında bozunmadan bulunduğu ve küre sentezi için

kullanılan polimerlerin özelliklerini etkilemediği sonucuna varıldı.



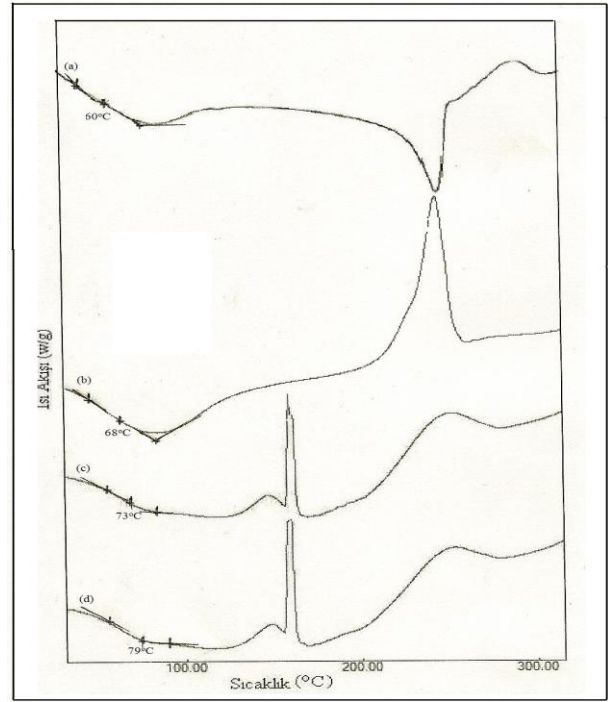
Şekil 2. (a) 5-FU, (b) D<sub>1</sub> (c) D<sub>0</sub> formülasyonlu kürelerin FTIR spektrumları.

Çizelge 2. 5-FU, D<sub>1</sub> ve D<sub>0</sub> formülasyonlu kürelerin ana absorpsiyon bantlarının konum ve yoğunluklarındaki değişim

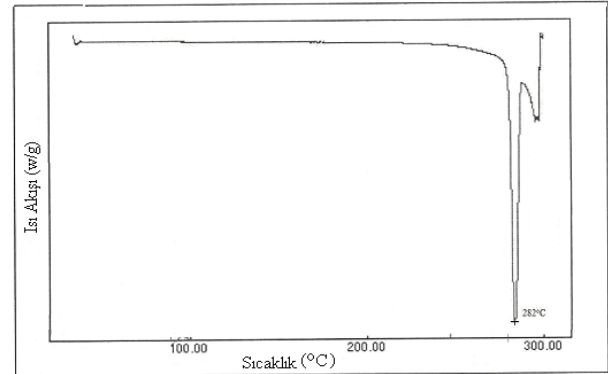
Dalga Sayısı cm <sup>-1</sup>			Fonksiyonel Grup
5-FU	D <sub>1</sub>	D <sub>0</sub>	
3000-3500			-NH
1220	1180		C-F
1638	1625	1632	C=O
	3380	3340	O-H
	2858	2740	C-H

PVA, NaAlg, D<sub>0</sub> ve D<sub>1</sub> formülasyonlu kürelerin DSC termogramları Şekil 2.'de sunuldu. Şekil 3.'deki DSC termogramlarından PVA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) değeri 60°C, NaAlg'ın T<sub>g</sub> değeri 68°C, D<sub>0</sub> formülasyonlu boş kürelerin T<sub>g</sub> değeri 73°C ve D<sub>1</sub> formülasyonlu ilaç yüklü kürelerin T<sub>g</sub> değeri 79°C olarak bulundu. Eğimlerin kesişme noktaları T<sub>g</sub> olarak alındı. Kürelerin T<sub>g</sub> değerlerindeki bu artışın polimer matrisi ile Fe<sup>3+</sup> iyonu arasındaki güçlü çapraz bağlanmadan kaynaklandığının bir kanıtı olduğu düşünüldü. Ayrıca Şekil 4'de 5-FU'ya ait DSC termogramı görülmektedir. Termogramda 5-FU'nun erime noktası 282 °C olarak belirlenmiştir ve D<sub>1</sub> formülasyonlu kürenin DSC termogramında ilaca ait

erime pikinin görülmemesi ilacın küre içinde homojen dağıldığını göstermektedir.

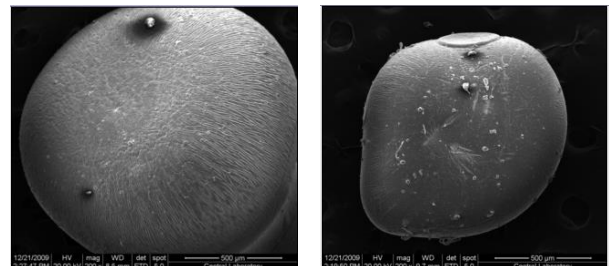


Şekil 3. a) NaAlg, b) PVA, c) D<sub>0</sub> ve d) D<sub>1</sub> formülasyonlu kürelere ait DSC termogramları.



Şekil 4. 5-FU'ya ait DSC termogramı.

D<sub>0</sub> ve D<sub>1</sub> formülasyonlu kürelerin morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendi ve Şekil 5.'de sunuldu. Tüm mikrograflar, hazırlanan kürelerin neredeyse küresel bir şekle sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. a) D<sub>0</sub> ve b) D<sub>1</sub> formülasyonlu kürelere ait SEM mikrografları.



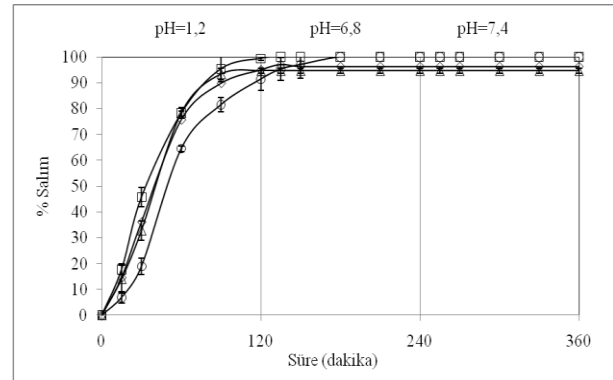
### 3.2 Küre Bileşiminin Parçacık Boyutu, Tutuklama Verimi Ve Verim Değeri Üzerine Etkisi

Küre bileşiminin, ilaç/polimer oranının çapraz bağlama süresi ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun tutuklama, küre oluşum verimi ve çap değerleri üzerindeki etkileri de araştırıldı ve Çizelge 1.'de gösterildi. Çizelge 1. incelendiğinde kürelerin tutuklama verimlerinin %29.12-79.61 aralığında değiştiği, kürelerde çapraz bağlama süresi 10 dakikada 20 dakikaya çıkarıldığında ise küre verimde ve tutuklama veriminde düşme gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum kürelerin çapraz bağlama çözeltisine maruz kalma süresinin artmasıyla, 5-FU'nun çapraz bağlama çözeltisine salınmasına atfedilebilir (Işıklan 2006). Çizelge 1 incelendiğinde çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun 0.2 M'den 0.05 M'ye azaltılmasıyla tutuklama ve küre verimlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artmasıyla artan çapraz bağlanma yoğunluğu nedeniyle polimer matrisi içindeki serbest hacmin azalması neticesinde oluştuğu düşünülmüştür. Benzer sonuçlar Soppirath ve Aminabhavi (2002) tarafından da ifade edilmiştir. Ayrıca PVA/NaAlg oranı arttıkça tutuklama veriminde artış gözlenmiştir. Bu nedenle PVA'nın 5-FU tutuklamasında önemli etkisi olduğu söylenebilir. Ayrıca Çizelge 1'den ilaç/polimer oranının 1/1'den 1/8'e azaltılmasıyla küre çaplarının  $0.79 \pm 0.04$  mm'den  $1.24 \pm 0.01$  mm'ye arttığı görülmektedir. Küre çaplarındaki bu artışın nedeninin kürelerde 5-FU içeriğinin azalmasıyla polimer miktarının arttığı polimerik kürelerde daha gevşek bir yapı oluştuğu düşünülmüştür. Bununla beraber diğer küre hazırlama koşulu değişimiyle küre veriminde ve çaplarında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

### 3.3 PVA/NaAlg Oranının 5-FU Salımı Üzerine Etkisi

PVA/NaAlg oranının ilaç salımı üzerine etkisinin araştırılması amacıyla PVA/NaAlg oranı 1/1-1/4 aralığında değiştirilerek hazırlanan kürelerden 5-FU salımı incelendi ve sonuçlar Şekil 6.'da sunuldu. Şekil 6. incelendiğinde PVA/NaAlg oranı 1/4 olan kürelerde 5-FU salımının diğer oranlara kıyasla daha kontrollü gerçekleştiği ve en yüksek ilaç salımına ulaştığı (%96.3) görülmektedir. PVA ve NaAlg

karışımı ağ yapıya sahiptir ve  $Fe^{3+}$  iyonları sadece aljinat zincirlerine bağlanır, PVA zincirleriyle çapraz bağ oluşturmaz. Bu nedenle kürelerdeki PVA oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu azalmış ve kürelerden 5-FU salımı artmıştır. Benzer şekilde kürelerdeki NaAlg miktarının artmasıyla ağ yapıdan ilacın ortama difüzyonu daha yavaş ve kontrollü gerçekleşir ve ani salım (burst effect) engellenir. Bulut ve Şanlı (2016) yağ/su emülsiyonu yöntemiyle  $Fe^{3+}$  ile çapraz bağlı poli(vinil alkol)-aşı-poliakrilamid (PVA-g-PAAM)/sodyum aljinat (NaAlg)/sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC) mikroküreleri hazırlamış ve bu mikrokürelerden bir Alzheimer ilacı olan donepezil hidroklorürün (DP) kontrollü salımını incelemişlerdir. PVA-g-PAAM/NaAlg/NaCMC oranının 1/2/1'den 3/2/1'e değişmesinin, mikrokürelerden DP salımında bir artışa neden olduğunu ve bu artışın PVA-g-PAAM varlığının mikrokürelerin hidrofilik karakterini artırması sebebiyle gerçekleştiğini bildirmişlerdir. 5-FU salımının daha kontrollü gerçekleştiği ve en yüksek ilaç salımına ulaşması sebebiyle çalışmanın bundan sonraki kısmında PVA/NaAlg oranı 1/4 olarak belirlendi.



Şekil 6. PVA/NaAlg oranının 5-FU salımı üzerine etkisi (◊: A1, □: B1, Δ: C1, ○: D1)

Denge şişme deneyleri, çeşitli ilaç içermeyen küre formülasyonları için farklı pH değerlerindeki (1.2, 6.8 ve 7.4) tampon çözeltisinde gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 3.'de sunuldu. Çizelge incelendiğinde pH=1.2'de kürelerdeki NaAlg miktarının artmasıyla şişme değerlerinin azaldığı belirlendi. Bunun sebebinin de asidik ortamda NaAlg'nin aljinik asit formuna dönüşmesinden kaynaklandığı düşünüldü (Swamy and Yun 2015). Ayrıca sonuçlardan görüldüğü gibi bütün

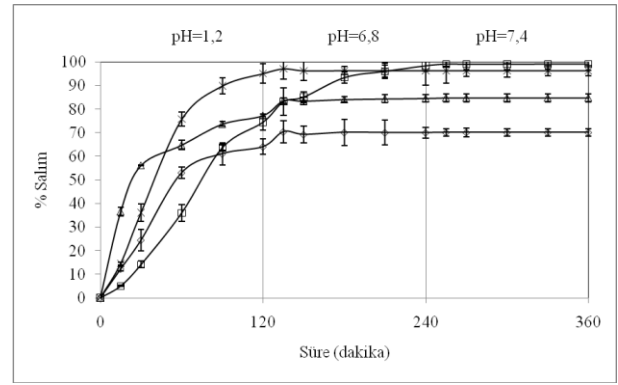
formülasyonlar için pH arttıkça şişme değerlerinin arttığı ve en yüksek şişme değerlerinin ise pH 7.4'de gerçekleştiği tespit edildi.

**Çizelge 3.** Değişik formülasyonlarda hazırlanan boş kürelerin denge şişme değerleri (%).

No	pH=1.2	pH=6.8	pH=7.4
A <sub>0</sub>	242.5±1.9	576.5±8.0	598.8±5.9
B <sub>0</sub>	240.3±2.4	610.5±1.9	768.9±1.8
C <sub>0</sub>	207.1±1.0	634.2±4.1	863.4±3.2
D <sub>0</sub>	202.7±2.9	638.6±7.0	1014.0±4.1

### 3.4 İlaç/Polimer Oranının 5-FU Salımı Üzerine Etkisi

Farklı miktarda ilaç yüklemelerinde kürelerin gösterdiği salım profilleri Şekil 7.'de gösterildi. Salım verileri kürelerdeki ilaç miktarının azalmasıyla kümülatif salım yüzdesinin arttığını göstermektedir. İlaç/polimer oranı 1/8'den 1/1'e çıktıkça kürelerin 5-FU içeriği artar. Düşük ilaç içeriği, polimer matriksinde daha az sayıda ilaç molekülünün taşınacağı daha fazla boş boşlukların bulunması nedeniyle tampon çözeltinin kürelere daha kolay nüfuz etmesine yol açabilir bu nedenle ilacın kürelerden salım ortamına difüzyonu daha hızlı olabilir. Benzer salım profilleri çeşitli araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir. Swamy vd (2012) yağ içinde su (w/o) emülsiyon yöntemiyle hazırladıkları NaAlg/PVA blend mikro kürelerden metformin hidroklorür (MHC) kontrollü salımı üzerine çalışmışlar ve mikrokürelerdeki MHC içeriğinin %5 (m/m)'den %15 (m/m)'e artırılmasıyla kümülatif ilaç salımının %96'dan %75'e azaldığını bulmuşlardır. Soppirath ve Aminabhavi (2002) yağ/su emülsiyonu yöntemiyle hazırladıkları poliakrilamid-aşı-guar gum mikrokürelerden antihipertansif ilaç olan nifedipinin kontrollü salımını üzerine çalışmışlar ve mikrokürelerin ilaç içeriğinin %5 (m/m)'den %20 (m/m)'ye artmasıyla kümülatif ilaç salımının %80'den %40'a kadar düştüğünü bildirmişlerdir.

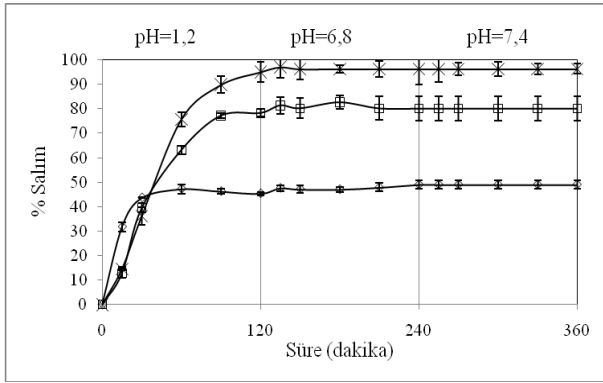


**Şekil 7.** İlaç/polimer oranının 5-FU salımı üzerine etkisi (x: D<sub>1</sub>,  $\phi$ : D<sub>2</sub>,  $\square$ : D<sub>3</sub>,  $\Delta$ : D<sub>4</sub>)

### 3.5 FeCl<sub>3</sub> Derişiminin 5-FU Salımı Üzerine Etkisi

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun kürelerden 5-FU salımı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla salım çalışması D<sub>1</sub>, D<sub>5</sub> ve D<sub>6</sub> formülasyonlu küreler ile gerçekleştirildi ve salım sonuçları Şekil 8.'de sunuldu. Şekil incelendiğinde kümülatif ilaç salım miktarının, düşük FeCl<sub>3</sub> konsantrasyonunda (0.05 M) oldukça yüksek iken, yüksek FeCl<sub>3</sub> konsantrasyonunda (0.2 M) düşük olduğu görülmektedir. Yüksek FeCl<sub>3</sub> konsantrasyonlarında, polimer zincirleri arasındaki çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olması nedeniyle kürelerdeki mikro boşluklar daralır bunun sonucunda da polimerik zincirler daha sert hale gelir ve polimer matrisinden 5-FU'nun difüzyonu güçleşir. Bu da kümülatif ilaç salımının azalmasına neden olur. Benzer sonuçlar literatürde bulunmaktadır. Zeng W. vd (2021) yaralanan periferik sinirde sinir büyüme faktörünün (NGF) salınımını kontrol etmek için, tripolifosfat ile iyonik olarak çapraz bağlı NGF yüklü kitosan/PLGA (TPP/Kitosan/PLGA-NGF) kompozit mikroküreler hazırlamışlar, çalışma sonucunda TPP derişiminin %1'den %10'a artırılmasıyla kümülatif NGF salımının yaklaşık %70'de %40'a azaldığını bildirmişlerdir. Al-Kahtani ve Sherigara (2014) emülsiyon çapraz bağlama yöntemiyle glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlı akrilamid-aşı-sodyum aljinat mikroküreleri hazırlayarak bu mikrokürelerden diklofenak sodyumun (DS) kontrollü salımı üzerine çalışmışlardır. GA miktarının 3 mL'den 9 mL'ye artırılmasıyla biraz daha yavaş bir DS salım oranı gösterdiğini bunun nedeninin de GA miktarının 3 mL'den 9 mL'ye yükseldiğinde polimer zincirlerinin

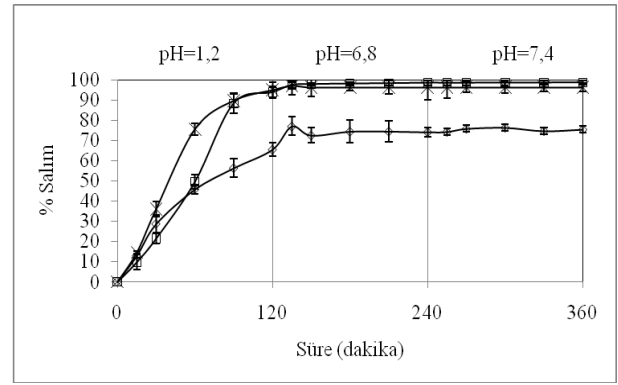
daha sıkı çapraz bağlı katı ağ yapısının oluşması olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 8. FeCl<sub>3</sub> konsantrasyonunun 5-FU salımı üzerine etkisi, (x: D<sub>1</sub>, □: D<sub>5</sub>, ◇: D<sub>6</sub>)

### 3.6 Çapraz Bağlama Süresinin 5-FU Salımı Üzerine Etkisi

Kürelerden ilaç salımını değiştirmenin yollarından biri de küreleri çapraz bağlama çözeltiline çeşitli sürelerde maruz bırakarak polimer matrisinin çapraz bağlanma yoğunluğunu değiştirmektir. Çapraz bağlama süresinin 5-FU salım hızı üzerindeki etkisi, kürelerin çapraz bağlama çözeltiline maruz kalma süresi 10 ila 20 dakika arasında değiştirilerek araştırıldı ve sonuçlar Şekil 9.'da sunuldu. Şekil 9.'dan görülebileceği gibi, çapraz bağlanma süresinin 10 dakikadan 20 dakikaya çıkmasıyla 5-FU salımı azaldı, 10 dakikalık çapraz süresi ile hazırlanan küreler için maksimum 5-FU salımı elde edildi. Polimerin çapraz bağlanma çözeltiline maruziyetinin artırılması, makromoleküler zincirlerin daha yüksek derecede çapraz bağlanmasına yol açar ve serbest hacim düşer. Bu durum hem çözücü moleküllerinin polimer matrisine nüfuzunu hem de 5-FU moleküllerinin salım ortamına difüzyonunu daha zor hale getirir. Bulut ve Şanlı (2013) yağ/su emülsiyonu yöntemiyle donepezil hidroklorür yüklü iyonik çapraz bağlı NaAlg mikrokürelerin hazırlayarak mikroküre hazırlama koşullarının ilaç salımı üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla mikrokürelerin CaCl<sub>2</sub>'ye maruz kalma süresini 15 dakikadan 120 dakikaya değiştirmişlerdir. Salım sonuçlarının artan çapraz bağlama süresi ile salım hızının azaldığını ve maksimum ilaç salımının 15 dakika çapraz bağlama süresi ile hazırlanan mikroküreler için 150 dakika sonunda %99.6 olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 9. Çapraz bağlama süresinin 5-FU salımı üzerine etkisi (x: D<sub>1</sub>, □: D<sub>7</sub>, ◇: D<sub>8</sub>)

### 3.7 Kinetik Sonuçların Analizi

ilaç salım mekanizmalarını anlamak için sonuçlar yarı deneysel bir denklem (Eşitlik (4)) kullanılarak analiz edildi. Salım sonuçlarının kinetik olarak değerlendirilmesi sonucu elde edilen salım hız sabiti olan k, salım mekanizmasını belirleyen n, korelasyon katsayısının karekökü olan r ve difüzyon katsayısı olan D değerleri Çizelge 4.'de verildi.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (4)$$

Küreler için, 0.43 ile 0.85 arasındaki n değerleri hem difüzyon kontrollü ilaç salımının hem de şişme kontrollü ilaç salımının Fick difüzyonuna uymadığının bir göstergesidir. 0.85'in üzerindeki değerler, jel şişmesi sırasında polimer gevşemesi ile ilgili Durum-II taşınımını gösterir. 0.43'ün altındaki değerler, polimerden ilaç salımının Fick difüzyonundan kaynaklandığını gösterir (Dai *et al.* 2008). Sonuçlar incelendiğinde kürelerden 5-FU salımının Fick difüzyonuna uymayan aktarım olduğu gözlenmektedir.

**Çizelge 4.** Kinetik sonuçlar.

No	k (min <sup>-n</sup> )	n	r	D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>-12</sup>	Difüzyon Mekanizması
A <sub>1</sub>	0.017	0.7565	0.899	8.98	Fick'e uymayan
B <sub>1</sub>	0.092	0.4458	0.865	4.88	Fick'e uymayan
C <sub>1</sub>	0.062	0.5100	0.862	4.81	Fick'e uymayan
D <sub>1</sub>	0.066	0.5015	0.872	4.21	Fick'e uymayan
D <sub>2</sub>	0.050	0.4891	0.897	0.96	Fick'e uymayan
D <sub>3</sub>	0.0073	0.9003	0.947	3.83	Durum-II
D <sub>4</sub>	0.235	0.2361	0.930	1.38	Fick Difüzyonu
D <sub>5</sub>	0.072	0.4572	0.869	2.77	Fick Difüzyonu
D <sub>6</sub>	0.260	0.1297	0.891	0.19	Fick Difüzyonu
D <sub>7</sub>	0.025	0.6838	0.911	6.51	Fick'e uymayan
D <sub>8</sub>	0.049	0.5030	0.926	3.43	Fick'e uymayan

Sulu ilaç çözeltilisinin kürelerden taşınması için difüzyon katsayıları (D değerleri) Eşitlik (5) ile sorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları kullanılarak hesaplandı.

$$D = \left(\frac{r\theta}{6M_{\infty}}\right)^2 \pi \quad (5)$$

Burada,  $\theta$  değeri  $M_t/M_{\infty}$ 'un  $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi,  $r$  küresel yapıdaki partiküllerin çapı,  $M_{\infty}$  ise  $\infty$  zamanda salınacak etken madde miktarıdır (Babu *et al.* 2008). Sorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları için Eşitlik (5)'ten hesaplanan D değerleri de Çizelge 4'te sunuldu. Çizelge 4. İncelendiğinde desorpsiyon için hesaplanan D değerlerinin sorpsiyon için gözlemlenenlerden daha küçük olduğu ve bu değerlerin  $0.96 \times 10^{-12}$  ile  $8.98 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> arasında değiştiği görülmektedir. PVA/NaAlg oranının 1/1'den 1/8'e değişimiyle difüzyon katsayısı  $8.98 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> den  $4.21 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> e düşüş göstermiştir. NaAlg miktarındaki bu artış salım sonuçları ile uyumlu olarak difüzyon katsayısının

düşmesine neden olmuştur. Aynı durum çapraz bağlayıcı derişimin 0.05 M'dan 0.2 M'a artırılması için de geçerlidir. Polimer matrisindeki çapraz bağ yoğunluğunun artması neticesinde zincirin artan sertliği daha fazla su molekülünün taşınmasını engellemiş bu durum da difüzyon katsayısının düşmesine neden olmuştur. Benzer sonuçlar literatürde de bildirilmektedir (Babu *et al.* 2007). Ayrıca D değerleri artan ilaç/polimer oranıyla azalmıştır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

5-FU içeren NaAlg/PVA blend küreler, iyonik çapraz bağlanma yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlandı ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile karakterize edildi. DSC termogramları, Fe<sup>3+</sup> iyonunun NaAlg zincirlerini çapraz bağladığını doğruladı. Kürelerden 5-FU salımı ilaç/polimer oranındaki azalma ile artarken, FeCl<sub>3</sub> derişiminin ve çapraz bağlanma süresinin artmasıyla azaldığı belirlendi. Optimum 5-FU salımı, 6 saatin sonunda 1/4 NaAlg/PVA (m/m) oranı, 1/8 ilaç/polimer oranı, 10 dakikalık çapraz bağlanma süresi ve 0.05 M FeCl<sub>3</sub> derişimi için %96.3 olarak elde edildi. Kürelerden 5-FU salımı için hesaplanan n değerleri, 5-FU salımının ya  $n < 0.43$  değerinin altındaki Fick difüzyonu ya da Fick'e uymayan difüzyon ( $n = 0.43-0.85$ ) izlediğini gösterdi.

#### Teşekkür

Yazarlar, desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi'ne teşekkür eder.

#### 5. Kaynaklar

- A.AL-Kahtani, A, Sherigara, BS, 2014. Semi-interpenetrating network of acrylamide grafted-sodium alginate microspheres for controlled release of diclofenac sodium, preparation and characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **115**, 132–138.
- Agarwal, T, Gautham Hari Narayana, SN, Pal, K, Pramanik, K, Giri, S, Banerjee, I, 2015. Calcium alginate-carboxymethyl cellulose beads for colon-targeted drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, **75**, 409-417.

- Arafat, M, Prestidge, CA, Fouladian, P, Wignall, A, Song, Y, Parikh, A, Albrecht, H, Garg, S, Blencowe A, 2021. Development and In Vitro Evaluation of 5-Fluorouracil-Eluting Stents for the Treatment of Colorectal Cancer and Cancer-Related Obstruction. *Pharmaceutics*, **13**, 17.
- Babu, VR, Sairam, M, Hosamani, KM, Aminabhavi, TM, 2007. Preparation of sodium alginate–methylcellulose blend microspheres for controlled release of nifedipine. *Carbohydrate Polymers*, **69**, 241-250.
- Bulut, E, Şanlı O, 2013. Delivery of Alzheimer's Drug Donepezil Hydrochloride from Ionically Crosslinked Alginate Microspheres Prepared by Water-in-oil Emulsion Technique: Optimization of Release Conditions. *Asian Journal of Chemistry*, **25**, 3993-4000.
- Bulut, E, Şanlı, O, 2016. Novel ionically crosslinked acrylamide-grafted poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/sodium carboxymethyl cellulose pH-sensitive microspheres for delivery of Alzheimer's drug donepezil hydrochloride: Preparation and optimization of release conditions. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, **44**(2), 431-442.
- Cutrim, ESM, Vale, AAM, Manzani, D, Barud, HS, Rodriguez-Castellon, E, Santos, APSA, Alcantra, ACS, 2021. Preparation, characterization and in vitro anticancer performance of nanoconjugate based on carbon quantum dots and 5-fluorouracil. *Materials Science & Engineering C*, **120**, 111781.
- Dai, YN, Li, P, Zhang, JP, Wang, AQ, Wei, Q, 2008. "Swelling Characteristics and Drug Delivery Properties of Nifedipine-Loaded pH Sensitive Alginate–Chitosan Hydrogel Beads. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **86**, 493-500.
- Dev, A, Mohan, JC, Sreeja, V, Tamura, H, Patzke, GR, Hussain, F, Weyeneth, S, Nair, SV, Jayakumar, R, 2010. Novel carboxymethyl chitin nanoparticles for cancer drug delivery applications. *Carbohydrate Polymers*, **79**, 1073-1079.
- He, T, Wang, W, Chen, B, Wang, J, Liang, Q, Chen, B, 2020. 5-Fluorouracil monodispersed chitosan microspheres: microfluidic chip fabrication with crosslinking, characterization, drug release and anticancer activity, *Carbohydrate Polymers*, **236**, 116094.
- Işıklan, N, 2006. Controlled Release of Insecticide Carbaryl from Sodium Alginate, Sodium Alginate/Gelatin, and Sodium Alginate/ Sodium Carboxymethyl Cellulose Blend Beads Crosslinked with Glutaraldehyde, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, 1310-1319.
- Lin, CC, Fu, CH, 2009. Controlled release study of 5-fluorouracil-loaded chitosan/polyethylene glycol microparticles. *Drug Delivery* **16**, 274-279.
- Olukman, M, Şanlı, O, Kondolot Solak, E, 2012. Release of anticancer drug 5-fluorouacil from different ionically crosslinked alginate beads. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, **3**, 469-479.
- Rama Subba Reddy, P, Eswaramma, S, Krishna Rao, KSV, Ill Lee, Y, 2014. Dual responsive pectin hydrogels and their silver nanocomposites: swelling studies, controlled drug delivery and antimicrobial applications. *Bulletin of Korean Chemical Society*, **35**, 2391-2399.
- Ramesh Babu, V, Hosamani, KM, Aminabhavi TM, 2008. Preparation and in-vitro release of chlorothiazide novel pH-sensitive chitosan-N,N-dimethylacrylamide semi-interpenetrating network microspheres, *Carbohydrate Polymers*, **71**, 208–217.
- Soppirath, KS, Aminabhavi, TM, 2002. Water transport and drug release study from cross-linked polyacrylamide grafted guar gum hydrogel microspheres for the controlled release application. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **53**, 87–98.
- Swamy, BY, Yun, YS, 2015. In vitro release of metformin from iron (III) cross-linked alginate-carboxymethyl cellulose hydrogel beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, **77**, 114-119.
- Şanlı, O, Ay, N, Işıklan, N, 2007. Release characteristics of diclofenac sodium from poly(vinyl alcohol)/sodium alginate and poly(vinyl alcohol)-grafted-poly(acrylamide)/sodium alginate blend beads. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **65**, 204-214.
- Şanlı, O, Olukman, M, 2014. Preparation of ferric ion crosslinked acrylamide grafted poly (vinyl alcohol)/sodium alginate microspheres and application in controlled release of anticancer drug 5-fluorouracil. *Drug Delivery*, **21**(3), 213-220.
- Şanlı, O, Kahraman, A, Kondolot Solak, E, Olukman, M, 2016. Preparation of magnetite-chitosan/methylcellulose nanospheres by entrapment and adsorption techniques for targeting the anti-cancer drug 5-fluorouracil. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, **44**, 950-959.

World Health Organization, 2019. World Health Organization Model List of Essential Medicines, 21st List ed., Geneva, Switzerland.

Yerri Swamy, B, Venkata Prasad, C, Reddy, CLN, Sudhakara, P, Chung, I, Subha, MCS, Chowdoji Rao, K, 2012. Preparation of Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol) Blend Microspheres for Controlled Release Applications. *Journal of Applied Polymer Science* **125**, 555–561.

Zeng, W, Hui, H, Liu, Z, Chang, Z, Wang, M, He, B, Hao, D, 2021. TPP ionically cross-linked chitosan/PLGA microspheres for the delivery of NGF for peripheral nerve system repair. *Carbohydrate Polymers*, **258**, 117684.

# Yüreğil (Emirdağ) Kireçtaşlarının Mineralojik-Petrografik ve Jeokimyasal Özellikleri

Metin BAĞCI<sup>1</sup>, Sami Serkan İŞOĞLU<sup>2</sup>, Ahmet YILDIZ<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Afyonkarahisar

Sorumlu yazar e-posta: mbagci@aku.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1056-2854>

ayildiz@aku.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9077-0628>

samiserkanisoglu@aku.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4858-7747>

Geliş Tarihi: 02.08.2021

Kabul Tarihi: 05.04.2022

## Öz

Bayat-Emirdağ (Afyonkarahisar) arasında kalan Yüreğil köyü ve çevresinde gri, açık ve koyu gri renkli kireçtaşı birimleri geniş bir alanda bulunmaktadır. Loras Formasyonu olarak tanımlanan bu birimler içerisinde mermer blok üretimi yapan çok sayıda ocak işletmesi çalışmaktadır. Çalışma kapsamında kireçtaşları renk ve dokusal özelliklerine göre; i) Açık gri bantlı /laminalı (AGS), ii) Açık gri breşik (AGB), iii) Koyu gri bantlı/laminalı (KGS) ve iv) Koyu gri breşik (KGB) şeklinde 4 gruba ayrılmıştır. Yüreğil kireçtaşları üzerinde jeolojik, mineralojik-petrografik ve jeokimyasal incelemeler detaylı olarak yapılmıştır. Mineralojik-petrografik incelemeler Yüreğil köyü kireçtaşlarının dolomitik bileşimde olduğunu, az oranda da kalsit ve kuvars mineralleri içerdiğini göstermiştir. Sr&Mg/Ca grafiğine göre breşik yapıli kireçtaşlarının dolomit, bantlı yapıli kireçtaşları ise kireçtaşı-dolomit bileşimlidir. Breşik kireçtaşlarında CaO oranı bantlı kireçtaşı örneklerine oranla daha yüksektir, buna karşın MgO oranı bantlı kireçtaşlarına oranla daha düşüktür.

### Anahtar kelimeler

Kireçtaşı; Mineraloji;  
Petrografi;  
Jeokimya;  
Afyonkarahisar;  
Mermer

## The Mineralogical-Petrographical and Geochemical Properties of Yüreğil (Emirdağ) Limestones

### Abstract

Grey, light and dark gray colored limestone units are found in a large area in and around Yüreğil village between Bayat-Emirdağ (Afyonkarahisar). There are many quarry enterprises that produce marble blocks within these units, which are defined as the Loras Formation. Limestones were divided into 4 groups according to their color and textural properties in our study. These are i) Light gray banded / laminated (AGS), ii) Light gray brecciated (AGB), iii) Dark gray banded / laminated (KGS) and iv) Dark gray brecciated (KGB) limestones, respectively. The geological, mineralogical-petrographical and geochemical on Yüreğil limestones are investigated in detail. The mineralogical-petrographical determinations are showed that Yüreğil limestones have dolomitic composition and that also contain calcite and quartz in minor proportions. The brecciated limestones have dolomit, banded limestone have limestone-dolomite transition in composition according to the Sr&Mg/Ca graphic. The CaO ratio in brecciated limestones was higher than banded limestones, whereas MgO ratio in brecciated limestones was lower than banded limestones.

### Keywords

Limestone;  
Mineralogy;  
Petrography;  
Geochemical analysis;  
Afyonkarahisar; Marble

### 1. Giriş

Doğal taş sektörü, son dönemde yeni üreticilerin de pazara girmesiyle ivme kazanan hem ülkemiz hem de dünya ticareti için önem arz eden sektörler arasındadır. Dünyanın en zengin mermer yataklarının bulunduğu Alp kuşağında yer alan Türkiye, 5,1 milyar m<sup>3</sup> –13,9 milyar ton muhtemel

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.  
mermer rezervine sahiptir (Ticaret Bakanlığı 2021). Ülkemizde 2021'de toplam 5,93 milyar dolar maden ihracatının 2.10 milyar dolarını mermer ve doğaltaş sektörü yapmıştır (İnt. Kyn. 2). Batı Anadolu'daki mermer yataklarının özellikleri birçok araştırmaya konu olmuştur (Yavuz vd. 2005a, Yavuz vd. 2005b, Bağcı vd. 2010, Koralay ve Kılınçaslan 2016).

Afyonkarahisar ve çevresindeki farklı litolojik özelliklere sahip mermer, traverten, kireçtaşı ve andezit türündeki kayalar mermer sektörü uzun yıllardır değerlendirmektedir. Özellikle İscehisar, Şuhut ve Emirdağ bölgelerinde mermer, traverten ve kireçtaşı (bej) mermer üretimi yoğun bir şekilde yapılmaktadır (Kibici vd. 2001, Kuşcu vd. 2003, Bağcı vd. 2018, Koralay vd. 2019, Dere ve Karabaşoğlu 2018, Çelik ve Sabah 2008). Çalışma alanının içinde bulunduğu Emirdağ ilçesinde yoğun bir şekilde işletilen travertenlere ilave olarak son yıllarda gri renkli dolomitik kireçtaşlarında çok sayıda mermer ocağı açılmıştır.

Emirdağ ilçesinde dolomitik kireçtaşlarının karakteristik olarak yayılım sunduğu önemli bölgelerden birisi Yüreğil köyü ve çevresidir. Bu bölgede Triyas yaşlı gri, koyu gri renkli dolomitik kireçtaşları oldukça geniş alanlarda yayılım sunmaktadırlar. Bu çalışmanın amacı, Yüreğil köyü ve çevresinde yüzlek veren grinin değişik tonlarında renklere sahip dolomitik kireçtaşlarının mineralojik-petrografik ve jeokimyasal özellikleri belirlemektir.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan kireçtaşı örnekleri Yüreğil köyünde faaliyet gösteren özel bir firmanın ocağından temin edilmiştir. Örneklerin mineralojik-petrografik özellikleri polarizan mikroskop ve x-ışını kırınımı (XRD) yöntemleriyle belirlenmiştir. Polarizan mikroskop incelemeleri için her kireçtaşı çeşidi için 2 adet olmak üzere toplam 8 adet ince kesit numunesi hazırlanmıştır. Özellikle bantlı olan kireçtaşı numunelerinde yatay ve düşey yönlerde kesitler hazırlanmıştır. Polarizan mikroskop incelemeleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Doğaltaş Analiz Laboratuvarında Nikon Eclipse 2V100POL marka mikroskopta yapılmıştır. Farklı kireçtaşlarına ait 4 örneğin x-ışınları kırınımı (XRD) analizlerinde Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Shimadzu marka XRD-6000 model XRD cihazı kullanılmıştır. Jeokimyasal incelemeler için örnekler öğütülerek -250 µm tane boyutuna getirilmiş, ana, iz ve nadir toprak element analizleri ACME (Kanada) Laboratuvarında XRF ve ICP-MS Cihazı kullanılarak yapılmıştır.

## 3. Bulgular

### 3.1. Jeoloji

#### 3.1.1 İnceleme Alanının Jeolojisi

İnceleme alanının temelinde bölgesel metamorfizma geçirmiş Afyon Metasedimanter Grubunun Paleozoyik yaşlı kayaları bulunmaktadır. Afyon Metasedimanter kayaları yüksek basınç-düşük sıcaklığın etkin olduğu düşük dereceli metamorfizma olayı sonucu meydana gelmiştir. Doğanlar Şisti ve İscehisar Mermerleri Afyon Metasedimanter Grubunun bölgedeki üyeleridir.

Doğanlar Şisti kuvarşist, muskovitşist, albitşist, kloritşist, metakumtaşı, metakonglomera ve kalkşistlerden oluşmuştur (Metin vd. 1987). Albit, kuvarş, muskovit, klorit, epidot, biyotit ve granat mineralleri Doğanlar Şistinde yaygın olarak gözlenen minerallerdir (Erkan vd. 1996). Bayat ilçesinin batısında kuzey-güney yönlü olarak yayılım sunmaktadır (Şekil 1). Afyon Metasedimanter Grubunun diğer üyesi olan İscehisar Mermerleri harita alanı dışında İscehisar ilçesi ile Bahçecik köyü arasında kalan alanda KB-GD doğrultulu olarak iki mercek halinde yayılım sunmaktadır. Beyaz, sarımsı beyaz, bal, menekşe ve gri renklerde gözlenmekte, kalın-çok kalın tabakalanmalı olup, büyük bloklar verebilen, ince kristalli çok değerli bir mermer türüdür.

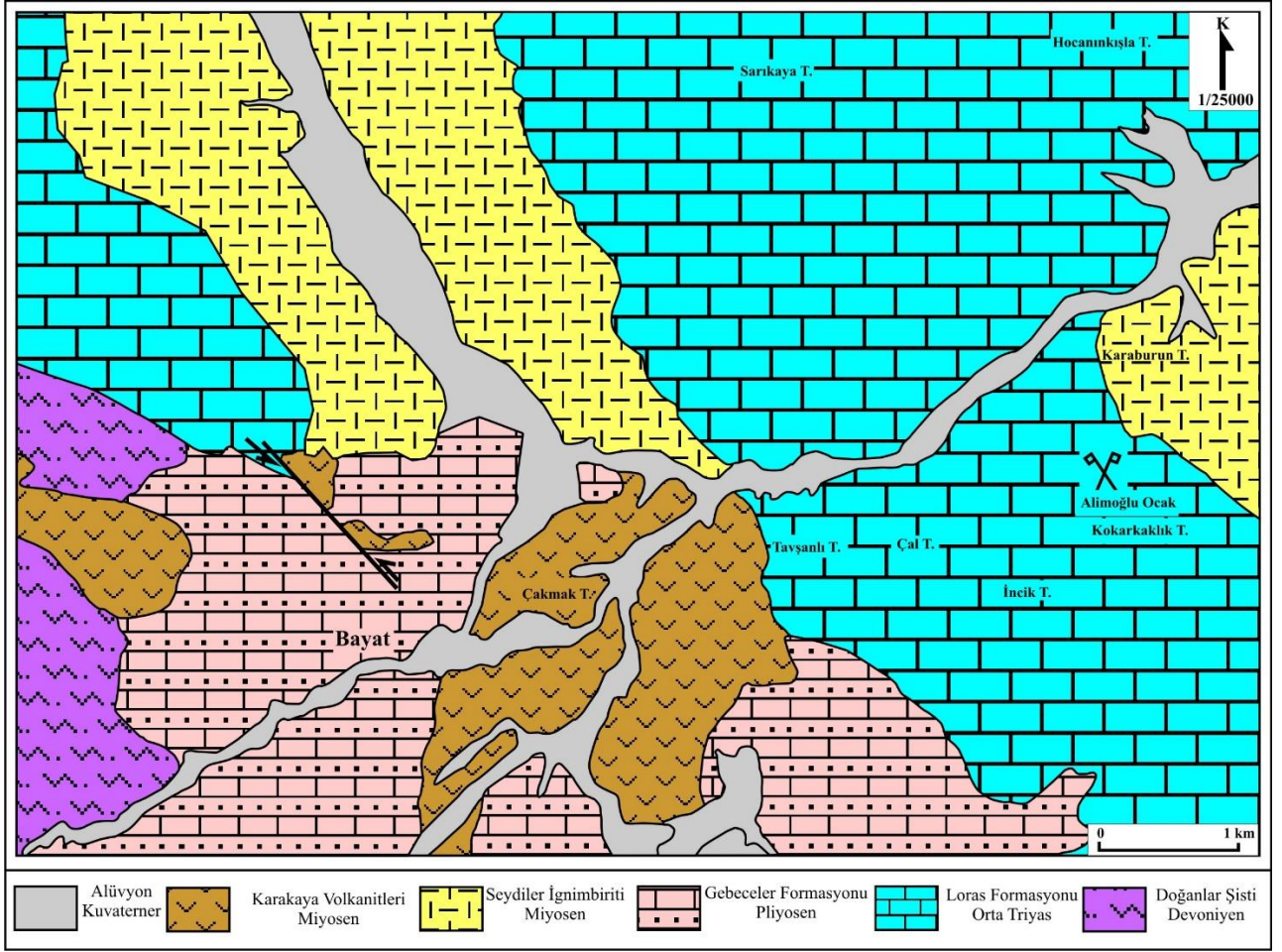
Afyon Metasedimanter Grubunun üzerine Geç Jura yaşlı Loras Formasyonu gelmektedir. Kireçtaşı ve dolomitlerden oluşan formasyonu Göğher ve Kırıl (1973) Konya çevresinde yürüttükleri çalışmada Loras Dağı kireçtaşı ve Kızılören dolomiti olarak iki üye şeklinde incelenmiştir. Özcan vd. (1990) ise dolomitlerin ara katkı olarak gözlendiğini belirterek birimin tümüne Loras kireçtaşı adını vermişlerdir. Birim genellikle gri, bej, beyazımsı, orta-kalın katmanlı, yer yer oolitik ve algi kireçtaşlarından oluşmuştur.

Loras çevresi dışında rekristalize, şeker dokuludur. Masif kesimleri genellikle gri renkli kireçtaşları ile yanal ve düşey geçişli dolomitlerden oluşmuştur. Loras Formasyonu üzerinde uyumsuzlukla Orta-Üst Miyosen yaşlı Gebeceler Formasyonu yer

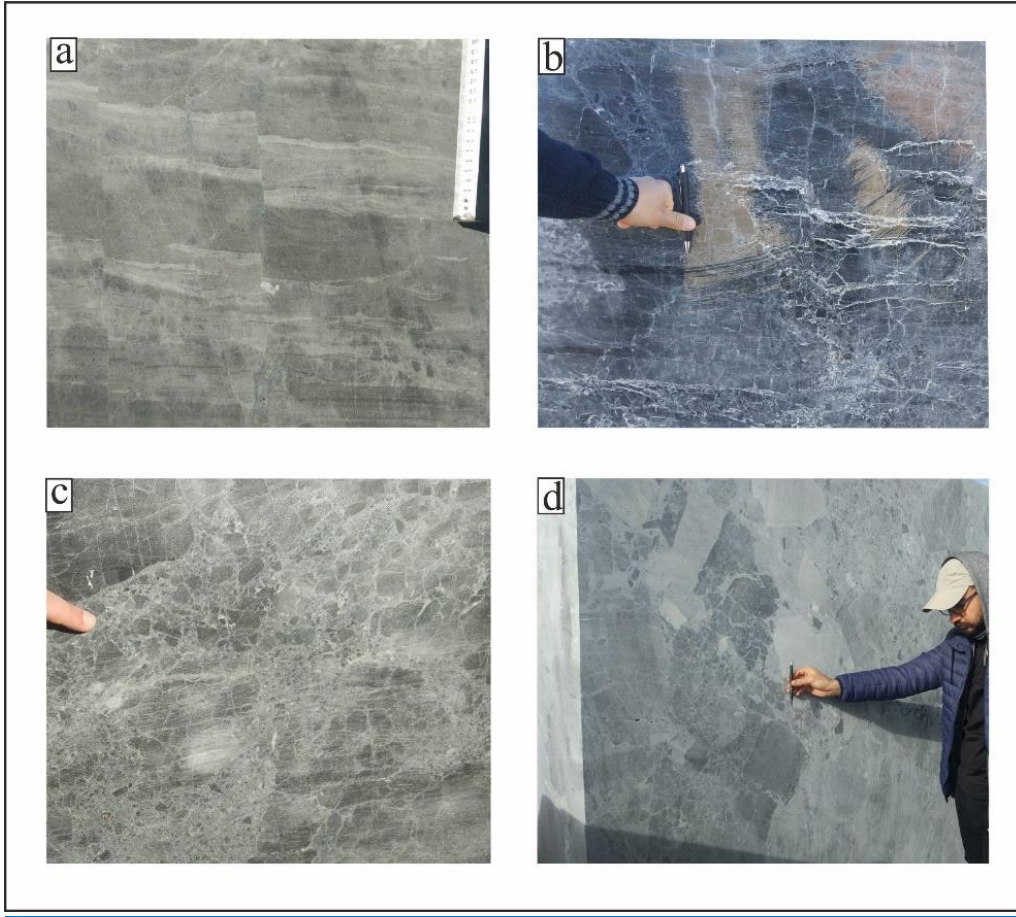


almaktadır. Bayat ilçesi ve çevresinde yayılım sunan birim altta Özburun konglomerasıyla bunun üzerine gelen Köprülü volkanosedimanter üyelerinden oluşmaktadır. Afyon volkanizmasının tortullaşmayla

yaşıt türevlerini alttan üste değişen oranlarda kapsamaktadır. İlk kez Erişen (1972) tarafından adlandırılmış, Tatlı (1973) ile Metin vd. (1987) tarafından değiştirilmeden kullanılmıştır.



Şekil 1. İnceleme alanının genelleştirilmiş jeoloji haritası (Özcan vd. 1990'dan değiştirilerek alınmıştır).



**Şekil 2.** Farklı yapısal özelliklerdeki Yüreğil kireçtaşları, **a)** Açık gri renkli bantlı kireçtaşı, **b)** Koyu gri renkli bantlı kireçtaşı, **c)** Açık gri renkli breşik kireçtaşı **d)** Koyu gri renkli breşik kireçtaşı.

Afyonkarahisar ili ve çevresinde Miyosen dönemindeki volkanik aktivitelerin ürünü olarak meydana gelen Köroğlu volkanitleri Gebeceler Formasyonu ile yanar ve düşey geçişli olarak bölgede yayılım sunmaktadır. Birim tipik olarak Afyon-Ankara karayolu üzerindeki Köroğlu mevkiinde gözlemlendiği için ilk kez Aydar vd. (1998) tarafından Köroğlu volkanitleri olarak adlandırılmış ve Seydiler ignimbiriti ve Karakaya bazaltı şeklinde iki üyeye ayrılmıştır. Karakteristik olarak Seydiler kasabası ve çevresinde gözlenen Seydiler ignimbiriti Aydar vd. (1998) tarafından “Pümis akma çökelleri” olarak da tanımlanmış olup, baskın olarak pümis, lapilli, bloklar ve volkanik cam parçalarından oluştuğu ifade edilmiştir. Köroğlu volkanitlerinin lav türündeki üyesi olan Karakaya bazaltı, düşey yönde bileşimsel farklılık göstermekte olup, buna bağlı olarak yer yer trakit, traki-andezit, traki-bazalt şeklinde de arazide yayılım sunmaktadır. Kuvaterner yaşlı alüvyon dere yataklarında ve ovalarda biriken kum, çakıl türü bağlanmamış güncel çökellerden oluşmaktadır.

### 3.1.2 Yüreğil Kireçtaşlarının Jeolojisi ve Örneklemesi

Çalışma konusunu oluşturan Yüreğil kireçtaşları Loras Formasyonundan itibaren işletilmektedir. Bölgede birim içinde açılmış çok sayıda ocak faal olarak mermer üretimi yapmaktadır. Çalışma alanında açık gri ve koyu gri renk tonlarında ve bantlı ve açık gri ve koyu gri breşik olarak 4 farklı yapıda yayılım sunmaktadır (Şekil 2a-d). Orta-kalın katmanlanmaya sahip olan birim dolomitik kireçtaşı görünümündedir. Bantlı yapı karbonat sedimentasyonunun bir sonucu olarak meydana gelen birim, farklı Ca/Mg oranına sahip karbonatlı tortulların birikimiyle meydana gelmiş ve milimetre boyutundan santimetre boyutuna kadar değişen kalınlıklar sunan tabaka/lamina yapılarından oluşmuştur. Breşik yapı, karbonatlı bileşiklerin sedimentasyon sırasında veya sonrasında tektonizma etkisiyle parçalanarak, tekrar sedimentasyonu ile meydana gelmiştir. Yüreğil kireçtaşları renk tonu ve yapısal farklılıklar

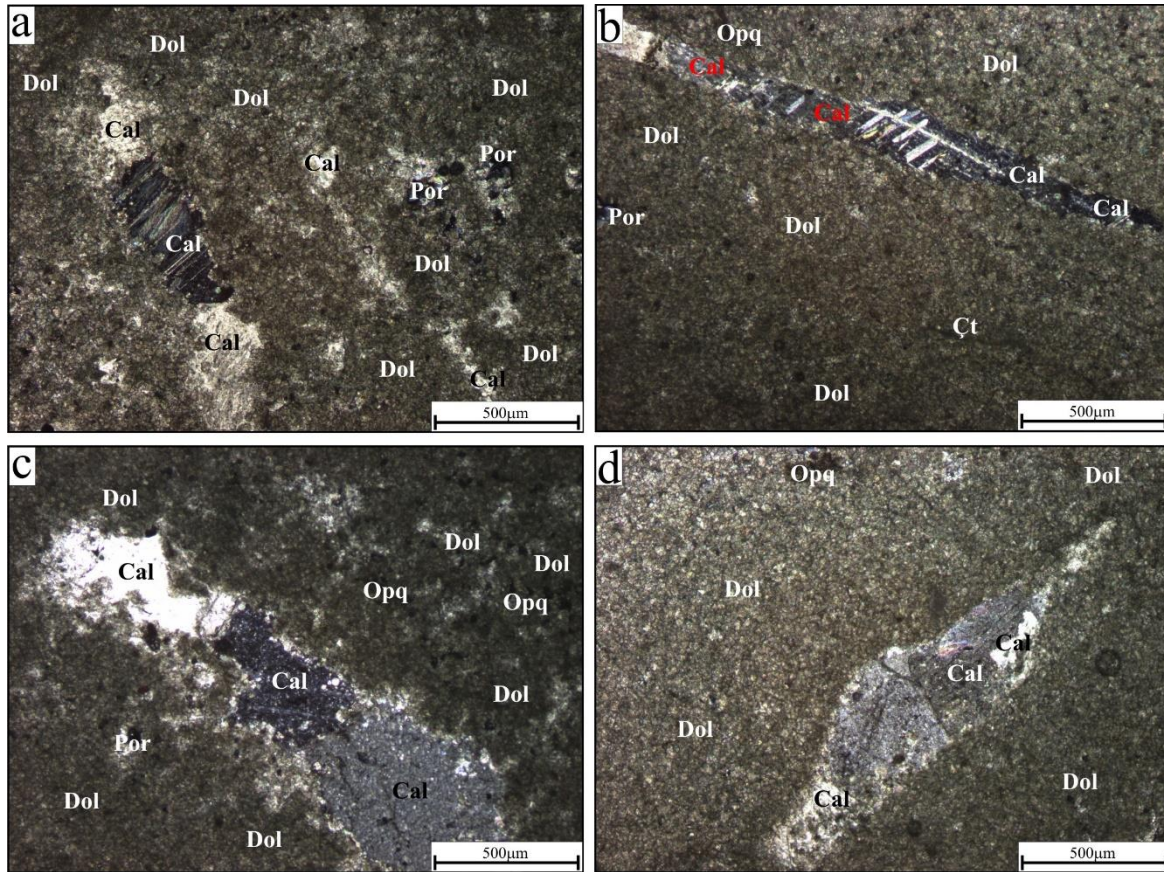
gözetilerek, farklı ürünler şeklinde ocaktan üretilerek pazarlanmaktadır. Bu çalışmada da söz konusu farklılıklar göz önünde bulundurularak örnekleme yapılmış ve bunların mineralojik-petrografik ve jeokimyasal özelliklerindeki farklılıklar incelenmiştir.

### 3.2 Mineralojik ve Petrografik İncelemeler

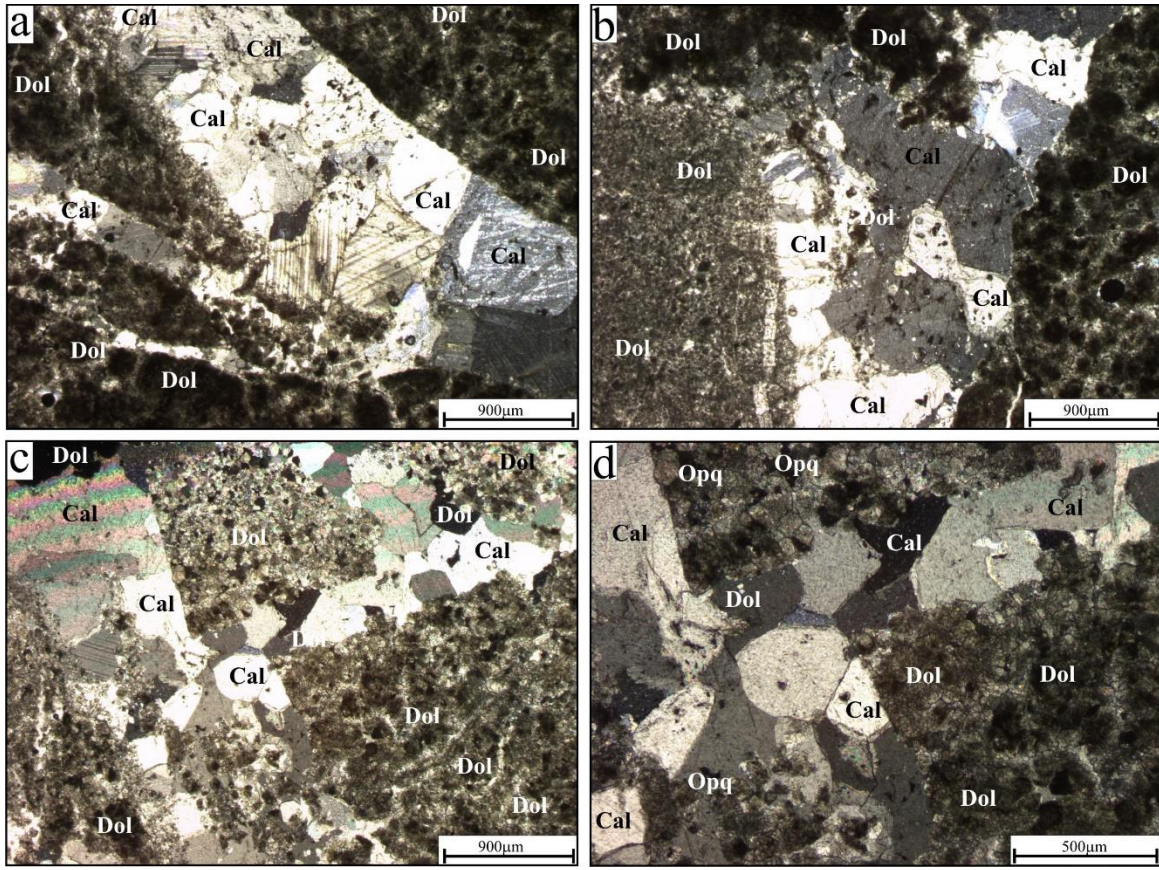
#### 3.2.1 Polarizan Mikroskop İncelemeleri

Açık gri renkli bantlı kireçtaşı; genellikle mikritik dokuya sahiptir. Ayrıca mikritik doku içerisinde ikincil (sekonder) mineral olarak spari kalsit kristalleri gözlemlenmiştir. (Şekil 3 a-d). İri kalsit tanelerinde yer yer çok az ayrışma izleri görülmüştür. Kesitlerin bazı bölgelerinde mikro gözenek yapıları (Por) gözlenmiştir. Bu durum açık gri bantlı kireçtaşlarının silim/cila alma kapasitelerini olumsuz yönde etkileyeceğini gösterebilir. Koyu gri bantlı kireçtaşları; dolomit ve kalsit minerallerinden oluşmaktadır. Koyu gri renkli bantlı kireçtaşlarında ikincil kalsit tanelerinin daha iri boyutlu çatlaklara yerleştikleri gözlenmektedir.

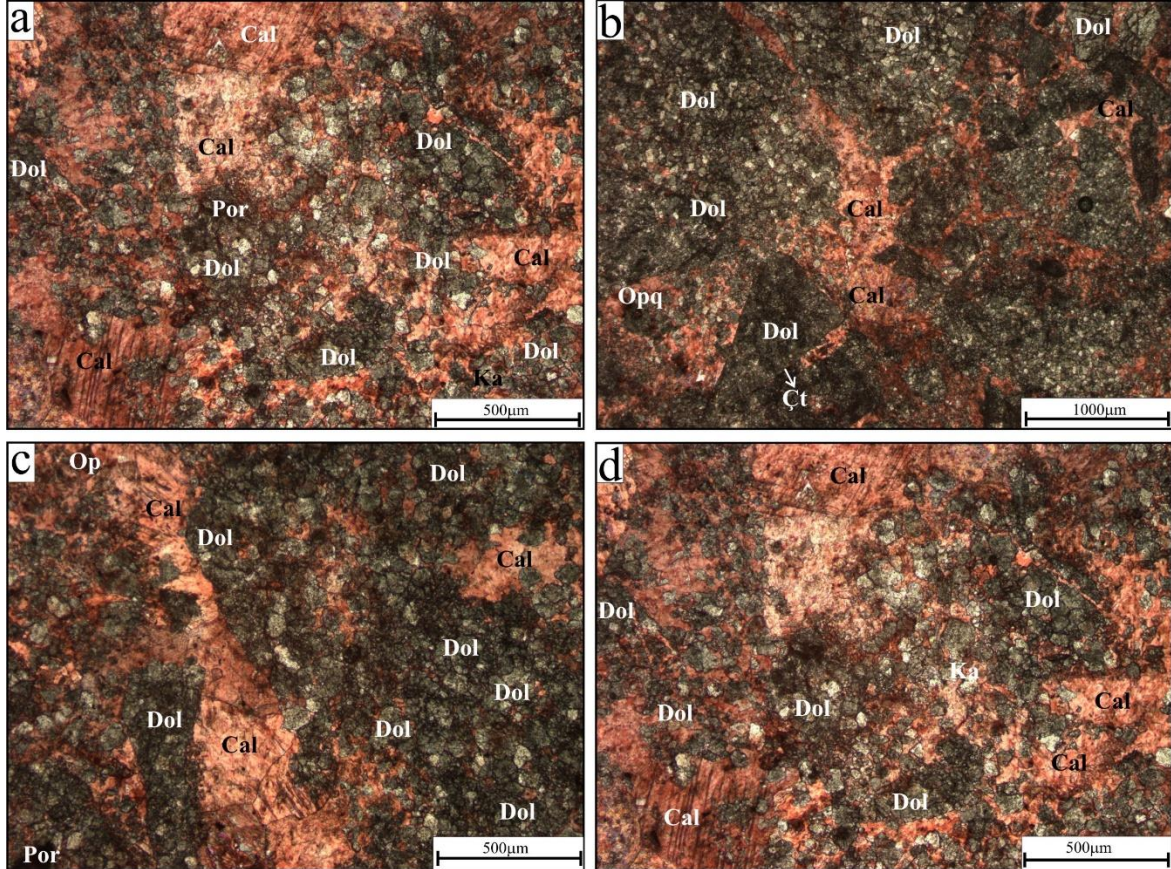
İkincil kalsit tanelerinin sınırları boyunca az oranda alterasyon etkisi gözlenmiştir. Yer yer mikritik dokuluya sahip dolomit tanelerinin oldukça kırıntılı bir matriks yapısında görülmektedir. (Şekil 4 a-d). Açık gri breşik kireçtaşı; mikritik dokulu olup dolomit ve kalsit minerallerinden oluşmaktadır. Mikritik doku içerisinde ikincil (sekonder) mineral olarak spari kalsit kristalleriyle çok az miktarda kuvars mineralleri yer almaktadır. Açık gri renkli breşik kireçtaşlarının kesitlerinde Alizerin /S kırmızı mürekkebi metodu uygulanmıştır. Kesit üzerinde kırmızı renkli taneler kalsit mineralleri, renk değiştirmeyen taneler ise dolomit tanelerini göstermektedir (Şekil 5 a-d). Koyu gri renkli breşik kireçtaşlarının ince kesit incelemelerinde ise kayacın matriksini oluşturan mikritik doku gösteren dolomit tanelerinin çok sıkı kenetlenmiş olmadıkları gözlenmektedir. Yer yer ikincil kalsit tanelerinin mikro çatlak içinde oldukları ve açık gri renkli bantlı kireçtaşlarına göre daha az oranda buldukları belirlenmiştir (Şekil 6 a-d).



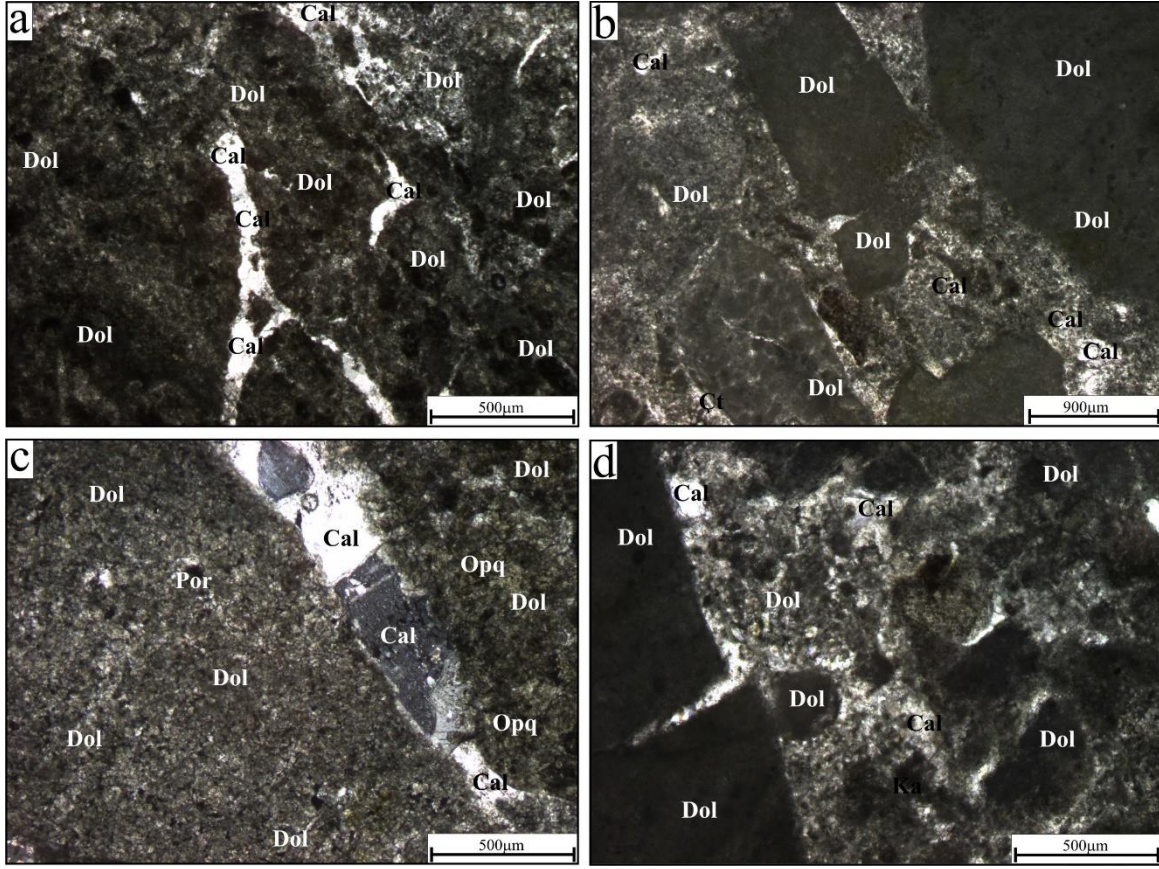
Şekil 3. Açık gri bantlı kireçtaşına ait polarizan mikroskop görüntüsü (Dol: Dolomit, Cal: Kalsit, Opq: Opak Mineral, Por: Gözenek, Çt: Mikro Çatlak).



Şekil 4. Koyu gri bantlı kireçtaşlarına ait polarizan mikroskop görüntüsü (Dol: Dolomit, Cal: Kalsit, Opq: Opak)



Şekil 5. Açık gri breşik kireçtaşına ait polarizan mikroskop görüntüsü (Dol: Dolomit, Ka: Kalsit, Op: Opak Mineral, Por: Gözenek, Çt: Mikro Çatlak).

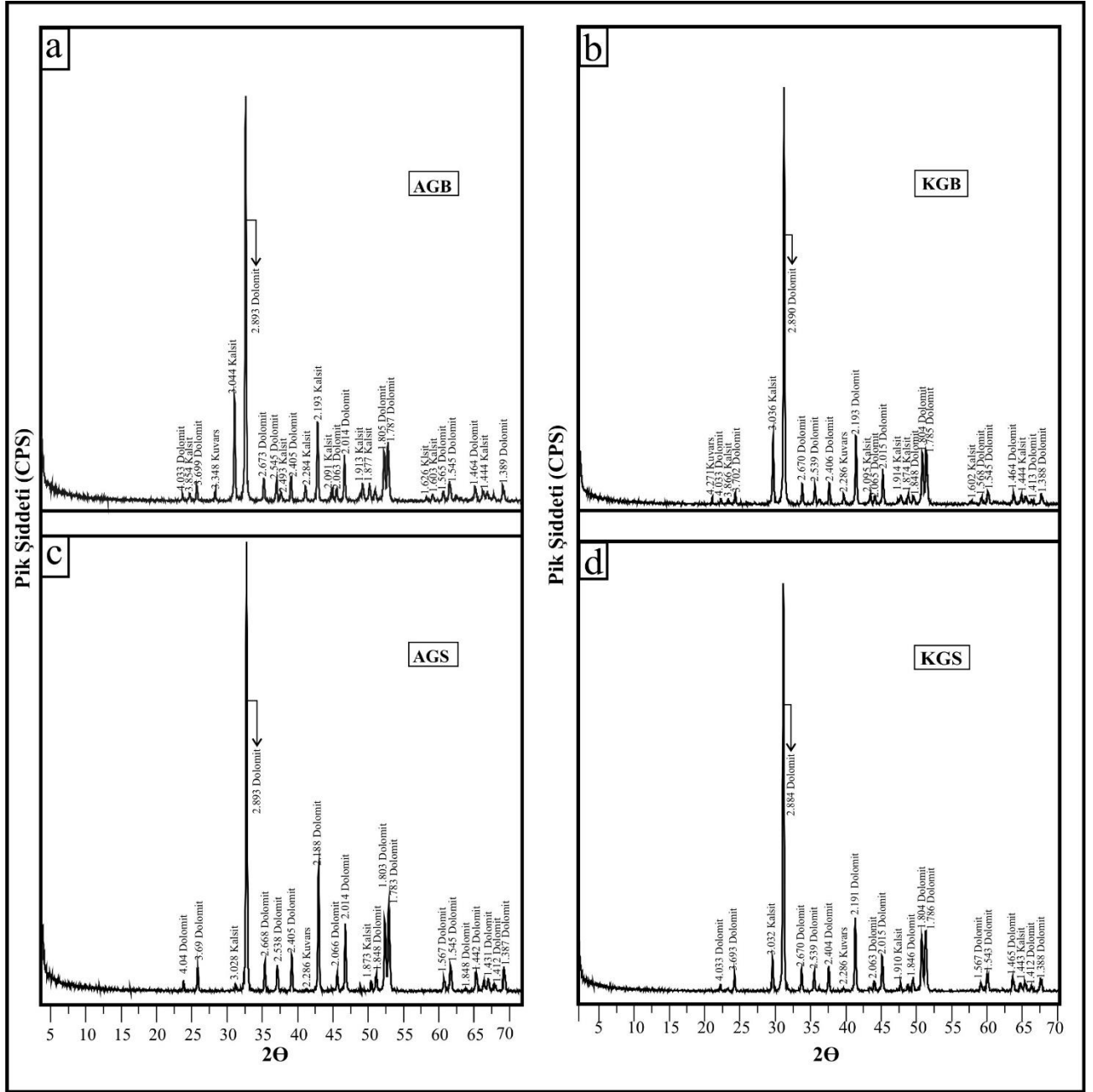


Şekil 6. Koyu gri breşik kireçtaşlarına ait polarizan mikroskop görüntüsü (Dol: Dolomit, Cal: Kalsit, Opq: Opak).

### 3.2.2 X-Işını Kırınımı (XRD) İncelemeleri

Kireçtaşı örneklerinin mineralojik bileşimlerinin belirlenmesi için örneklere uygulanan x-ışınları kırınımı (XRD) analiz sonuçları Şekil 7’de verilmiştir. X ışınları kırınımı çekimleri 2-70° aralığında yapılmıştır. Tüm örnekler büyük oranda dolomit

minerallerinden oluşmaktadır. Örneklerde dolomit mineralleri ve kalsit minerali eşlik etmektedir. Ayrıca, açık gri renkli-breşik kireçtaşında kuvars mineraline rastlanmıştır.



Şekil 7. Breşik ve bantlı Emirdağ kireçtaşlarına ait XRD grafikleri. (AGB: Açık gri breşik kireçtaşı, KGB: Koyu gri breşik kireçtaşı, KGS: Koyu gri bantlı kireçtaşı, AGS: Açık gri bantlı kireçtaşı).

### 3.3 Jeokimyasal İncelemeler

Yüreğil kireçtaşlarının ana, iz ve nadir toprak element içerikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Tüm kireçtaşı örneklerindeki %1 den fazla SiO<sub>2</sub> içeriği polarizan mikroskop incelemelerinde rastlanan kuvars mineralleriyle açıklanabilmektedir. (Koralay ve Kılınçarslan 2015). Breşik yapılı örneklerde SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Rb, Sr, U, Zr, Y, Ce, Gd miktarları bantlı kayaçlara oranla daha fazla miktarda bulunmaktadır. Buna karşın bantlı kireçtaşlarındaki MgO, Na<sub>2</sub>O miktarları breşik kireçtaşlarına oranla yüksektir. Diğer ana oksit değerlerinde çok ciddi

farklılıklar göze çarpmamaktadır. CaO miktarları ile diğer ana oksitlerin korelasyonları kireçtaşı örneklerinin içeriğini belirlemek için kullanılan en yaygın diyagramlardır (Şekil 8). Breşik yapılı kireçtaşlarında CaO oranı (%36,14-33,95) bantlı yapılı kireçtaşlarına (%31,70-32,22) göre daha yüksektir. Buna karşılık bantlı kireçtaşlarındaki örneklerindeki MgO değerleri (%19,92-20,80) breşik yapılı kireçtaşlarına (%16,32-18,41) göre daha yüksektir. Mn/Sr oranlarındaki düşüşün en büyük nedenlerinden biri çökeltme sonucu ortamda

herhangi bir alterasyonun gerçekleşmemesine bağlanabilmektedir (Koralay ve Kılınçarslan 2016). SiO<sub>2</sub> ile Mg/Ca, Sr ile Mg/Ca ve Ca ile Mg

korelasyonları arasındaki ilişki kireçtaşı türünün hangi bileşimden oluştuğunu belirlemek için önemli bir etmendir (Melezhik vd, 2008). (Şekil 9).

**Çizelge 1.** Yüreğil Emirdağ kireçtaşlarına ait ana (%), iz ve nadir toprak element (ppm) analiz sonuçları.

Örnek	AGB	KGB	KGS	AGS
SiO <sub>2</sub>	1,19	0,56	0,07	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,05	0,01	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,06	0,17	0,04
MgO	16,32	18,41	19,92	20,80
CaO	36,14	33,95	32,22	31,70
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,03	0,04	0,04
K <sub>2</sub> O	0,03	0,01	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,002	0,002	0,002
LOI	45,8	46,3	47,1	47,2
TOP	99,72	99,67	99,65	99,98
Ba	606	2934	1110	658
Ni	20	20	20	20
Co	0,4	0,4	0,5	0,4
Cs	0,1	0,1	0,1	0,1
Ga	0,5	0,5	0,5	0,5
Rb	0,8	0,4	0,4	0,3

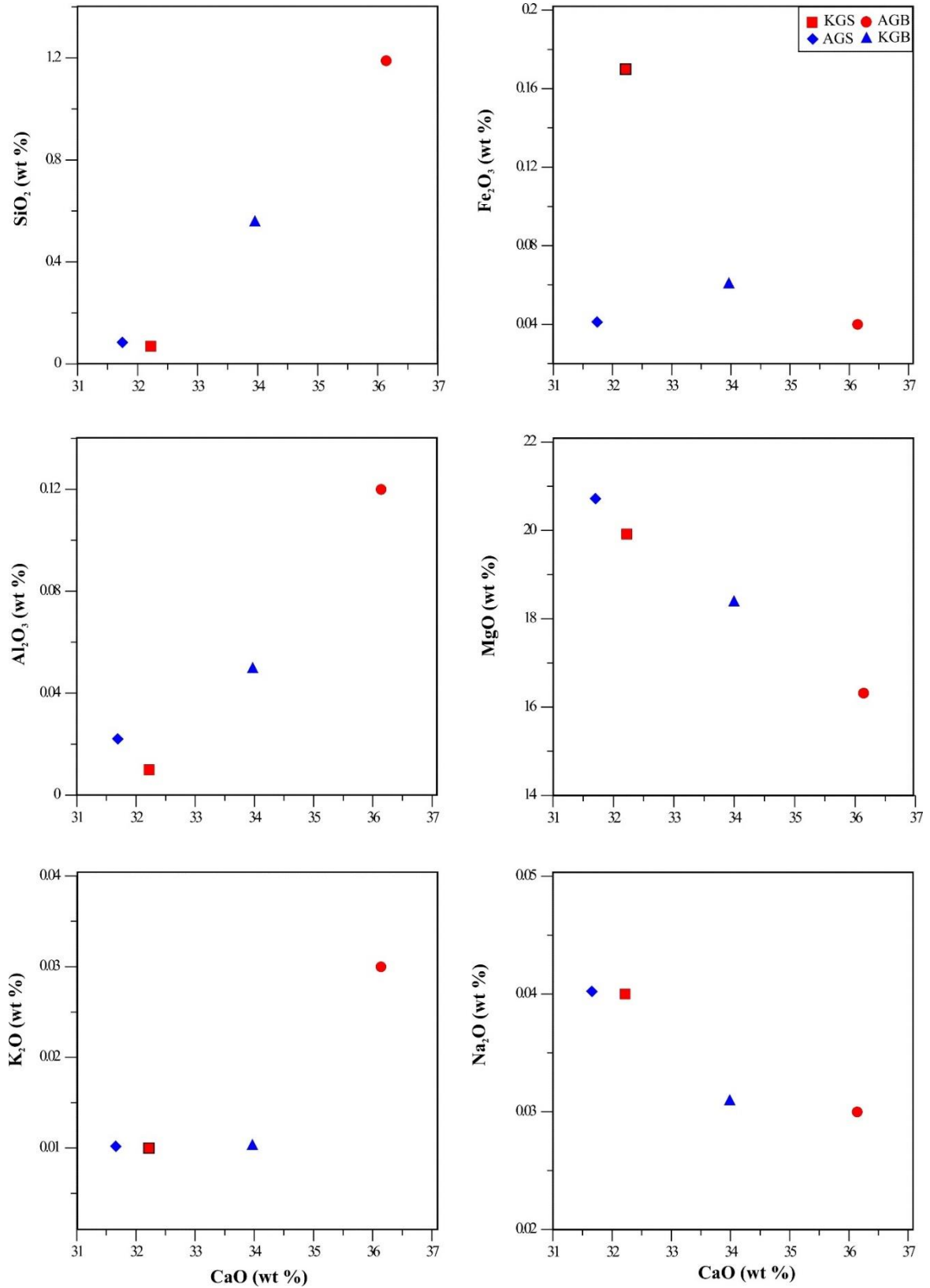
**Çizelge 1.** Devamı.

Sr	142,4	165	131,8	88,4
Ta	0,1	0,1	0,1	0,1
Th	0,2	0,2	0,2	0,2
U	2,2	1,8	1,7	1,3
V	9	8	9	8
W	0,5	0,5	0,5	0,5
Zr	2,1	1,3	0,7	1,1
Y	0,3	0,5	0,2	0,2
La	0,5	0,4	0,4	0,4
Ce	0,6	0,1	0,2	0,3
Pr	0,05	0,02	0,02	0,02
Nd	0,3	0,3	0,3	0,3
Sm	0,07	0,05	0,05	0,05
Eu	0,02	0,02	0,02	0,02
Gd	0,11	0,10	0,05	0,05
Tb	0,01	0,03	0,01	0,01
Dy	0,05	0,05	0,05	0,05
Ho	0,02	0,02	0,02	0,02
Er	0,03	0,03	0,03	0,03
Tm	0,01	0,01	0,01	0,01
Yb	0,05	0,05	0,05	0,05
Lu	0,01	0,01	0,01	0,01

#### 4. Tartışma ve Sonuç

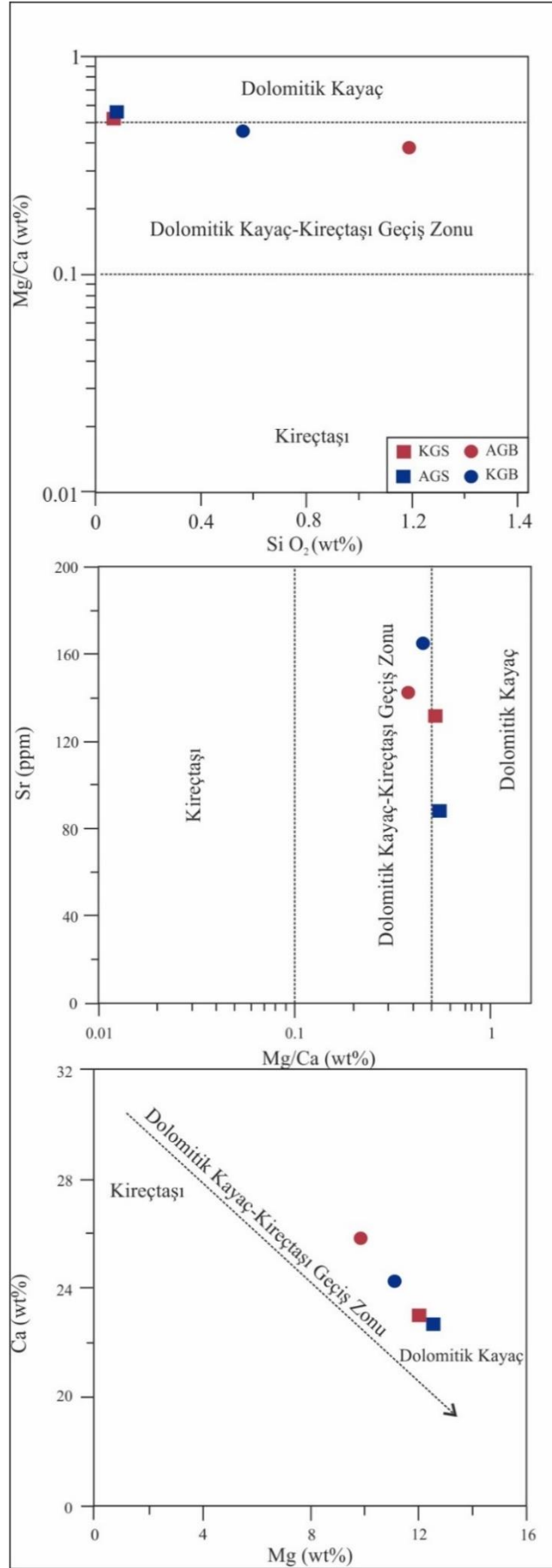
Çalışmanın konusunu oluşturan Yüreğil kireçtaşları açık ve koyu gri renk tonlarında, bantlı ve breşik olarak 2 farklı litolojik yapıda yayılım sunmaktadır. Çalışma kapsamında farklı stratigrafik seviyelerde mermer blok üretimlerini etkileyen başlıca jeolojik parametreler, mineralojik-petrografik ve kimyasal özellikler belirlenmiştir. Menderes Masifi güney kesiminde yer alan mermer ocaklarında yapılan araştırmalarda, mermerlerin renk ve kalitelerinin stratigrafik seviyelere göre değişiklik gösterdiği görülmüş ve renk değişimlerinin daha çok Triyas yaşlı Milas mermer yataklarında gözlenmiştir. Beyaz renkli mermerlerin tane boyutlarının daha homojen kalsit minerallerinden oluşurken, renkli mermer çeşitlerinde ise iri kalsit minerallerinin yanı sıra küçük boyutlu dolomit, muskovit ve opak mineraller içerdikleri belirlenmiştir (Yavuz vd.

2005a). İncehisar mermerleri üzerine yapılan çalışmalarda bölgedeki mermerlerin farklı renk ve dokusal özellikler gösterdikleri bilinmektedir. Beyaz ve gri renkli mermer çeşitlerinin daha çok ince kalsit taneleri içerdikleri, renkli menekşe ve Afyon cherry mermerlerinde ise kalsit mineralleri dışında kuvars ve muskovit mineralleri içerdikleri belirlenmiştir. Menekşe mermerlerinin breşik doku daha belirgin iken beyaz ve gri renkli mermerlerde taneli dokunun hakimdir (Bağcı 2020). Kavaklıdere ve Çayboyu (Muğla) mermerlerinde yapılan çalışmalarda ise nikel, kobalt, mangan ve demir içeriklerinin mermerlerin dokanak kayaçlarını oluşturan mikaşist, kloritşist türündeki metamorfiklerden almış oldukları ve mermerlerde gözlenen pembe renklerin bu metalik bileşiklerle ilişkili olduğu anlaşılmıştır (Bağcı vd. 2010).



**Şekil 8.** CaO ve diğer ana oksit korelasyonları. (AGB: Açık gri breşik kireçtaşı, KGB: Koyu gri breşik kireçtaşı, KGS: Koyu gri bantlı kireçtaşı, AGS: Açık gri bantlı kireçtaşı).





Şekil 9. Yüreğil (Emirdağ) kireçtaşları için ayırtman diyagramları. a) (MgO/CaO)-SiO<sub>2</sub> diyagramı, b) Sr(ppm)-Mg/Ca diyagramı, c) CaO(%)- MgO(%) diyagramı. (AGB: Açık gri breşik kireçtaşı, KGB: Koyu gri breşik kireçtaşı, KGS: Koyu gri bantlı kireçtaşı, AGS: Açık gri bantlı kireçtaşı).

Yüreğil köyü kireçtaşları yapılan çalışmalar sonucunda litolojik özelliklerine göre gri ve koyu gri bantlı ve gri ve koyu gri breşik kireçtaşları şeklinde 4 gruba ayrılmıştır. Ayrıca polarizan mikroskop ve kimyasal analiz sonuçlarına göre kayaçların dolomitik kireçtaşı olduğu anlaşılmıştır. Polarizan mikroskop incelemelerinde açık gri renkli bantlı ve breşik kireçtaşı örneklerinin mikritik doku gösterdiği ayrıca kireçtaşlarının mikro çatlaklarında ikincil iri boyutlu kalsit minerallerinin yerleştiği belirlenmiştir. Koyu gri renkli kireçtaşı örneklerinde ise dolomit minerallerinin daha küçük boyutlu tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir. Koyu gri renkli kireçtaşlarının matriksini oluşturan mikritik dokulu dolomit tanelerinin daha çok kırıntılı yapıya sahip oldukları görülmüştür. Bu durum kireçtaşı plakalarının cilalanmasını zorlaştıracağını, iyi derecede cila alamayacaklarını göstermektedir. Sr ve Mg/Ca oranlarından oluşan adlandırma grafiklerinde breşik yapıli kireçtaşlarının dolomit, bantlı yapıli kireçtaşlarının ise kireçtaşı-dolomit geçiş alanınında olduğu görülmüştür. Tüm kireçtaşı örneklerinde ana oksitlerin ikili korelasyon grafiklerinde CaO miktarına bağlı olarak SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in doğru orantılı olarak arttığı buna karşın Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO'nin ise ters orantılı olarak azaldığı tespit edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

- Aydar, E., Bayhan, H. ve Gourgaud, A., 1998. Köroğlu Caldera, Mid-West Anatolia, Turkey: Volcanological and Magmatological Evolution. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **85**, 83–98.
- Bağcı, M., Kibici, Y., Yıldız, A., Akıncı, Ö., 2010. Petrographical and geochemical investigation of the Triassic marbles associated with Menderes massif metamorphics, Kavaklıdere, Muğla, SW Turkey. *Journal of Geochemical Exploration*, **107**, 39-55.
- Bağcı, M., Başaran, C., Yıldız, A., 2018. Afyonkarahisar ili doğaltaş potansiyeli, VIII. *Afyonkarahisar Araştırmaları Sempozyumu*, 5-7 Nisan 2018, 614-615, Afyonkarahisar.
- Bağcı, M., 2020. Mineralogical, petrographic, and gechemical characterization of colored İsehisar marbles (Afyonkarahisar, W-Turkey), *Turkish Journal of Earth Sciences*, **29**, 946-975.
- Çelik, M.Y., Sabah, E., 2008. Geological and technical characterisation of İsehisar (Afyon-Turkey) marble deposits and the impact of marble waste on environmental pollution, *Journal of Environmental Management*, **87**, 106-116.
- Dere, M. ve Karabaşoğlu A., 2018. Afyonkarahisar (Emirdağ) ve çevresi traverten kayaçlarının paleontolojik özellikleri. *71. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri Kitabı*, 343-344.
- Erkan, Y., Bayhan, H., Tolluoğlu, Ü. ve Aydar, E., 1996. Afyon Yöresi Metamorfik ve Volkanik Kayaçlarının Jeolojik, Petrografik ve Jeokimyasal İncelenmesi TÜBİTAK, YBAG/0044-DPT Projesi Raporu, 210. (yayımlanmamış).
- Kibici, Y., Yıldız, A., Bağcı, M., 2001. Afyon kuzeyinin jeolojisi ve mermer potansiyelinin araştırılması. *Türkiye III. Mermer Sempozyumu Afyon Bildiriler Kitabı*. 317-325.
- Koralay, T., Kılınçarslan, S., 2015. Minero-petrographic and isotopic characterization of two antique marble quarries in the Denizli region (western Anatolia, Turkey), *Periodico di Mineralogia*, **84 (2)**, 263-288.
- Koralay, T., Kılınçarslan, S., 2016. A multi-analytical approach for determining the origin of the marbles in Temple-A from Laodicea ad Lycum (Denizli-Western Anatolia, Turkey), *Journal of Cultural Heritage*, **17**, 42-52.
- Koralay, T., Çelik, S.B., Deniz, K., 2019. Emirdağ (Afyonkarahisar) travertenlerinin minero-petrografik, jeokimyasal ve fizko-mekanik özellikleri üzerine değerlendirmeler. *Türkiye 26. Uluslararası Madencilik Sergisi ve Kongresi Bildiriler Kitabı*, 16-19 Nisan 2019, Antalya, 1379-1390.
- Kuşcu, M., Yıldız, A., Bağcı, M., 2003. Investigation of Ağın Andesite as a Building Stone (İsehisarAfyon, W-Turkey). International Symposium on Industrial Minerals and Building Stones, 243-253, İstanbul, Turkey.
- Melezhik, V.A., Bingen, B., Fallick, A.E., Gorokhov, I.M., Kuznetsov, A.B., et al., 2008a. Isotope chemostratigraphy of marbles in northeastern Mozambique: apparent depositional ages and tectonostratigraphic implications. *Precambrian Research*, **162**, 540-558.
- Metin, S., Genç, Ş., Bulut, V., 1987. Afyon ve Dolayının Jeolojisi, MTA Rapor No, 8103, 74.
- MTA, 2018. Dünyada ve Türkiye'de Doğal Taşlar. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı.

Özcan, A., Göncüoğlu, M.C., Turhan, N., Şentürk, K., Uysal, Ő. Ve Işık, A., 1990. Konya-Kadınhanı-Ilgın dolayının temel jeolojisi, MTA, Rap.No: 9535 (yayınlanmamış), Ankara.

Yavuz, A.B., Türk, N., Koca, M.Y., 2005a. Geological parameters affecting the marble production in the quarries along the southern flank of the Menderes massif, in SW Turkey. *Engineering Geology*, **80**, 214-241.

Yavuz, A.B., Türk, N., Koca, M.Y., 2005b. Material properties of the Menderes Massif marbles from SW Turkey. *Engineering Geology*, **82**, 91-106.

### **İnternet kaynakları**

1-

<https://ticaret.gov.tr/data/5b87000813b8761450e18d7b/Do%C4%9Fal%20Ta%C5%9Flar%20Sekt%C3%B6r%20Raporu%202021.pdf>

2- <https://www.stonetimes.com.tr/tr/e-dergi/4/stone-times/sayi-2-mart-2022>

## Aksu Çayı Havzası (Tefenni-Burdur) Su Kaynaklarının Hidrojeokimyasal İncelemesi

Ayşen DAVRAZ<sup>1</sup>, Simge VAROL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Isparta.

\*Sorumlu yazar e-posta: aysendavraz@sdu.edu.tr  
e-posta: simgevarol@sdu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2442-103X>  
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1905-9454>

Geliş Tarihi: 13.12.2021

Kabul Tarihi: 17.03.2022

### Öz

İçme suyu temini günümüzde önemli bir problem haline almaya başlamıştır. Kentsel alanlarda genel olarak içme suyu temini baraj ve gölet gibi yüzey suyu depolamalarından sağlanmaktadır. Bu çalışmada, Burdur kent merkezinin uzun dönem içme suyu ihtiyacının karşılanması için yapılması planlanan barajı besleyecek olan, Aksu Çayı sularının hidrojeokimyasal ve kalite özellikleri araştırılmıştır. Aksu Çayı havzasında Marmaris peridotiti ve Kızılcadağ melanj ve olistrosromu geniş alanlarda yüzeylemektedir. İnceleme alanında suların MgHCO<sub>3</sub> hidrojeokimyasal fasiyesinde olduğu tespit edilmiştir. Yüzey ve yeraltısularının kimyasal yapısını denetleyen hidrojeokimyasal süreçlerin tanımlanmasında suların majör iyon içeriklerinden yararlanılmıştır. Havzada yüzey ve yeraltısularının kaya-su etkileşimine bağlı olarak kimyasının hem karbonat hem de silikat ayrışma süreçlerinden etkilendiği tespit edilmiştir. İnceleme alanı içerisinde boşalan kaynak sularının EC değeri 460-550 µS/cm arasında, dere sularının EC değeri 460-620 µS/cm arasında değişmektedir. Su örneklerinin pH değeri ise 8.50-8.73 arasındadır. Aksu Çayını besleyen yüzey ve kaynak sularının fiziksel parametre, major iyon ve iz element içeriklerinin Türkiye ve Dünya Sağlık Örgütü içme suyu standartlarını aşmadığı ve içme suyu olarak kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir. Suların sulama suyu olarak kullanılabilirliğinin değerlendirilmesinde farklı diyagram ve eşitliklerden yararlanılmıştır. Genel olarak Aksu Çayı sularının Magnezyum Tehlikesi (MT) değeri dışında sulama suyu için kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir. Sulama suyu olarak kullanımda suların yüksek Mg<sup>+2</sup> içerikleri olumsuz etki oluşturacaktır.

### Anahtar kelimeler

Yüzey suyu; İçme suyu;  
Sulama; Kalite; Burdur

## Hydrogeochemical Investigation of Water Resources in the Aksu Stream Basin (Tefenni-Burdur)

### Abstract

Drinking water supply has become an important problem today. In urban areas, drinking water is generally supplied from surface water storages such as dams and ponds. In this study, the hydrogeochemical and quality characteristics of Aksu stream waters, which will feed the dam planned to meet the long-term drinking water needs of Burdur city center, were investigated. Marmaris peridotite and Kızılcadağ melange and olistrochrome crop out in large areas in the Aksu stream basin. It has been determined that the waters in the study area are of MgHCO<sub>3</sub> hydrogeochemical facies. The major ion contents of waters were used to define hydrogeochemical processes that control the chemical composition of surface and ground waters. It has been determined that the chemistry of the surface and ground waters in the basin, depending on the rock-water interaction, is affected by both carbonate and silicate weathering processes. The EC value of the spring waters discharged from the study area varies between 460 and 550 µS/cm, and the EC value of the stream waters varies between 460 and 620 µS/cm. The pH value of the water samples is between 8.50 and 8.73. It has been determined that the physical parameters, major ions and trace element contents of the surface and spring waters feeding the Aksu stream do not exceed the drinking water standards of Turkey and the World Health Organization and are suitable for usage as drinking water. Different diagrams and equations were used to evaluate the usability of water as irrigation water. In general, it has been determined that Aksu stream waters are suitable for use for irrigation water, except for the Magnesium Hazard (MT) value. High Mg<sup>+2</sup> contents of the waters will have a negative effect when used as irrigation water.

### Keywords

Surface water; Drinking  
water; Irrigation;  
Quality; Burdur

## 1. Giriş

Günümüzde büyüyen kentlerde içme suyu ihtiyacının karşılanması önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Pek çok yerleşim merkezinde su ihtiyacının karşılanmasında öncelikle kaynak sularından yararlanılmıştır. Artan nüfus ve kullanım alanlarının farklılaşması kaynak sularının genellikle miktar olarak ihtiyacı karşılayamamasına neden olmuştur. Bu ihtiyaçların karşılanmasında da mevcut yüzey sularının (göl, dere vb.) kullanımı yoluna gidilmiştir. Ancak, yüzey sularının kirliliğe açık olması ve günümüzde çoğu yüzey sularının kirlenmiş olması yeraltı sularının kullanımını artırmıştır. Yüzey ve yeraltı sularının miktar ve kalite açısından uygun olmadığı alanlarda uzun dönemli su ihtiyacının karşılanmasında ise su yapıları (baraj, gölet) kullanılmaktadır. Ülkemizde ve dünyada pek çok yerleşim alanında özellikle sulama suyu ihtiyacının karşılanmasında su yapılarından faydalanılmaktadır. Ancak, sulama amaçlı yapılan çok sayıda baraj ve gölet sularının daha sonra içme suyu amaçlı olarak kullanıldığı da görülmektedir.

Kentlerin gelişiminin sağlanabilmesi, yaşam koşullarının iyileştirilmesi, kentlerde gelişen şartlara bağlı olarak yaşam kalitesinin artırılabilmesi uzun dönemli su ihtiyacının karşılanması ile sağlanabilir. Bu nedenle hemen hemen bütün illerde uzun dönem su ihtiyaçlarının karşılanması için yatırım ve planlamalar yapılmaktadır. Bu planlamalarda yoğun olarak baraj, gölet gibi su yapılarına yatırım yapılmaktadır. Özellikle içme suyu amaçlı yapılan baraj ve göletler için bu su yapılarının planlandığı dere havzasının jeolojik, hidrojeolojik özellikleri ve kirlenici kaynak araştırmalarının yapılması önem taşımaktadır. Havzanın özellikleri doğrudan dereyi besleyen su kaynaklarının kimyasal özelliklerini de etkileyecektir.

Son yıllarda yüzey ve yeraltı suyu kaynaklarının azalmasına bağlı problemleri önemli boyutta yaşayan illerimizden birisi de Burdur ilidir. Günümüzde Burdur ilinde Burdur Gölü'nün giderek küçülmesi çözüm bekleyen bir problem iken ilde yeraltı sularının aşırı kullanımına bağlı miktar azalması da farklı bir problemdir. Burdur ilinin kısa

dönem içmesuyu ihtiyacının bir kısmının karşılanması amacıyla Senir civarında açılan sondaj kuyularından elde edilen yeraltı sularının kullanılmasına yönelik isale hattı ve depo yapımı devam etmektedir. Ancak, uzun dönem su ihtiyacının karşılanması için de alternatif kaynak planlamaları yapılmaktadır. Burdur İl Merkezinin uzun vadeli (2055 yılı) içme ve kullanma suyu ihtiyacının karşılanması için alternatif olarak Belkaya-2 barajı planlanmaktadır. Bu çalışmada Belkaya-2 barajının üzerinde kurulacağı Aksu çayını besleyen yüzey ve yeraltı sularının hidrojeokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler ile içme ve sulama suyu kullanımı için uygunlukları değerlendirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. İnceleme alanının tanıtılması

Aksu çayı havzası, Batı Akdeniz Havzası'na ait Köyceğiz-Dalaman Alt Havzası içerisinde bulunan, yarı kapalı havza özelliğindeki Gölhisar (Burdur) Ovası'nın kuzeydoğu sınırında bulunmaktadır. Belkaya-2 barajının Belkaya-1 barajının mansabında yine Aksu Çayı üzerinde yapılması planlanmaktadır. Belkaya-1 barajı 1993-2007 yılları arasında sulama amaçlı olarak yapılmış ve halen kullanılmaktadır. Bölgede sürekli akışa sahip olan Aksu Çayı Sorkun, Ecel ve Sancar dere kolları ile kaynak suyu çıkışlarından beslenmektedir. Aksu Çayı Gölhisar kuzeyinde bulunan Çamköy civarında Dalaman Çayı'na boşalmaktadır (Şekil 1). Aksu Çayı 113.5 km<sup>2</sup> drenaj alanına sahip olup ortalama akım 0.8 m<sup>3</sup>/s'dir (Okumuş 1989).

### 2.2. Örneklemeye ve analiz yöntemi

Bu çalışmada yapılması planlanan Belkaya-2 barajı mansabında Aksu dereyi besleyen dere ve kaynak sularından Haziran-2021 tarihinde kimyasal ve iz element analizleri için örnek alınmıştır. Arazi çalışmasında suların elektriksel iletkenlik (EC), sıcaklık (T), toplam çözünmüş katı madde (TDS) ve hidrojen iyonu konsantrasyonu (pH) çok parametrelili cihaz ile (Hanna- HI 991301) ölçülmüştür. Katyon analizi için alınan örneklerin pH'ı 2'nin altına düşürmek için %5'lik nitrit asit (HNO<sub>3</sub>) ilave

edilmiştir. Anyon analizleri için alınan su örnekleri asitleştirilmemiştir. Su örneklerinin anyon içerikleri ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ve azot türevi analizleri SDÜ, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Su, Kayaç ve Mineral analiz laboratuvarında ve major katyon ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ), iz element analizleri Bureau Veritas (Kanada) laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Suların hidrojeokimyasal süreçlerinin tanımlanması için majör anyon-katyon içeriklerinden yararlanılmıştır. Suların içme suyu kullanılabilirliği değerlendirilmesinde "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" (İTASHY 2005) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO 2017) standartlarından yararlanılmıştır. Ayrıca, sulama suyu kullanılabilirliği için Artıksal Sodyum Karbonat (RSC -Gupta and Gupta 1987), Geçirgenlik İndeksi (PI-Dooneen 1964), Magnezyum Tehlikesi (MT-Szabolcs and Darab 1964) ve Kelly oranı (KR-Kelley 1963) parametreleri ile ABD Tuzluluk Laboratuvarı (Richards 1954) ve Wilcox (1955) diyagramları kullanılmıştır.

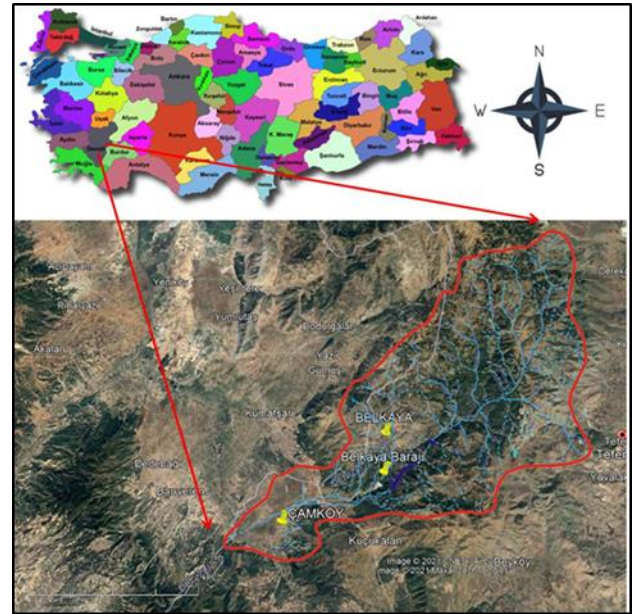
### 3. Bulgular

#### 3.1. Jeoloji –hidrojeoloji

Aksu Çayı havzasında Marmaris ofiyolit napı (Marmaris peridotiti, Kızıladağ melanj ve olistostromu) ve Gülbahar napına (Orhaniye formasyonu) ait birimler ile neotokton örtü kayaları (Çameli formasyonu, alüvyon) yüzelemektedir. Bölgede Marmaris ofiyolit napında seyrek de olsa metamorfik dilimler ( $\alpha$ ) gözlenir (Şekil 2).

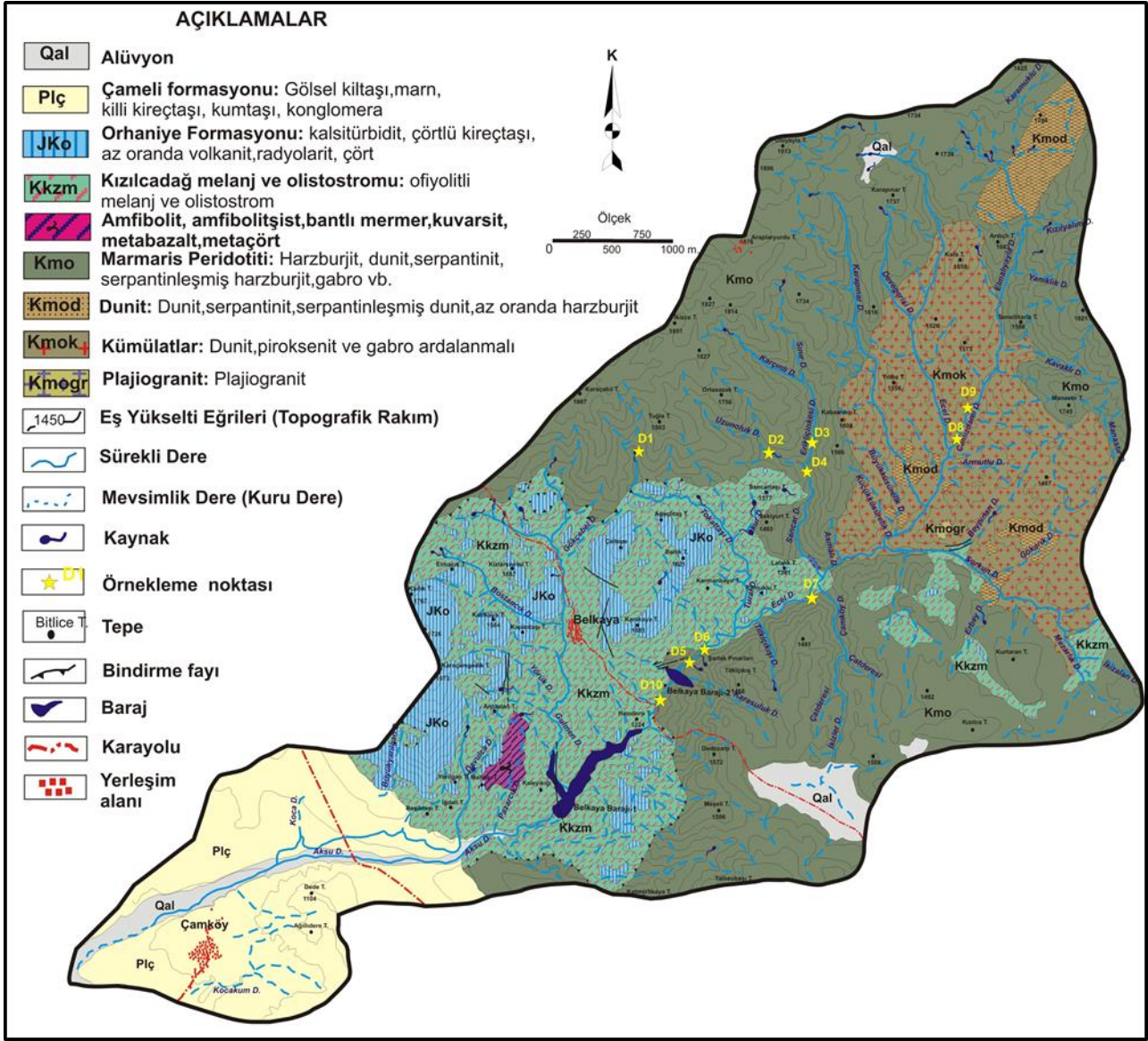
*Marmaris peridotiti*, Aksu Çayı havzasında oldukça geniş bir yayılıma sahiptir. Marmaris peridotitini oluşturan egemen kayatürü harzburjit ve serpantinleşmiş harzburjitlerdir (Şekil 2). Birim içerisinde harzburjitlerle birlikte ardalanmış dünit seviyeleri de görülmektedir. Serpantinler fay ve bindirme zonlarında belirgindir ve karbonat bantları gözlenmektedir (Bilgin vd. 1990, Çiftçi 2010). İnceleme alanında Marmaris peridotiti içerisinde bulunan kümülatlar, dünitler ve plajiogranitler ayrı ayrı haritalanmıştır. *Kümülatlar*; harzburjitler ve

dünitler içerisinde düzensiz mercekler şeklinde bulunan piroksenit, dünit, verlit, tabakalı gabro vb. kaya türü ardalanmasından oluşmaktadır (Şenel vd. 1989). İçlerinde kromit bantları bulundurmaktadır ve bu bantlar kalınlaşarak kromit yataklarını oluşturmaktadırlar (Bilgin vd. 1990). *Dünitler*; harzburjitlere oranla daha düz topografya göstermekte olup kromit taneli ve yersel kromit mercekleri içermektedir. Bunlarda serpantinleşme ve talklaşma yaygındır (MTA 2010). *Plajiogranitler*; mafik ve ultramafik kayaların türediği bazik magmanın son ürünü olarak kabul edilmektedir. Kuvars, plajioklas ve eser miktarda ortoklastan oluşmaktadırlar (MTA 2010).



Şekil 1. İnceleme alanının yerbulduru haritası

*Kızıladağ melanj ve olistostromu (Kkzm)* ofiyolitli melanj ve olistostromla temsil edilmektedir (Poisson 1977). Birim serpantin bir hamur içerisinde farklı yaşlara sahip karbonatlar, radyolarit, çört, bazalt, spilit, tuf, gabro, diyabaz vb. bloklardan oluşmaktadır. Kızıladağ ofiyolitli melanjının yaşı Sarp (1976) ve Poisson (1977) tarafından Üst Senoniyen olarak belirtilmiştir. Melanj içerisinde bulunan amfibolitler üye mertebesinde haritalanmıştır. *Amfibolit* ( $\alpha$ ) amfibol şist, bantlı mermer, kuvarsit, metabazalt, metaçört vb. kaya türlerinden oluşmaktadır ve volkano-tortul kökenlidir.



Şekil 2. Jeoloji ve örnek lokasyon haritası (MTA, 2010'dan alınmıştır)

Amfibolitler Marmaris ofiyolit napı tabanında veya Kızılcaadağ melanj ve olistostromu içinde küçük dilimler halinde seyrek olarak görülmektedir (MTA 2010).

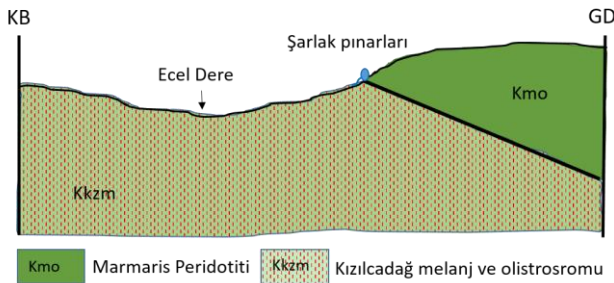
Jura-Kretase yaşlı *Orhaniye formasyonu*, radyolarit ve çört araseviyeli çörtlü mikritlerden oluşmaktadır. Birim içerisinde kumtaşı, kiltası, radyolarit, çört, şeyller ve kalsitürbidit seviyeleri bulunmaktadır. Formasyonun üst seviyelerinde *Globotruncanalı Mikrit Üyesi* gözlenir. Üye yer yer çörtlü, mikritik dokulu yersel globotruncanalı kireçtaşlarından oluşmaktadır. Pliyosen yaşlı Çameli formasyonu gölsel kireçtaşı, marn, kumtaşı, konglomera vb. kaya türlerinden oluşmaktadır. Formasyon ova kenarlarında Kuvaterner alüvyon ile birlikte

bulunmaktadır. Alüvyon inceleme alanında dere yatakları ve düzlüklerde yüzeylemektedir.

inceleme alanında en önemli akifer birimler alüvyon ve Çameli formasyonudur. Alüvyon birim içerisindeki kum ve çakıl seviyeleri ile Çameli formasyonu içerisindeki konglomera seviyeleri yeraltısu bulundurmaktadır. Bu seviyelerden Gölhisar ovasında açılan sondaj kuyularından yeraltısu alınmaktadır (Davraz ve Yılmaz 2016). Marmaris peridotiti ve Kızılcaadağ melanjı genel olarak geçirimsiz özelliğe sahiptir. Ancak, bu birimler içerisinde bulunan dunit, peridotit ve kireçtaşı seviyelerinden kırık-çatlak sıklığına bağlı olarak kaynak boşalimleri mevcuttur. Bu kaynakların büyük bir çoğunluğu mevsimlik kaynak özelliğinde olup süreksizlik düzlemleri ile ilişkili olan kaynaklardan

sürekli akış gözlenebilmektedir. Orhaniye formasyonu içerisinde bulunan dolomitik kireçtaşı ve kalsitürbidit seviyeleri de yeraltısu bulundurabilmektedir. Orhaniye formasyonuna ait kireçtaşlarından Gölhisar ovasında yeraltısu alınabilmektedir (Davraz ve Yılmaz 2016).

İnceleme alanında bulunan en önemli kaynak suyu Şarлак pınarlarıdır. Bu kaynaklar Marmaris peridotiti ve Kızıladağ melanj ve olistrosromu arasında bulunan bindirme zonundan boşalmaktadır (Şekil 3). Aksu çayını besleyen Ecel dereye boşalan Şarлак pınarları yamaçta iki ayrı gözeden yüzeye çıkmaktadır. Şarлак pınarlarından içmesuyu amaçlı olarak yararlanılmaktadır. İnceleme alanında Marmaris peridotiti ve Kızıladağ melanj ve olistrosromundan boşalan çok sayıda mevsimlik kaynak çıkışları bulunmaktadır. Bu kaynaklardan yağış artışına bağlı olarak akış görülmektedir.



Şekil 3. Şarлак pınarı fotoğrafı ve ölçeksiz-şematik enine kesit

### 3.2. Hidrojeokimya

#### Fiziksel parametreler

Su örneklerinin kalite ve kullanım özelliklerinin değerlendirilmesinde arazi çalışmaları sırasında ölçülen fiziksel parametreler de kullanılmaktadır. Bu

parametreler arasında Özgül elektriksel iletkenlik (EC), Hidrojen iyonu aktivitesi (pH), sıcaklık ve toplam çözülmüş katı madde (TDS) değerleri örnek alım çalışmaları sırasında ölçülmesi gereken parametrelerdir. İnceleme alanı içerisinde boşalan kaynak sularının EC değeri 460-550  $\mu\text{S}/\text{cm}$  arasında, dere sularının EC değeri 460-620  $\mu\text{S}/\text{cm}$  arasında değişmektedir. Kaynak sularının pH değeri 8.54-8.73 arasında, dere sularının pH değeri 8.50-8.68 arasında değişmektedir (Çizelge 1). Bölgede bulunan su kaynakları "bazik karakterli"dir. Kaynak sularının sıcaklık değeri 11.5- 14.8  $^{\circ}\text{C}$  arasında, TDS değerleri ise 230-550 mg/l olarak ölçülmüştür. Dere sularının sıcaklık değeri 16.6- 22.2  $^{\circ}\text{C}$  arasında, TDS değeri ise 240-310 mg/l arasında tespit edilmiştir (Çizelge 1).

#### Majör iyon kimyası

Su örneklerinin majör katyon ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ) ve anyon ( $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ) içerikleri hidrojeokimyasal fasiyes, suyun dolaşım yolu üzerinde karşılaştığı jeolojik birimler ve akifer ortam hakkında bilgi sunar. İnceleme alanında suların  $\text{Ca}^{+2}$  içerikleri 1.45-26.72 mg/l,  $\text{Mg}^{+2}$  içerikleri 81.68-108.7 mg/l,  $\text{Na}^{+}$  içerikleri 1.86-4.82 mg/l ve  $\text{K}^{+}$  içerikleri 0.22-0.38 mg/l arasında değişmektedir. Su örneklerinin tamamında  $\text{Mg}^{+2}$  içeriklerinin yüksek olduğu görülmektedir.

Sularda  $\text{Mg}^{+2}$  içeriği başta dolomit minerali olmak üzere magmatik (biyotit, olivin, hornblend vb.) ve metamorfik kaya mineralleri (talk, serpantin, tremolit, diopsit vb.) ile ilişkilidir (Şahinci 1991). Su örneklerinin  $\text{HCO}_3^{-}$  içerikleri 305.0-463.6 mg/l,  $\text{CO}_3^{-2}$  içerikleri 0-54 mg/l,  $\text{SO}_4^{-2}$  içerikleri 2.21-8.31 mg/l ve  $\text{Cl}^{-}$  içerikleri 2.55-9.77 mg/l arasında değişmektedir (Çizelge 1). Sularda  $\text{HCO}_3^{-}$  anyonunun baskın olduğu görülmektedir.

Back (1966) tarafından ortaya atılan hidrojeokimyasal fasiyes kavramı günümüzde de kabul görerek kullanılmaktadır. Back (1966)'e göre hidrojeokimyasal fasiyes kavramı kayalar içinde bulunan mineraller ile yeraltısu arasında gelişen kimyasal süreçlerin etkilerini yansıtır ve tanımlanabilir alt kategorilere ayrılabilmesini sağlar.



Çizelge 1. Sularının hidrojeokimyasal özellikleri

Örnek No		Na <sup>+</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	Ca <sup>2+</sup> mg/l	Mg <sup>2+</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	Alkalinite mg/l	Sertlik Fr°	EC µS/cm	pH	T °C	TDS	Su Sınıfı			
D1	Dere	3.73	0.36	19.63	79.02	2.55	2.82	383.7	37.39	500	8.59	21.6	250	MgHCO <sub>3</sub>			
D2	Dere	2.36	0.23	6.72	81.68	3.41	2.32	341.0	35.26	460	8.50	21.7	240	MgHCO <sub>3</sub>			
D3	Dere	2.68	0.34	7.82	106.12	3.90	2.81	468.8	45.59	590	8.69	21.1	300	MgHCO <sub>3</sub>			
D4	Dere	2.44	0.22	7.47	92.75	3.84	2.63	389.7	40.00	510	8.68	22.2	250	MgHCO <sub>3</sub>			
D5*	Kaynak	1.86	0.20	1.70	84.46	3.09	2.21	359.3	35.16	460	8.57	14.8	230	MgHCO <sub>3</sub>			
D6*	Kaynak	2.18	0.23	1.45	88.93	3.08	2.31	371.6	36.93	500	8.54	14.1	250	MgHCO <sub>3</sub>			
D7	Dere	4.72	0.33	16.39	93.71	6.82	5.13	444.4	42.62	560	8.64	16.6	280	MgHCO <sub>3</sub>			
D8**	Kaynak	4.72	0.21	26.72	84.00	7.88	8.31	451.4	41.21	550	8.73	11.5	550	MgHCO <sub>3</sub>			
D9	Dere	4.82	0.38	18.46	108.7	9.77	7.02	499.6	49.31	620	8.58	19.8	310	MgHCO <sub>3</sub>			
D10	Dere	2.34	0.39	3.60	96.18	3.44	3.36	387.02	40.45	570	8.65	18.8	280	MgHCO <sub>3</sub>			
Örnek No		F mg/l	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Ba µg/l	Br µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Mn µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Si mg/l	Zn µg/l	NO <sub>3</sub> mg/l
D1	Dere	<0.01	33	5.6	25	8.41	14	0.21	4.9	1.3	36	4.82	3.0	0.5	10.96	4.2	<0.05
D2	Dere	<0.01	76	4.8	10	1.92	18	0.89	10.3	0.8	203	9.06	12.4	<0.2	10.46	1.7	0.23
D3	Dere	0.01	19	5.1	10	2.83	20	0.44	14.8	0.8	54	2.83	5.5	<0.2	10.42	1.5	0.38
D4	Dere	<0.01	62	5.1	10	2.74	21	0.78	12.1	0.7	154	7.50	9.7	<0.2	10.63	1.7	0.26
D5*	Kaynak	<0.01	7	5.7	8	1.58	13	0.08	8.1	2.0	15	0.48	0.6	0.3	10.23	3.2	1.51
D6*	Kaynak	<0.01	4	7.1	8	1.40	15	0.13	7.9	0.7	18	0.44	0.8	<0.2	10.16	1.7	1.45
D7	Dere	0.01	27	7.4	13	1.99	23	0.40	8.0	12.4	36	3.11	3.7	<0.2	12.28	1.4	0.19
D8**	Kaynak	<0.01	16	7.0	13	1.66	25	0.09	6.7	2.3	13	4.34	1.7	3.5	15.82	7.2	0.14
D9	Dere	0.01	10	4.2	11	1.61	38	0.30	6.9	0.6	<10	1.21	4.2	<0.2	12.10	0.8	0.61
D10	Dere	0.01	11	6.1	12	1.50	31	0.15	8.0	1.8	17	1.70	2.8	<0.2	11.89	5.8	1.98
İTASHY, 2005		1.5	200	10	1000	-	-	-	50	2000	200	50	20	10	-	-	50
WHO, 2017		1.5	-	10	2400	700	-	-	50	2000	-	-	70	10	-	-	50

\*Şarlık pınarları, \*\*Hızırkaya çeşmesi

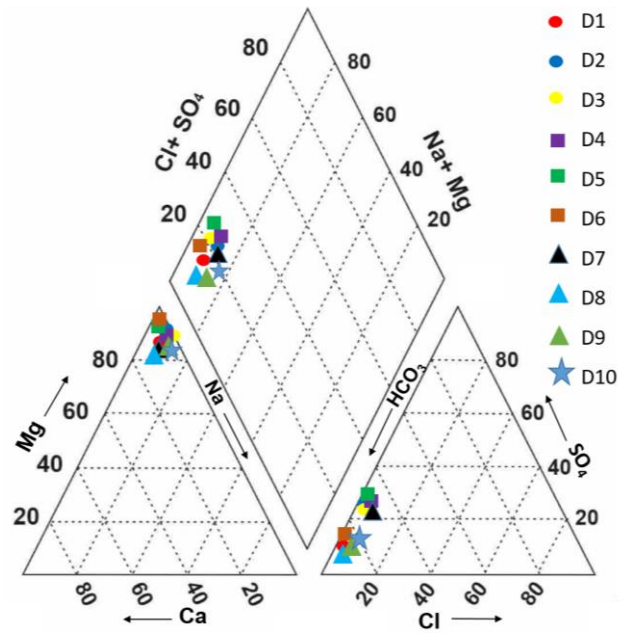
Hidrojeokimyasal fasiyes sınıflaması su içerisindeki kation ve anyon değerlerinden meq/l cinsinden %50'den fazla olanlara göre tanımlanır. Sudaki kation ve anyon içeriklerinin tümü %50'nin altında ise "karışık su" tipini yansıtır. Uluslararası Hidrojeologlar Birliği (IAH 1979) tarafından geliştirilen sınıflamada ise suda bulunan anyon ve kation içeriklerinden %20'nin üzerinde olanlar su tipini belirlemektedir. İnceleme alanında su örneklerinin tamamının  $Mg^{2+}$  ve  $HCO_3^-$  içerikleri %50'den fazladır. Sadece üç örnekte  $CO_3^{2-}$  içeriği %20 civarındadır.

İnceleme alanında dere ve kaynak sularından alınan örneklerin anyon ve kation içerikleri Piper (1944) diyagramı üzerinde gösterilmiştir (Şekil 4). Piper diyagramına göre, inceleme alanındaki kaynak ve dere sularının genel olarak benzer yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu diyagramda da suların  $MgHCO_3$ 'lı sular sınıfında olduğu tespit edilmiştir. İnceleme alanındaki sularda tespit edilen yüksek  $Mg^{+2}$  içeriği bölgede geniş alanlarda yüzeyleyen ve suların etkileşim halinde olduğu Marmaris peridotiti ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Peridotit silikat mineralleri olan olivin ve pirokseni yoğun olarak bulunduran magmatik bir kayadır. Olivin grubu mineralleri genel olarak  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  yapısında olup magnezyum ortosilikattır. Piroksenlerin bileşiminde  $Ca^{+2}$ ,  $Fe$ ,  $Mg^{+2}$  ve  $Al$  silikatlar görülmektedir. Magnezyum açısından zengin olivin grubu mineralleri ( $Mg_2SiO_4$ -Forsterit) yüksek oranda peridotit oluşturur ve peridotitlerin magnezyum içeriği yüksektir (Int Kyn. 1).

#### Hidrojeokimyasal süreçler

Yüzey ve yeraltı sularının majör iyon konsantrasyonları suların etkileşimde olduğu kayalar ile arasında gelişen hidrojeokimyasal süreçlere bağlıdır. Majör iyonlar, sularda toplam çözülmüş katıların büyük bir kısmını oluşturur. Sulardaki majör iyon derişimleri iyon değişim süreçleri, ayrışma, atmosferik ve antropojenik etkenlere bağlı girdiler gibi mekanizmalara bağlı olarak değişir (Lakshmanan *et al.* 2003, Singh and Hasnain 1999). Suların majör iyon içeriklerini denetleyen mekanizmalarının daha eksiksiz olarak

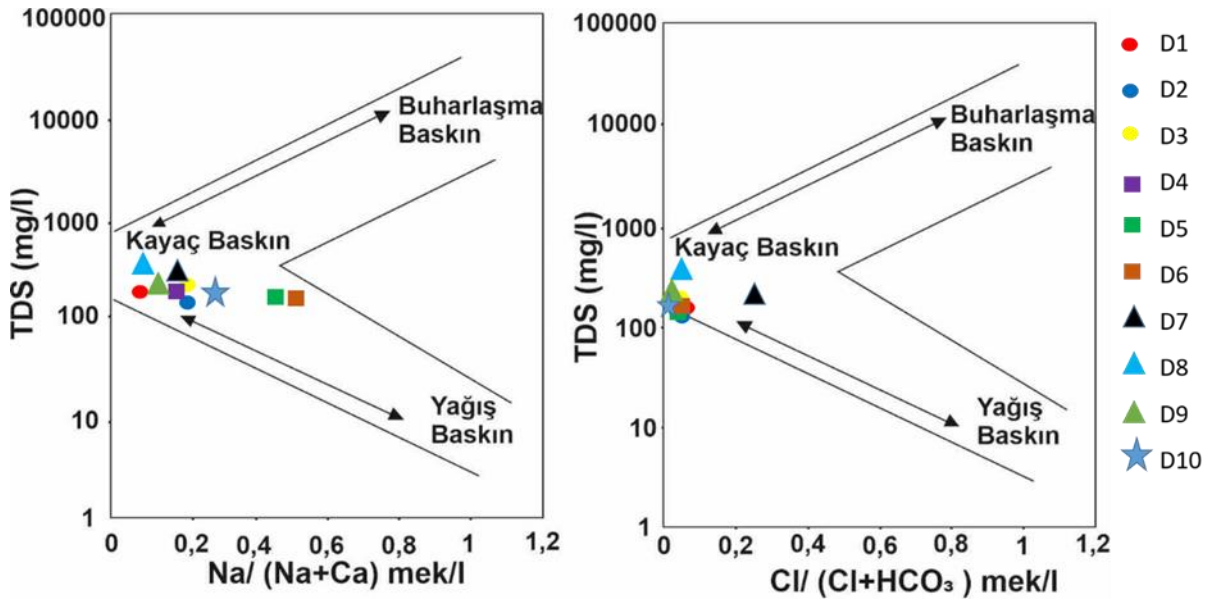
anlaşılmasında Gibbs diyagramı yaygın olarak kullanılmaktadır. Gibbs (1970) tarafından geliştirilen diyagramda genellikle TDS ve  $Na/(Na+Ca)$  veya  $Cl/(Cl+HCO_3)$  arasındaki ilişkilere dayalı olarak olası su kimyasal değişken kaynakları değerlendirilmektedir (Wang *et al.* 2020). Bu diyagramda yüzey ve yeraltı sularının kimyasını kontrol eden kayaç, buharlaşma ve atmosferik yağış gibi kaynaklar belirlenebilmektedir. İnceleme alanından alınan dere ve kaynak suyu örnekleri Gibbs diyagramı üzerinde "Kayaç Baskın" bölgede bulunmaktadır. Bu durum, bölgede yüzey ve yeraltısu kimyasını denetleyen temel faktörün kaya-su etkileşimi olduğunu göstermektedir (Şekil 5).



Şekil 4. Piper diyagramı

Kaya-su etkileşimine bağlı olarak su kimyasını denetleyen hidrojeokimyasal süreçlerin tanımlanmasında farklı diyagram ve eşitlikler kullanılmaktadır. Bu süreçler iyon değişimi, ayrışma-çözünme (karbonat ayrışması-silikat ayrışması) ve evaporasyon olarak açıklanmaktadır (Kumar *et al.* 2009, Kumar Singh *et al.* 2012, Davraz ve Ünver 2014, Şener *et al.* 2020, Davraz and Batur 2021).

*İyon değişimi*; yüzey ve yeraltı sularında bulunan iyon içeriklerini denetleyen önemli süreçlerden biridir.



Şekil 5. Gibbs diyagramı

Kaya ve su arasındaki iyon alışverişi iki ayrı Kloroalkalin indeks değeri ile  $CAI-I = [Cl - (Na+K)]/Cl$ ;  $CAI-II = [Cl - (Na+K)]/(SO_4 + HCO_3 + CO_3 + NO_3)$  ile tanımlanmaktadır (Schoeller 1967). Suda bulunan  $Na^+$  veya  $K^+$  ile kayalarda bulunan  $Mg^{+2}$  veya  $Ca^{+2}$  arasında doğrudan bir iyon değişimi söz konusu ise CAI-I ve CAI-II değerlerinin her ikisi de pozitif ve bunun sonucunda sudaki çözülmüş  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  konsantrasyonları artar. İnceleme alanından alınan dere ve kaynak suyu örneklerinin CAI-I ve CAI-II değerlerinin %55'i pozitifdir (Çizelge 2). CAI pozitif değerleri, silikat minerallerinin ayrışmasını ve çözünmesini, negatif değerler ise karbonat minerallerinin çözünmesini temsil eder (Mthembu *et al.* 2020).

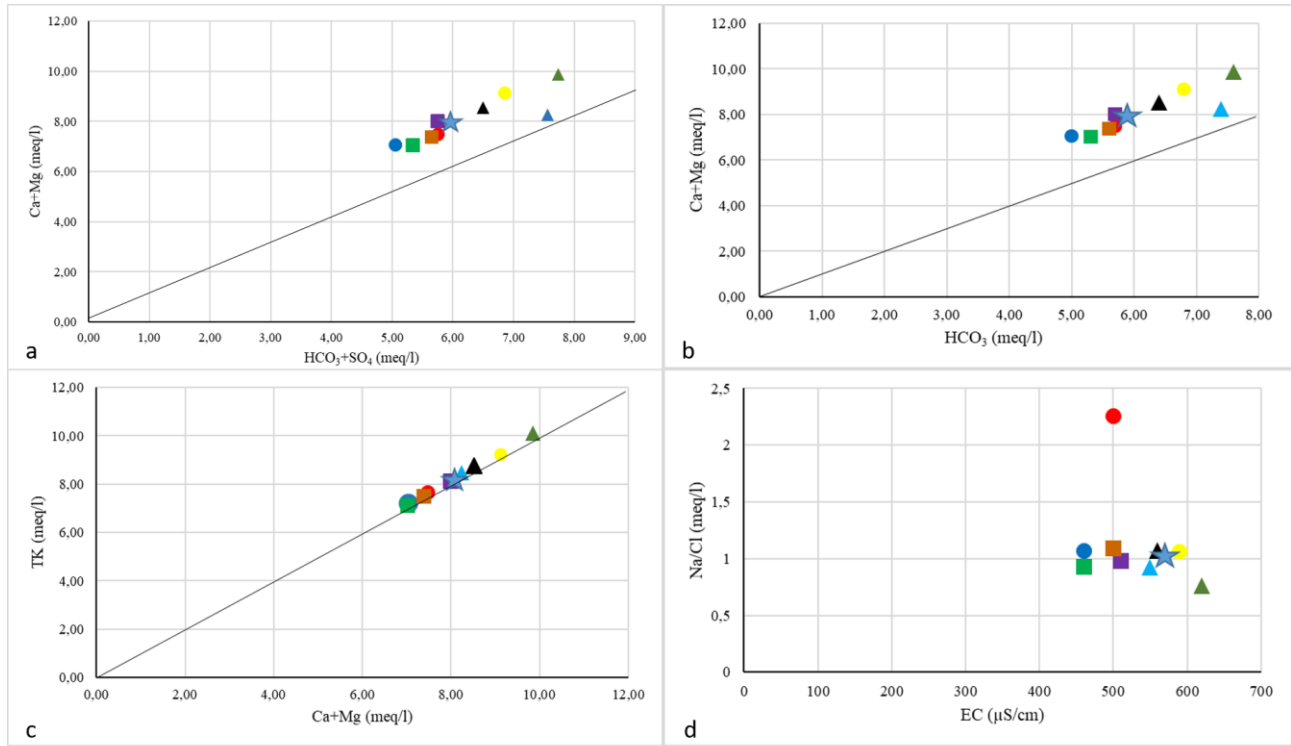
**Ayrışma ve Çözünme:** Kimyasal analizlerden elde edilen sonuçlar, akifer sistemindeki jeokimyasal süreçleri ve mekanizmaları tanımlamak için kullanılabilir.  $(Ca^{+2} + Mg^{+2}) - (HCO_3^- + SO_4^{-2})$  grafiği kullanılarak akifer ortamda gerçekleşen minerallerin ayrışma ve çözünme süreci yorumlanabilmektedir. Bu grafikte örnek noktaları 1:1 doğrusuna yakınsa kalsit, dolomit ve jips çözünürlüğünün baskın reaksiyon olduğunu gösterir.  $SO_4^{-2}$  ve  $HCO_3^-$  içeriklerinin fazlalığından dolayı noktalar sağa kayarsa iyon alışverişinin

varlığını yansıtır (Cerling *et al.* 1989, Datta and Tyagi, 1996, Fisher and Mulican, 1997). Eğer, ters iyon değişim prosesi varsa  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonlarının artışından dolayı noktalar sola kayacaktır (Singh *et al.* 2011). İnceleme alanında dere ve kaynak sularından alınan su örneklerinin analiz sonuçları  $(Ca^{+2} + Mg^{+2}) - (HCO_3^- + SO_4^{-2})$  grafiği üzerinde gösterilmiştir (Şekil 6a). Su örneklerinin tamamının 1:1 denge çizgisinin yakın çevresinde ve üzerinde olduğu görülmektedir. Bu durum  $HCO_3^-$  artışı ile ilgili iyon değişim sürecini göstermektedir (Rajmohan and Elango 2004, Srinivasamoorthy *et al.* 2008).

Yeraltı suyundaki çözülmüş katıların ana fonksiyonel kaynağını tespit edebilmek için, çalışma alanındaki su örneklerinin kimyasal verileri  $Ca^{+2} + Mg^{+2}/HCO_3^-$  diyagramında gösterilmiştir (Şekil 6b). Diyagramda bütün örnek noktalarının 1:1 eşit çizgisinin üzerine düştüğünü görülmektedir. Bu durum alkali toprak elementlerin artışının silikat ayrılması ile ilişkili olduğunu ve sularda çözülmüş tuzların oluşumu için birincil mekanizma olarak silikat ayrışmasının rolünü doğrulamaktadır (Okiongbo *et al.* 2014, Vinnarasi *et al.* 2021).

Çizelge 2. İyon oranları ve sulama suyu sınıflandırmasında kullanılan bazı parametreler

Örnek No	CAI-I	CAI-II	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	SAR	%Na	RCS	PI	MT	KR
D1	-1,384	-0,0117	1,113	2,256	0.08	2.12	-0.58	33,37	86,90	0,022
D2	-0,128	-0,0001	1,022	1,068	0.05	1.43	-0.85	32,68	95,25	0,015
D3	-0,139	0,0002	1,396	1,060	0.05	1.26	-0.52	29,50	95,72	0,013
D4	-0,032	0,0011	1,147	0,980	0.05	1.31	-0.90	30,76	95,34	0,013
D5*	0,0127	0,0017	1,109	0,929	0.04	1.14	-0.53	33,51	98,79	0,012
D6*	0,1596	0,0003	1,179	1,092	0.05	1.27	-0.79	32,90	99,02	0,013
D7	-0,111	-0,0005	1,115	1,068	0.10	2.35	-0.32	31,33	90,41	0,024
D8**	0,0518	0,0029	1,001	0,924	0.10	2.43	-0.84	34,64	83,82	0,025
D9	0,2037	0,0084	1,343	0,761	0.09	2.08	-1.06	29,46	90,66	0,021
D10	0,1340	0,0012	1,081	1,031	0.05	1.22	-1,29	30,88	97,78	0,012



Şekil 6. Farklı parametrelere ait grafikler a: (Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)-(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), b: (Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, c: (Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)-Toplam katyon, d: Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>-EC(µmhos/cm)

(Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)-toplam katyon (TK) grafiğinde su örneklerinin tamamı 1:1 denge çizgisi üzerindedir (Şekil 6c). Bu durum sulardaki Ca ve Mg iyonlarının silikat minerallerinin ayrışması ile ortama katıldığını göstermektedir (Kumar *et al.* 2009). Ayrıca, bir su numunesindeki HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> oranı, akiferde meydana gelen ayrışma sürecinin türünü de ortaya çıkarabilir.

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> <5 oranı silikat ayrışma sürecini gösterirken, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> >10 oranı karbonat ayrışma sürecini gösterir (Tay 2012). İnceleme alanında,

yüzey ve yeraltı sularının HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub> oranları <5 olup silikat ayrışmasını yansıtmaktadır (Çizelge 2).

**Evaporasyon**, süreci sadece yüzey sularında değil, aynı zamanda yeraltısuyu sisteminde de yaygın bir olgudur. Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> oranı, sularda buharlaşma sürecini tanımlamak için kullanılabilir. Buharlaşma ile sudaki toplam çözünmüş katı madde miktarı artar. Ancak suyun Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> oranı değişmez ve bu nedenle bu oran buharlaşma etkisinin iyi bir göstergesi olarak tanımlanmaktadır (Kumar *et al.* 2006, Subramani *et al.* 2010, Mahaqi *et al.* 2020). Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>-EC (µS/cm)

diyagramında su örneklerinin tamamen düz bir çizgi üzerinde sıralanmadığı görülmektedir. Bu durum evaporasyonun yüzey ve yeraltısuyu kimyasını kontrol eden ana jeokimyasal süreç olmadığını göstermektedir (Şekil 6d, Kumar *et al.* 2006, 2009). İnceleme alanında yüzey ve yeraltı sularının  $Na^+/Cl^-$  oranlarının %60'ı 1'den büyüktür (Çizelge 2). Suda sodyumun kaynağı halit minerali çözünmesi ise,  $Na^+/Cl^-$  molar oranı yaklaşık olarak 1'e eşit olmalıdır, bu oranın 1'den büyük değerleri tipik olarak silikat ayrışma reaksiyonundan salınan  $Na^+$  olarak yorumlanır (Mayback 1987, Kumar *et al.* 2006, Garcia *et al.* 2001, Tay 2012).

### Kalite Değerlendirmeleri

**İçme suyu kullanımı:** Aksu Çayı havzası içerisinde bulunan Şarlak pınarları halen içme suyu amaçlı olarak kullanılmaktadır. Aksu Çayı suları ise yapılması planlanan Belkaya-2 barajını besleyecek olup yine içme suyu amaçlı kullanımı planlanmaktadır. Bu nedenle kalite değerlendirmelerinde öncelikle alınan su örneklerinin içme suyu amaçlı kullanımına yönelik değerlendirmeler yapılmıştır. İçmesuyu amaçlı değerlendirmelerde su örneklerinin fiziksel parametreleri, majör iyon, iz element, nitrat ve flor içerikleri "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" (İTASHY 2005) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO 2017) standartları ile karşılaştırılmıştır.

İnceleme alanından alınan dere ve kaynak suyu örneklerinin bütün analiz sonuçlarının içme suyu standartlarına uygun olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Ağır metaller veya iz elementler yüzey ve yeraltısularında jeojenik ve antropojenik etkenlere bağlı olarak bulunabilmektedir. Sularda bulunan yüksek ağır metal içerikleri içme suyu olarak kullanımda önemli sağlık problemlerine neden olabilmektedir. Su örneklerine ait iz element içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu analiz sonuçlarının da içme suyu standart değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

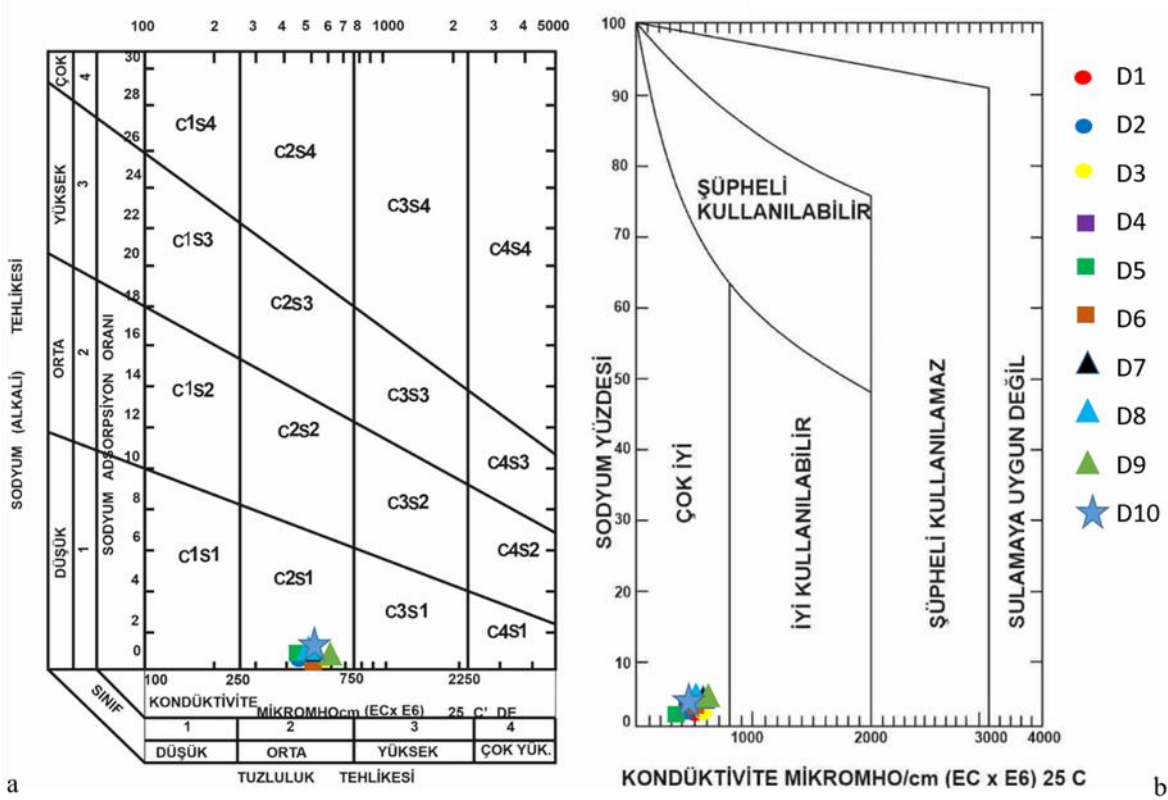
**Sulama suyu kullanımı:** Sulama suyu kullanıma uygunluğunun değerlendirilmesinde yaygın olarak iki grafik (ABD tuzluluk ve Wilcox) ile farklı eşitliklerden yararlanılmaktadır. ABD tuzluluk ve Wilcox diyagramlarında su örneklerinin EC değerleri ile %Na ve Sodyum Adsorbsiyon Oranı (SAR) değerleri grafik

üzerinde karşılaştırılarak sulama suyu uygunlukları irdelenmektedir. ABD tuzluluk diyagramına göre inceleme alanındaki sular genel olarak orta ve fazla tuzluluğa sahip az sodyumlu suları temsil eden ' $C_2S_1$ ' sınıfında yer almakta olup sulama suyu için kullanıma uygundur (Şekil 7a). Wilcox (1955) diyagramında ise sular "*çok iyi-iyi kullanılabilir sular*" sınıfındadır (Şekil 7b).

Ayrıca, bu diyagramlarda kullanılan SAR, EC ve %Na değerleri için ayrı ayrı sulama suyu sınıflamaları yapılabilmektedir (Richards 1954, Ragunath 1987, Wilcox, 1955). İnceleme alanında sularının SAR değeri 0.04-0.10 arasında olup "*çok iyi özellikte sulama suyu*" sınıfındadır. %Na değerleri ise 1.14-2.35 arasında olup "*mükemmel*" sulama suyu sınıfındadır. Suların EC değeri 460-620  $\mu S/cm$  arasında olup "*iyi*" su sınıfındadır (Çizelge 2, 3).

Sulama suyu olarak kullanımda toprak yüzeyinden süzülme sorununun tahmini için Artıksal Sodyum Karbonat (RSC) değeri kullanılmaktadır. İnceleme alanında bütün su örneklerinin RSC değeri negatif olup, ortamda sodyum zararının olmayacağını göstermektedir. D10 örneği dışında suların RSC değeri 1.25'den küçük değere sahip olduğundan "*çok iyi kaliteye sahip I. sınıf sular*" sınıfındadır (Richards 1954, Ragunath 1987).

Geçirgenlik indisi (PI) suların  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  ve  $HCO_3^-$  içerikleri kullanılarak hesaplanan ve sulama suyu değerlendirmesi için kullanılan farklı bir parametredir (Doneen 1964, Ragunath 1987). İnceleme alanında su örneklerinin PI değeri %29-33 arasında olup "*II. Sınıf sulama suyu*" sınıfındadır. 50 mek/l'den büyük Magnezyum Tehlikesi (MT) değerine sahip suların sulama suyu olarak kullanıma elverişli olmadığı belirtilmiştir (Szabolcs and Darab 1964). İnceleme alanında su örneklerinin MT değeri %83-99 arasında olup magnezyum içeriği açısından sulama suyuna uygun değildir. Suların Na, Ca ve Mg içeriklerine göre verilen Kelly oranı (KR)'nın 1'in altında değerleri sulama suyuna uygun olarak verilmiştir (Kelley 1963). İnceleme alanında suların KR değerleri 0.12-0.25 arasında olup sulama suyu için uygundur (Çizelge 2).



Şekil 7. a:ABD Tuzluluk diyagramı b:Wilcox diyagramı

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada Burdur ile içme suyu ihtiyacının karşılanması için yapımı planlanan Belkaya-2 barajının yapılacak Aksu Çayını besleyen yüzey ve yeraltı sularının hidrojeokimyasal ve kalite özellikleri incelenmiştir. Aksu Çayı havzasında geniş alanlarda Marmaris peridotiti ve Kızılcaadağ melanj ve olistrosromu yüzelemektedir. İnceleme alanından 7 adet yüzey suyu ve 3 adet yüzey sularına boşalan kaynak sularından örnek alınmıştır. Su örneklerinin EC değeri 460-620  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH değeri 8.50-8.73, TDS değeri 230-550 mg/l arasında değişmektedir. Sularda baskın katyon  $\text{Mg}^{+2}$  olup 81.68-108.7 mg/l arasında, baskın anyon  $\text{HCO}_3^-$  olup 305.0-463.6 mg/l arasında değişmektedir.

İnceleme alanından alınan yüzey ve yeraltı suyu örneklerinin majör iyon içerikleri Piper diyagramı ile değerlendirilmiş ve suların  $\text{MgHCO}_3$ 'lı sular sınıfında olduğu tespit edilmiştir. Gibbs diyagramı kullanılarak inceleme alanında yüzey ve yeraltı suyu kimyasını denetleyen temel faktörün kaya-su etkileşimi olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, kaya-

su etkileşimine bağlı olarak su kimyasını denetleyen hidrojeokimyasal süreçlerin tanımlanmasında farklı diyagram ve eşitlikler kullanılmıştır. Suların majör iyon içerikleri ile yapılan değerlendirmelerde su kimyasının hem karbonat hem de silikat ayrışma süreçlerinden etkilendiği tespit edilmiştir.

Aksu Çayı havzasında su kaynaklarının etkileşim halinde olduğu formasyonlar Marmaris peridotiti ve Kızılcaadağ melanj ve olistrosromudur. Dünyada ofiyolitik kayalar, serpantinler ve peridotit birimleri ile ilişkili yüzey sularında  $\text{MgHCO}_3$ 'lı nehir sularına rastlanılmaktadır (Baumeister *et al.* 2015, Margiotta *et al.* 2012, Barnes and O'Neil 1969).  $\text{MgHCO}_3$ 'lı nehir sularının oluşumu, aşağıdaki reaksiyondaki gibi, meteorik su ve sığ yeraltı suyunun sızmasıyla ferromagnezyen peridotit minerallerinin hidrolizinden kaynaklanabilmektedir (Paukert *et al.* 2012, Giampouras *et al.* 2019).

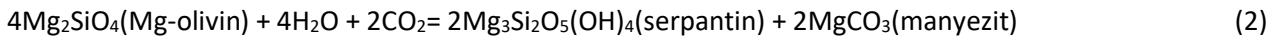
Tatlı su ve yağmur suyunun süzülmesi sırasında atmosferik  $\text{CO}_2$  koşulları altında serpantin ve peridotit türü kayalarla etkileşimde olan suyun  $\text{Mg}^{+2}$  konsantrasyonu artmaktadır (Eşitlik 1).



İnceleme alanında yüzey ve yeraltısularının  $\text{MgHCO}_3$  bileşimi büyük olasılıkla, serpantinleşmiş peridotitlerin atmosferik  $\text{CO}_2$  ve  $\text{O}_2$  ile dengelenmiş meteorik sular tarafından sıg kimyasal ayrışmasıyla ilişkilidir. Bu durum silikat ayrışmasının varlığını desteklemektedir.

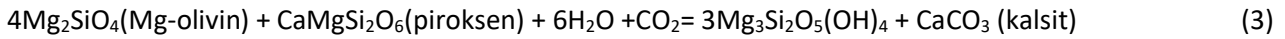
Arazi çalışmaları sırasında ve daha önceki araştırmalarda Marmaris peridotiti içerisinde serpantinleşmenin yaygın olduğu ve karbonat bantlarının varlığı tespit edilmiştir. Serpantinleşme, magnezyum açısından zengin silikat minerallerinin

(örneğin, olivin, piroksenler ve/veya dünitler, peridotitler ve/veya diğer ultrabazik kayalardaki amfiboller) serpantin minerallerine dönüştürüldüğü veya yer değiştirildiği hidrotermal alterasyon sürecidir.  $\text{CO}_2$  içeren sıvıların peridotit silikat mineralleri ile yüzeye yakın reaksiyonu katı karbonat minerallerini de oluşturabilir. Bu süreç sırasında gelişen en basit karbonat bileşiği  $\text{MgCO}_3$  (manyezit)'tir (Eşitlik 2, Int Kyn. 2).



Peridotitler içerisinde görülen en yaygın ikinci mineral piroksen mineralidir. Piroksen ve olivin minerallerinin  $\text{CO}_2$  içeren sıvılarla etkileşimi

sonucunda ise  $\text{CaCO}_3$  (kalsit) oluşumu gerçekleşebilir (Eşitlik 3, Int Kyn. 2).



İnceleme alanında yüzeyleyen Kızılcaadağ melanj ve olistrostorumu içerisinde kireçtaşı bloklarına da rastlanmaktadır. Su örneklerinin majör iyon içerikleri kullanılarak yorumlanan karbonat ayrışmasının karbonatlı peridotit seviyeleri ve kireçtaşı bloklarının varlığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Sulardaki  $\text{HCO}_3^-$  varlığı ise kalsit ve dolomit gibi karbonatların çözünmesi ile ilişkilidir. Bu mineraller sedimanter alanlarda yoğun olarak bulunduğu  $\text{HCO}_3^-$  hemen hemen bütün yüzey ve yeraltısularında egemen anyondur. Chebotarev (1955)'e göre de sıg bölgelerde bulunan aktif ve hızlı akışa sahip yeraltısularında  $\text{HCO}_3^-$  baskın anyondur.

İnceleme alanından alınan su örneklerinin fiziksel parametreler (EC, pH, T, TDS), majör iyon ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), iz element (Al, As, B, Ba, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Zn) ile nitrat ve flor içerikleri Türkiye ve Dünya Sağlık Örgütü içme suyu standartları ile karşılaştırılmıştır. Suların bütün

analiz ve ölçüm sonuçlarının içme suyu standart değerlerine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca, suların içme suyu kullanımları dışında sulama suyu olarak kullanılabileceği de düşünülerek sulama suyuna uygunlukları ABD tuzluluk ve Wilcox diyagramları ile SAR, %Na, RSC, PI, MT, KR oranları kullanılarak değerlendirilmiştir. Suların tamamının MT değeri dışında sulama suyu için kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir. İnceleme alanında su örneklerinin MT değeri %83-99 arasında olup magnezyum içeriği açısından sulama suyuna uygun değildir. Magnezyum, klorofilin bir bileşeni ve enzimlerin aktivasyon ajanı olmak üzere birçok önemli işlevi olan bir besin olduğundan bitki büyümesi için çok önemlidir (Maguire and Cowan 2002). Ancak, toprakta ve sulama suyunda yüksek miktarda varlığı olumsuz etkilere sebep olmaktadır. MT, sulama suyundaki magnezyumun toprak yapısında neden olduğu hasarın derecesini gösterir (Xu *et al.* 2019). Farklı araştırmacılar tarafından

yapılan çalışmalarda katyonların toprak yapısı üzerindeki etkisinin tespiti için iyoniklik indeksi değeri tanımlanmıştır (Sposito 2016, Rengasamy and Marchuk 2011). Bu çalışmalarda iyoniklik indeksi değeri ne kadar yüksek olursa, güçlü katyon adsorpsiyon eğiliminin o kadar düşük olacağı belirtilmiştir. İyoniklik indeksi değeri Na için 0.891, Mg için 0.735 ve Ca için 0.670 olarak belirlenmiştir (Rengasamy *et al.* 1984, Keren 1984, Sumner 1993, Levy 2012). Bu nedenle magnezyum, toprak killerini topaklaştırmada ve toprak geçirgenliğini veya toprak yapısının stabilitesini iyileştirmede kalsiyumdan daha az etkili olduğu savunulmuştur (Smith *et al.* 2015). Bu durum, sulu tarımda yüksek magnezyumlu suların sürekli kullanımının mahsul veriminde kademeli bir düşüşe neden olacağını göstermektedir (Qadir *et al.* 2018).

## 5. Kaynaklar

- Back, W., 1966. Hydrochemical facies and ground-water flow patterns in northern part of Atlantic Coastal Plain, *Professional paper*, **498-A**, 1-42.
- Barnes, I. and O'Neil, J.R., 1969. The relationship between fluids in some fresh alpinetype ultramafics and possible modern serpentinization, western United States. *Geological Society of America Bulletin*, **80**, 1947-1960.
- Baumeister, J.L., Hausrath, E.M., Olsen, A.A., Tschauer, O., Adcock, C.T. and Metcalf, R.V., 2015. Biogeochemical weathering of serpentinites: an examination of incipient dissolution affecting serpentine soil formation. *Applied Geochemistry*, **54**, 74-84.
- Bilgin, Z.R., Karaman, T., Öztürk, Z., Şen, M.A. ve Şenel, M., 1990. Yeşilova-Acıgöl civarının jeolojisi raporu. MTA Rap: 9071, Ankara.
- Cerling, T.E., Pederson, B.L. and Damm, K.L.V., 1989. Sodium calcium ion exchange in weathering of shale; implication for global weathering. *Budget*, **17**, 552-554.
- Chebotarev, I.J., 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering-I. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **8**, 22-48.
- Çiftçi, T., 2010. Datça (Muğla) ve Yakın Dolayının Jeolojisi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 103.
- Datta, P.S. and Tyagi, S.K., 1996. Major ion chemistry of groundwater in delhi area: chemical weathering processes and groundwater flow regime. *Journal of the Geological Society of India*, **47**, 179-188.
- Davraz, A. and Batur, B., 2021. Hydrogeochemistry characteristics of groundwater and health risk assessment in Yalvaç-Gelendost basin (Turkey). *Applied Water Science*, **11**, 67, 1-21.
- Davraz, A. ve Ünver, Ö., 2014. İnegöl Havzası (Bursa) hidrojeolojisi ve yeraltısularının kalite değerlendirilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **18**, 2, 7-21.
- Davraz, A. ve Yılmaz, E.İ., 2016. Gölhisar (Burdur) ovasının hidrojeoloji incelemesi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **22**, 6, 535-544.
- Doneen, L.D., 1964. Water quality for agriculture. department of irrigation, University of California, Davis, 48.
- Fisher, R.S. and Mullican, F.W., 1997. Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the Northern Chihuahuan Desert, Trans- Pecos, Texas, USA. *Hydrogeology Journal*, **10**, 4, 455-474.
- Garcia, M.G, Hidalgo, M. and Blesa, M.A., 2001. Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucumán province, Argentina. *Hydrogeology Journal*, **9**, 597-610.
- Giampouras, M., Garrido, C.J., Zwicker, J., Vadillo; I., Smrzka, D., Bach, W., Peckmann, J., Jimenez, P., Benavente, J. and García-Ruiz, J.M., 2019. Geochemistry and mineralogy of serpentinization-driven hyperalkaline springs in the Ronda peridotites. *Lithos*, **350,351**, 105215, 1-22.
- Gibbs, R.J., 1970. Mechanism controlling world water chemistry. *Science*, **170**, 795-840.
- Gupta, S.K. and Gupta, I.C., 1987. Management of saline soils and waters. Oxford and IBH Publishing and Co, New Delhi, 339.
- IAH (International Association of Hydrogeologists), 1979. Map of Mineral and Thermal Water of Europe Scale: 1:500000, United Kingdom.
- İTASHY, 2005. İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik. Türk İçme Suyu Standartları TS 266 sayılı standart -Türk Standartları Enstitüsü -Ankara.
- Kelley, W.P., 1963. Use of saline irrigation water. *Soil Science*, **95,4**, 355-391.



- Keren, R., 1984. Potassium, magnesium and boron in soils under saline and sodic conditions. In: Shainberg, I., Shalhevet, J. (Eds.), *Soil Salinity Under Irrigation Processes and Management*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 77–90.
- Kumar Singh, A., Mondal, G.C., Singh, T.B., Singh, S., Tewary, B.K. and Sinha, A., 2012. Hydrogeochemical processes and quality assessment of groundwater in Dumka and Jamtara districts, Jharkhand, India. *Environmental Earth Science*, **67**, 2175–2191.
- Kumar, M., Kumari, K., Kumar Singh, U. and Ramanathan, A.L., 2009. Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Muktsar, Punjab: conventional graphical and multivariate statistical approach. *Environmental Geology*, **57**, 873–884.
- Kumar, M., Ramanathan, A.L., Rao, M.S. and Kumar, B., 2006. Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. *Environmental Geology*, **50**, 1025–1039.
- Lakshmanan, E., Kannan, R. and Senthil Kumar, M., 2003. Major ion chemistry and identification of hydrogeochemical processes of ground water in a part of Kancheepuram district, Tamil Nadu, India. *Environmental Geosciences*, **10**, 4, 157–166.
- Levy, G.J., 2012. Sodicity. Chapter 18. In: Huang, P.M., Li, Y., Sumner, M.E. (Eds.), *Handbook of Soil Sciences, Resource Management and Environmental Impact*, 2<sup>nd</sup> Ed CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 28.
- Maguire, M.E. and Cowan, J.A., 2002. Magnesium chemistry and biochemistry. *Biometals*, **15**, 203-210.
- Margiotta, S., Mongelli, G., Summa, V., Paternoster, M. and Fiore, S., 2012. Trace element distribution and Cr (VI) speciation in Ca-HCO<sub>3</sub> and Mg-HCO<sub>3</sub> spring waters from the northern sector of the Pollino massif, southern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, **115**, 1e12.
- Mayback, M., 1987. Global Chemical Weathering of Surficial Rocks Estimated from River-Dissolved Loads., *American Journal of Science*, **287**, 401–428.
- MTA, 2010. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 1/100000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları No:17, Denizli-N23 paftası (İkinci Baskı)
- Mthembu, P.P., Elumalai, V., Brindha, K. and Li, P., 2020. Hydrogeochemical processes and trace metal contamination in groundwater: impact on human health in the Maputaland coastal aquifer, South Africa. *Exposure and Health*, **12**, 403–426.
- Okiongbo, K.S. and Akpofure, E., 2014. Identification of hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: A case study of Yenagoa and Environs, Southern Nigeria. *Global Journal of Geological Sciences*, **12**, 39-52.
- Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L. and Havig, J.R., 2012. Reaction path modeling of enhanced in situ CO<sub>2</sub> mineralization for carbon sequestration in the peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman. *Chemical Geology*, **330**, 86-100.
- Piper, A.M., 1944. A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analyses. *Transactions of the American Geophysical Union*, **25**, 914-923.
- Poisson, A., 1977. Recherches géologiques dans les Taurides occidentales (Turquie). These Univ. Paris-Sud, Orsay, 795.
- Qadir, M., Schubert, S., Oster, J.D., Sposito, G., Minhas, P.S., Cheraghi, S.A.M., Murtaza, G., Mirzabaev, A. and Saqib, M., 2018. High magnesium waters and soils: Emerging environmental and food security constraints. *Science of the Total Environment*, **642**, 1108–1117.
- Ragunath, H.M., 1987. Groundwater. New Delhi: Wiley, 563.
- Rengasamy, P. and Marchuk, A., 2011. Cation ratio of soil structural stability (CROSS). *Soil Research*, **49**, 280-285.
- Rengasamy, P., Greene, R.S.B., Ford, G.W. and Mehanni, A.H., 1984. Identification of dispersive behavior and the management of Red-Brown earths. *Australian Journal of Soil Research*, **22**, 413-431.
- Richards, L.A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Agricultural hand book 60. U.S. Dept. of Agriculture, Washington D.C., 160.
- Sarp, H., 1976. Etude géologique et pétrographique du cortège ophiolitique de la région située au nord-ouest de Yeşilova (Burdur- Turquie). These department de minéralogie, Université de Genève, Genève, 160.
- Schoeller, H., 1967. Qualitative evaluation of groundwater resources. In *Methods and techniques of groundwater investigation and development*. Water Research, Series-33, Paris: UNESCO, 44-52.
- Singh, A.K. and Hasnain, S.I., 1999. Environmental geochemistry of Damodar river basin- east coast of India. *Environmental Geology*, **37**, 124-136.

- Singh, A.K., Mahato, M.K., Neogi, B., Tewary, B.K. and Sinha, A., 2012. Environmental geochemistry and quality assessment of mine water of Jharia coalfield, India. *Environmental Geology*, **65**, 49-65.
- Singh, K., Hundal, H.S., Singh, D., 2011. Geochemistry and assessment of hydrogeochemical processes in groundwater in the southern part of Bathinda District of Punjab, Northwest India. *Environmental Earth Sciences*, **64**, 1823-1833.
- Smith, C., Oster, J.D. and Sposito, G., 2015. Potassium and magnesium in irrigation water quality assessment. *Agricultural Water Management*, **157**, 59-64.
- Sposito, G., 2016. The chemistry of soils. Third edition. Oxford University Press, New York, USA, 272.
- Srinivasamoorthy, K., Chidambaram, S., Prasanna, M.V., Vasanthavihar, M., Peter, J. and Anandhan, P., 2008. Identification of major sources controlling groundwater chemistry from a hard rock terrain – A case study from Mettur Taluk, Salem district, Tamil Nadu, India. *Journal of Earth System Sciences*, **117**, 49-58.
- Subramani, T., Rajmohan, N. and Elango, L., 2010. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. *Environmental Monitoring Assessment*, **162**, 123-137.
- Sumner, M.E., 1993. Sodic soils: new perspectives. *Australian Journal of Soil Research*, **31**, 683-750.
- Szabolcs, I., Darab, C., 1964. The Influence of irrigation water of high sodium carbonate content on soils. In I. Szabolcs (Ed.), Proc 8<sup>th</sup> International Congress Soil Science Sodics Soils, Res Inst Soil Sci Agric Chem Hungarian Acad Sci, ISSS Trans II, 802–812.
- Şahinci, A., 1991. Doğal suların jeokimyası, Reform matbaası, İzmir, 546.
- Şenel, M., Selçuk, H., Bilgin, Z.R., Şen, A.M., Karaman, T., Dinçer, M.A., Durukan, E., Arbas, A., Örcen, S. ve Bilgi, C., 1989. Çameli (Denizli)- Yeşilova (Burdur)- Elmalı (Antalya) ve kuzeyinin jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Rap: 9429 (yayımlanmamış), Ankara.
- Şener, Ş., Şener, E., Davraz, A. and Varol, S., 2020. Hydrogeological and hydrochemical investigation in the Burdur Saline Lake Basin, southwest Turkey. *Geochemistry*, **80**, 125592,1-14.
- Tay, C.K., 2012. Hydrochemistry of groundwater in the Savelugu–Nanton District, Northern Ghana. *Environmental Earth Science*, **67**, 2077-2087.
- Vinnarasi, F., Srinivasamoorthy, K., Saravanan, K., Gopinath, S., Prakash, R., Ponnumani, G. and Babu, C., 2021. Chemical weathering and atmospheric carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) consumption in Shanmuganadhi, South India: Evidences from groundwater geochemistry. *Environmental Geochemistry and Health*, **43**, 771-790.
- Wang, Q., Dong, S., Wang, H., Yang, J., Huang, H., Dong, X. and Yu, B., 2020. Hydrogeochemical processes and groundwater quality assessment for different aquifers in the Caojiatan coal mine of Ordos Basin, northwestern China. *Environmental Earth Sciences*, **79**, 199, 1-16.
- WHO, 2017. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 631.
- Wilcox, L.V. 1955. Classification and use of irrigation waters, USDA Circular No. 969, 19.
- Xu, P., Feng, W., Qian, H. and Zhang, Q., 2019. Hydrogeochemical characterization and irrigation quality assessment of shallow groundwater in the central-western Guanzhong Basin, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **27**, 16(9), 1492, 1-14.

#### İnternet kaynakları

- 1- <https://stringfixer.com/tr/Peridotite> (07.12.2021)  
2- <http://www.alexstrekeisen.it/english/meta/carbonatedperidotite> (07.12.2021)

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 025803 (405-416)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 025803 (405-416)

DOI: 10.35414/akufemubid.1066508

Araştırma Makalesi / Research Article

## Konya Güneyindeki Miyosen Yaşlı Karbonatlı Kayaçların Doğal Yapıtışı Olarak Kullanılabilirliğinin Değerlendirilmesi

Fetullah ARIK, Figen UYSAL, Yeşim ÖZEN

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü

e-posta: farik@ktun.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0833-7778>

Sorumlu yazar e-posta: yozen@ktun.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2302-1958>uysal\_figen@hotmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6762-4043>

Geliş Tarihi: 01.02.2022

Kabul Tarihi: 18.04.2022

### Öz

Konya ilinin güneybatısında Hatıp-Pamukçu-Dikmeli-Karadığın-Çayırbağı köylerinin arasında yer alan Üst Miyosen yaşlı Ulumuhsine formasyonunun açık kahverengi, kirli sarı, bej ve krem renkte gösel kireçtaşlarından (Gödene taşı) alınan blok malzeme genellikle iyi tabakalanmalı olup tabaka kalınlıkları 10 cm ile 2 m arasında değişmektedir. Tabaka yüzeyleri oldukça temiz ve düzgündür. Sığ göl ortamında geliştiği için çürüme sonucu gözenekli ve kovuklu bir yapı kazanmıştır. Petrografik olarak incelenen Ulumuhsine kireçtaşı, renk, desen ve doku uyumu bakımından piyasada aranan özelliktedir. Ulumuhsine formasyonuna ait gösel kireçtaşlarına, TS 699 standartlarına uygun olarak, fiziksel ve mekanik özelliklerini belirlemek amacı ile birim hacim ağırlık tayini, porozite, boşluk oranı, ağırlıkça su emme ve don sonrası ağırlık kaybı, tek eksenli basınç dayanımı, eğilme direnci, darbe direnci, Böhme yüzeyel aşınma direnci deneyleri yapılmıştır. TS 699 ve TS 11143 standartlarına göre yapılan deneyler neticesinde Konya güneyindeki Miyosen yaşlı karbonatlı kayaçların yapı ve kaplama taşı olarak kullanılabileceği, ancak darbe direnci ve Böhme yüzeyel aşınma direnci değerlerinin düşük çıkması nedeniyle daha çok kaplamada tercih edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bölgede yaklaşık olarak 4.000.000 m<sup>3</sup> üretilebilir kireçtaşı rezervi hesaplanmıştır.

### Anahtar kelimeler

Endüstriyel hammadde;

Doğal yapıtaşı;

Karbonatlı Kayaç;

Konya

## Evaluation of the Usability of Miocene Aged Carbonate Rocks as Natural Building Stone in South of Konya

### Abstract

The block material taken from the light brown, dirty yellow, beige and cream colored lacustrine limestones (Gödene stone) of the Upper Miocene Ulumuhsine formation, located between the villages of Hatıp-Pamukçu-Dikmeli-Karagin-Çayırbağı in the southwest of Konya, is generally well-bedded and the layer thicknesses are between 10 cm and 2 cm. The layer surfaces are quite clean and smooth. Due to it was deposited in a shallow lake environment, it gained a porous and hollow structure as a result of decay. Ulumuhsine limestone, which was examined petrographically, is in demand in the market in terms of color, pattern and texture harmony. To determine the physical and mechanical properties of the lacustrine limestones of Ulumuhsine formation (Gödene taşı), in accordance with TS 699 standards, unit weight, porosity, void ratio, water absorption by weight and weight loss after frost, uniaxial compressive strength, bending strength, impact strength, Böhme abrasion resistance tests were carried out. As a result of the experiments carried out according to TS 699 and TS 11143 standards, it was concluded that the Miocene aged carbonate rocks in the south of Konya can be used as building and covering stones, but they should be preferred more in pavement due to the low impact strength and Böhme abrasion resistance test values. Approximately 4.000.000 m<sup>3</sup> of producible limestone reserves were calculated in the region.

### Keywords

Industrial raw material;

Natural building stone;

Carbonate rock;

Konya

## 1. Giriş

İnceleme alanı Konya ilinin 18 km güneybatısında bulunmaktadır. 1/25000 ölçekli Konya M28-b3, Konya M28-b4, Konya M28-c1, Konya M28-c2 paftalarının kesişim noktasında, doğudan batıya 7 km, kuzeyden güneye yaklaşık 6 km olmak üzere 42 km<sup>2</sup> ye yakın alanı kapsamaktadır (Şekil 1).

İnceleme alanı ve yakın çevresi Ketin (1966) tarafından tanımlanan ana tektonik ünitelerden Anatolidler içinde kalırken, Özgül (1976 ve 1984) tarafından tanımlanan Toridler içinde kalan "Bolkardağı birliği"; Okay (1986)'a göre önce Afyon - Bolkardağı Zonu ve daha sonra Sakarya Zonu içindeki Menderes-Toros Platformu (Okay 1989) ve Özcan vd. (1988 ve 1990)'e göre ise Kütahya - Bolkardağı Kuşağı'nın orta kesiminde bulunmaktadır.

İnceleme alanı ve çevresinde ofiyolitik kayaçlar, volkanikler, sedimanter kayaçlar ve maden yatakları ile ilgili olarak geçmişten günümüze çok sayıda çalışma yapılmıştır (Doğan 1975, Pehlivan 1976, Uygun vd. 1982, Güzel 1983, Karaman 1983, Görmüş 1984, Metin vd. 1988, Özcan vd. 1988, Özcan vd. 1990, Eren 1993, Turan 2010).

Tarihi değeri olan yapıların korunması ve onarımı için kullanılacak doğal yapı taşlarına ayrıntılı petrografik, kimyasal ve teknolojik testler yapılarak bakım, onarım ve kimyasal sağlamlaştırıcılar uygulanmadan önce mühendislik ölçümleri ile değerlendirilmelidir (Shin vd. 2003).

Günümüzde üretilen ya da üretilecek olan mermer amaçlı bloktaş malzemesinin özellikleri; TS 699, TS EN 1467 standartlarına uygun olmalıdır. Kireçtaşı ve mermerlerin yapı taşı olarak değerlendirebilmesi için fiziksel ve mekanik testleri TS 699 standardına göre yapılmaktadır. Sertlik, aşınmaya karşı direnç, tek eksenli basınç dayanım testi, porozite, alterasyona karşı direnç ölçümlerinde ise TS EN 1926, TS EN 1467 standardı esas alınmaktadır (Kuşçu 1990, Şentürk vd. 1995, Çavumirza 2002, Koçbay ve Kılıç 2003, Şimşek ve Erdal 2004, Yalçın vd. 2004, Büyüksağış ve Gürcan 2005, Demirbilek vd. 2006, Güler vd. 2007, Gürocak ve Alemdağ 2009, Özkan 2018).

Bu çalışma ile inceleme alanındaki Ulumuhsine formasyonuna ait gölssel kireçtaşlarının renk, desen

ve doku bakımından piyasada aranılan niteliklere uygun olup olmadığının belirlenmesi ve yapı taşı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

1/25000 ölçekli topoğrafik haritalardan Konya M28-b3, Konya M28-b4, Konya M28-c1, Konya M28-c2 paftaları kullanılarak jeolojik birimlerin sınırları güncellenmiştir. Ulumuhsine formasyonuna ait gölssel kireçtaşlarının (Gödene taşı) petrografik incelemelerinin yapılabilmesi için ve aynı zamanda yapı taşı olarak incelemesi için fiziksel ve mekanik deneylerde kullanılmak üzere 40 adet numune derlenmiştir. Konya Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde derlenen örneklerin incekesitleri üzerinde polarizan mikroskop altında petrografik incelemeleri yapılmıştır.

Ulumuhsine formasyonundan derlenen 20x30x60 cm boyutlarındaki 3 adet gölssel kireçtaşı numunesi numaralandırılarak, Kombassan Meram Mermer A.Ş. (Konya) fabrikasında deneyler için gerekli olan ebatlarda (20 adet 7x7x7 cm, 10 adet 4x4x4 cm ve 10 adet 5x10x20 cm) kestirilmiştir. Örneklerin fiziksel ve mekanik deneyleri Dokuz Eylül Üniversitesi Torbalı Meslek Yüksek Okulu (İzmir) Jeoteknik Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Deneyler TS 699 ve TS EN 1926'a standartlarına göre yapılmıştır. Mekanik ve fiziksel deney sonuçları TS 11143'e göre değerlendirilmiştir.

Birim hacim ağırlıkları, porozite, boşluk oranı ve ağırlıkça su emme deneyleri için 7x7x7cm boyutlarında 18 adet küp numune kullanılmıştır. Numunelerin boyutları kumpasla hassas olarak ölçülerek hacimleri (V) hesaplanmıştır. Numuneler yaklaşık 48 saat su içinde bekletildikten sonra Arşimet terazisinde tartılarak doygun ağırlıkları (G<sub>d</sub>) ölçülmüştür. Daha sonra 105 °C sıcaklıktaki fırında 12 saat kurutulduktan sonra nem almadan soğuması için desikatörde 30 dakika bekletilmiş ve tartılarak kuru ağırlıkları (G<sub>k</sub>) ölçülmüştür.

Don sonrası ağırlık kaybı için numuneler değişmez kütleye gelinceye kadar kurutulup desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 0,1 g hassasiyetle tartılmıştır (G<sub>0</sub>). Tartılan numune -

20°C'lik soğuk hava deposunda 2 saat bekletilmiştir. Soğuk odadan çıkarılan numuneler 20°C sıcaklıktaki su içine tamamen su altında kalacak şekilde daldırılmış ve en az 2 saat bekletilerek buzların tamamen erimesi sağlanmıştır. Sonra tekrar soğuk hava dolabına konularak ve -20°C'a kadar soğutulmuştur. İşlem 25 kez tekrarlanır ve daha sonra tekrar tartılmıştır (G<sub>k</sub>).

### **3. Bulgular ve Tartışma**

#### **3.1. Genel Jeoloji**

İnceleme alanında temeli bazalt, andezit, diyabaz, gabro, çört, radyolarit, kireçtaşı, sleyt, fillit, talkşist, amfibolit, metagabro ve serpantinlerden oluşan matriks içinde daha önceki birimlere ait değişik yaş ve boyutta karbonat blokları içeren Hatıp ofiyolitli melanji oluştururken başlıca serpantinleşmiş peridotit, gabro ve magnezit damarlarından oluşan Çayırbağı ofiyoliti bu birimin üzerine tektonik olarak gelmektedir (Özcan vd. 1988, Özcan vd. 1990, Okay 1989, Hakyemez vd. 1992, Eren 1993, Dağistan 1996, Karakoç 1996, Özkan ve Turan 2007, Daşçı 2007, Horasan ve Arık 2019, Öztürk ve Arıcı 2021). Mesozoyik yaşlı birimler Üst Miyosen yaşlı kireçtaşı, killi kireçtaşı, marn, çamurtaşı, çakıltası ve kumtaşlarından oluşan Ulumuhsine formasyonu ile açılı uyumsuz olarak örtülmektedir (Göğler ve Kral 1969, Keller vd. 1977, Roberts 1982, Umut vd. 1987, Hakyemez vd. 1992, Eren 1993, Eren 1996, Temel vd. 1998, Karakoç 1996, Karakaş ve Kadir 1998, Özkan ve Turan 2007). Tüm birimleri ise Kuvaterner-güncel yaşlı alüvyon örtmektedir (Şekil 1).

#### **3.2. Ulumuhsine Kireçtaşı (Gödene Taşı)**

##### **3.2.1. Jeolojik ve Petrografik Özellikler**

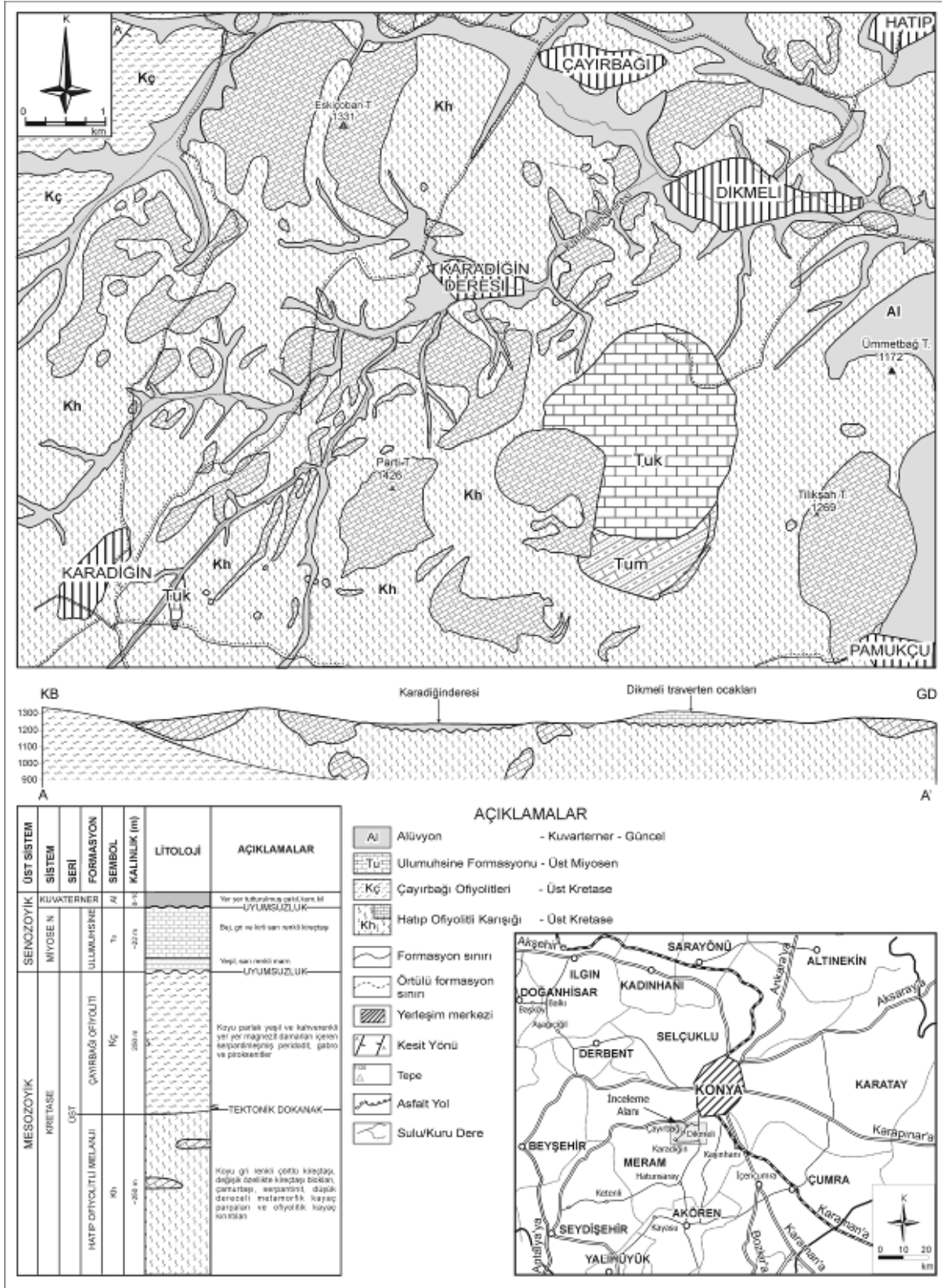
Gösel kireçtaşları Dikmeli köyünün güneybatısında, Pamukçu köyünün kuzeydoğusunda doğu-batı istikametinde yaklaşık 1 km, kuzey-güney istikametinde 2 km olmak üzere yaklaşık 2 km<sup>2</sup>'lik yüzey alanına sahiptir. Geometrik olarak yatay duruşlu düzensiz bir dikdörtgen prizmaya

benzetilebilir. Konya güneyindeki Ulumuhsine formasyonuna ait gösel kireçtaşları Konya çevresinde Gödene Taşı veya traverten olarak üretilmekte ve pazarlanmaktadır.

Ulumuhsine formasyonunun tabanındaki marnların gösel ortamda nispeten kıyıya yakın bölgelerde çökeldikleri düşünülmektedir (Şekil 2a). Marnlar dereceli olarak açık kahverengi, kirli sarı, bej ve krem renkli gösel kireçtaşlarına geçiş göstermektedir. Ulumuhsine kireçtaşları genellikle iyi tabakalanmalı ve tabaka kalınlıkları 10 cm ile 2 m arasında değişmektedir. Tabaka yüzeyleri oldukça temiz ve düzgün olup kirli beyaz, krem, gri, bej, sarımsı bej renkli, bol gözenekli, boşluklu, kovuklu, su yollu olup biyokimyasal çökeltme izleri taşımaktadırlar (Şekil 2b). Kayaç içinde stromatolit ve onkolit gibi biyolitler bulunmaktadır. Onkolitlerin çapı 1-10 cm arasındadır. Enine kesitleri daireseldir. Bunların içi kalsit kristalleri ile dolu olabildiği gibi bazılarının içi de boştur. Onkolitlerin konumları genelde tabakalanmaya diktir. Gösel kireçtaşları marnlar üzerine yatay olarak yerleşmiş olup hafif ondülasyon görünmektedir. Göstermiş oldukları renk, desen ve doku uyumu bakımından piyasada aranan özelliklere sahiptirler.

Petrografik incelemelere göre gösel kireçtaşlarında, % 58 mikrit, % 25 kalsit, % 10 pellet, % 5 fosil, %2 oolit bulunmaktadır. Fosillerin içleri spari kalsitle doldurulmuş (Şekil 2c ve 2d) olup Dunham (1962)'a göre "vaketaşı", Folk (1962)'a göre ise "seyrek oobiopel mikrit" olarak adlandırılmıştır.

Kireçtaşları ortalama % 54.57 CaO içermekte olup ateşte zayıf % 43.79'dur. Kayaçalarda ayrıca % 0.67 SiO<sub>2</sub>, % 0.67 MgO, % 0.13 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0.07 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0.028 Na<sub>2</sub>O, % 0.005 MnO ve % 0.007 K<sub>2</sub>O bulunmaktadır (Meram Mermer 2003). Konya çevresindeki kireçtaşlarının yoğunluğu Avşar (1972) tarafından ortalama 2.7 gr/cm<sup>3</sup> olarak belirlenirken bu çalışmada incelenen kireçtaşlarının yoğunluğu 2.1-2.75 gr/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. İnceleme alanının jeolojik haritası [Hakyemez (1992)'den değiştirilmiştir], jeolojik kesiti, tektonostratigrafik dikme kesiti ve yerbulduru haritası.

### 3.2.2. Fiziksel Özellikler

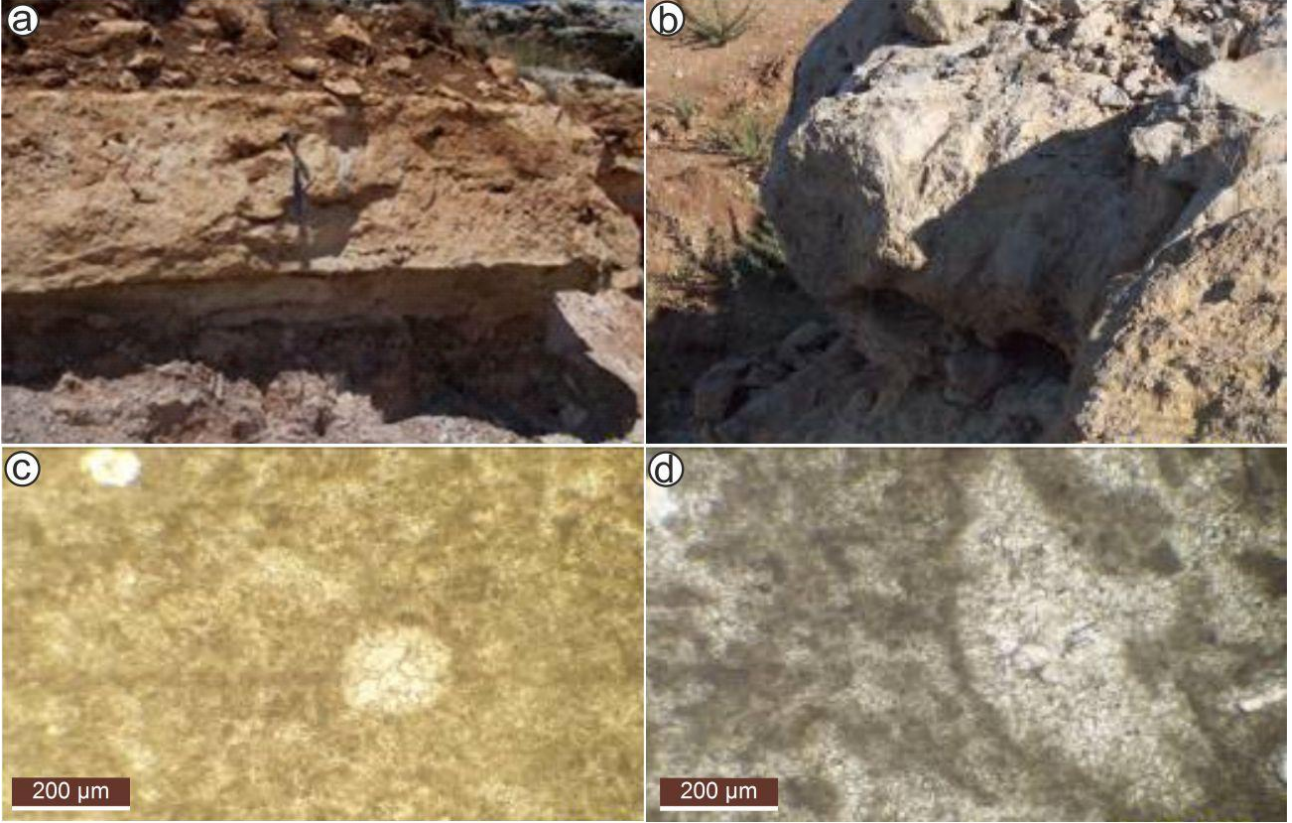
Ulumuhsine kireçtaşına (Gödeneye taşı), TSE 699 standartlarına uygun olarak kuru birim hacim ağırlığı, doygun birim hacim ağırlığı, porozite, boşluk oranı, ağırlıkça su emme, don sonrası ağırlık

kaybı, eğilme direnci, tek eksenli basınç dayanımı ve Böhme yüzeysel aşınma direnci deneyleri yapılmıştır (Çizelge 1).

Gösel kireçtaşlarından alınan 18 örneğin Kuru Birim Hacim Ağırlığı  $2.491 \pm 0.021 \text{ gr/cm}^3$ , Doygun Birim Hacim Ağırlığı  $2.514 \pm 0.020 \text{ gr/cm}^3$  olarak

hesaplanmıştır (Şekil 3, Çizelge 2). Ağırlıkça su emme oranı, değişmez kütleyle kadar kurutulmuş taşın absorbe edebildiği su kütlesinin, taşın kütlesine oranı olup kireçtaşlarının ağırlıkça su emme oranı ortalama  $0.900 \pm 0.077$  bulunmuştur (Çizelge 2).

Görünen porozite, değişmez kütleyle kadar kurutulmuş kayacın absorbe edebildiği su miktarına karşılık gelen hacminin boşlukları dahil bütün hacime oranı olup Gödene Taşı'nın görünen porozitesi (n) ortalama  $2.241 \pm 0.187$ , boşluk oranı (e),  $2.292 \pm 0.196$ , don sonrası ağırlık kaybı ise  $0.351$  hesaplanmıştır (Çizelge 2).



**Şekil 2.** Ulumuhsine formasyonunun görsel kireçtaşlarında (Gödene Taşı); **a)** marn-kireçtaşı geçişi (Koordinat: 1/25000, M28c2,77759, 45590); **b)** kamış izleri (Koordinat: 1/25000, M28c2, 77742, 45572, **c)** incekesitlerde mikrit ve spari-kalsit çimento içinde bulunan oolitik yapıllı sparitler (//N), **d)** incekesitlerde Oobiopelmikrit'in genel görüntüsü (//N).



**Şekil 3.** Ulumuhsine kireçtaşı (Gödene taşı)'nın Arşimet terazisinde kuru ve doymuş ağırlık ölçümleri **a)** Arşimet terazisinde kuru tartım, **b)** Su içinde tartım genel görünüm, **c)** Arşimet terazisinde su içinde tartım

**Çizelge 1.** Ulumuhsine formasyonuna ait gösel kireçtaşı (Gödeneye taşı)'nda fiziksel ve mekanik özellikler için yapılan deneyler, kullanılan denklemler, birimleri ve parametreleri (TS 699).

	DENEY	BİRİM	DENKLEM	Numune Parametreleri
<b>FİZİKSEL ÖZELLİKLER</b>	Birim Hacim	Kuru $d_k$	$d_k = \frac{G_k}{V}$	$G_k$ = Kuru haldeki kütle (gr) $G_d$ = Doymun haldeki kütle (gr) $V$ = Numunenin hacmi (cm <sup>3</sup> )
	Ağırlık Tayini	Doymun $d_d$	$d_d = \frac{G_d}{V}$	
	Ağırlıkça su emme $S_k$	%	$S_k = \left( \frac{G_d - G_k}{G_k} \right) * 100$	
	Porozite (n)	%	$n = \left( \frac{G_{(d)} - G_{(k)}}{G_{(d)} - G_{(ds)}} \right) * 100$	
	Boşluk oranı (e)	%	$e = \left( \frac{n}{100 - n} \right) * 100$	
	Don sonrası ağırlık kaybı ( $D_k$ )	%	$D_k = \left( \frac{G_0 - G_k}{G_0} \right) * 100$	$G_0$ = Deneyden önceki kütle (g) $G_k$ = Deneyden sonraki kütlesi (g)
<b>MEKANİK ÖZELLİKLER</b>	Tek eksenli basınç dayanımı ( $F_b$ )	kgf/cm <sup>2</sup>	$F_b = \frac{P_k}{A}$	$P_k$ = Kırılmaya sebep olan en büyük yük (kgf), $A$ = Yük uygulanan yüzey alanı (cm <sup>2</sup> ). $P_k$ = Kırılmaya neden olan en büyük yük (kgf), $L$ = Numunenin alt mesnetler arasında kalan boyu (cm)
	Eğilme direnci $F_{(eğ)}$	kgf/cm <sup>2</sup>	$F_{(eğ)} = \frac{3 * P_{(k)} * L}{2 * b * h^2}$	$b$ = Numunenin genişliği (cm), $h$ = Numunenin kalınlığı (cm)
	Darbe direnci (D)	kgf.cm/cm <sup>3</sup>	$D = n * (n + 1)$	n = Kırılmaya sebep olan darbe sayısı
	Böhme yüzey aşınma kaybı ( $\Delta V$ )	cm <sup>3</sup> /50cm <sup>2</sup>	$\Delta V = \left( \frac{V_0 - V_1}{A} \right) * 50$	$V_0$ = Deneyden önceki hacim (cm <sup>3</sup> ) $V_1$ = Deneyden sonraki hacim (cm <sup>3</sup> ) $A$ = Aşınma uygulanan yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )

**Çizelge 2.** Ulumuhsine formasyonuna ait gösel kireçtaşı (Gödeneye Taşı)'nın fiziksel deney sonuçları (A.O.: Aritmetik ortalama, S.S: Standart sapma)

Örnek No	Ağırlık (gr)			Hacim (cm <sup>3</sup> )			Birim Hacim Ağırlığı (gr/cm <sup>3</sup> )		Porozite n (%)	Boşluk Oranı e (%)	Ağırlıkça Su emme (%)
	Doymun	Kuru	Su içinde	Toplam	Boşluk ( $v_b$ )	Katı ( $v_k$ )	Kuru	Doymun			
1	909,79	902,59	546,99	362,80	7,20	355,60	2,488	2,508	1,985	2,025	0,798
2	871,07	862,73	519,45	351,62	8,34	343,28	2,454	2,477	2,372	2,430	0,967
3	881,57	873,54	532,52	349,05	8,03	341,02	2,503	2,526	2,301	2,355	0,919
4	910,32	902,94	553,55	356,77	7,38	349,39	2,531	2,552	2,069	2,112	0,817
5	901,70	892,83	546,17	355,53	8,87	346,66	2,511	2,536	2,495	2,559	0,993
6	892,08	883,66	534,19	357,89	8,42	349,47	2,469	2,493	2,353	2,409	0,953
7	870,36	861,67	523,38	346,98	8,69	338,29	2,483	2,508	2,504	2,569	1,009
8	915,68	907,57	555,94	359,74	8,11	351,63	2,523	2,545	2,254	2,306	0,894
9	891,49	883,58	539,19	352,30	7,91	344,39	2,508	2,530	2,245	2,297	0,895
10	902,27	894,85	542,04	360,23	7,42	352,81	2,484	2,505	2,060	2,103	0,829
11	914,73	906,61	551,59	363,14	8,12	355,02	2,497	2,519	2,236	2,287	0,896
12	869,51	861,70	522,52	346,99	7,81	339,18	2,483	2,506	2,251	2,303	0,906
13	873,89	865,51	521,01	352,88	8,38	344,50	2,453	2,476	2,375	2,433	0,968
14	897,67	889,59	539,41	358,26	8,08	350,18	2,483	2,506	2,255	2,307	0,908
15	899,17	892,41	541,98	357,19	6,76	350,43	2,498	2,517	1,893	1,929	0,757
16	887,19	880,12	533,35	353,84	7,07	346,77	2,487	2,507	1,998	2,039	0,803
17	874,31	865,46	526,57	347,74	8,85	338,89	2,489	2,514	2,545	2,611	1,023
18	915,27	907,50	552,34	362,93	7,77	355,16	2,500	2,522	2,141	2,188	0,856
<b>A. O.</b>	<b>893,23</b>	<b>885,27</b>	<b>537,90</b>	<b>355,33</b>	<b>7,96</b>	<b>347,37</b>	<b>2,491</b>	<b>2,514</b>	<b>2,241</b>	<b>2,292</b>	<b>0,900</b>
<b>S.S.</b>	<b>16,65</b>	<b>16,89</b>	<b>11,93</b>	<b>5,46</b>	<b>0,61</b>	<b>5,72</b>	<b>0,021</b>	<b>0,020</b>	<b>0,187</b>	<b>0,196</b>	<b>0,077</b>

### 3.2.3. Mekanik Özellikler

Ulumuhsine formasyonuna ait gösel kireçtaşlarının (Gödeneye taşı) mekanik özelliklerini belirlemek için tek eksenli basınç dayanımı, eğilme

direnci, darbe direnci ve Böhme yüzeyel aşınma direnci deneyleri gerçekleştirilmiştir.

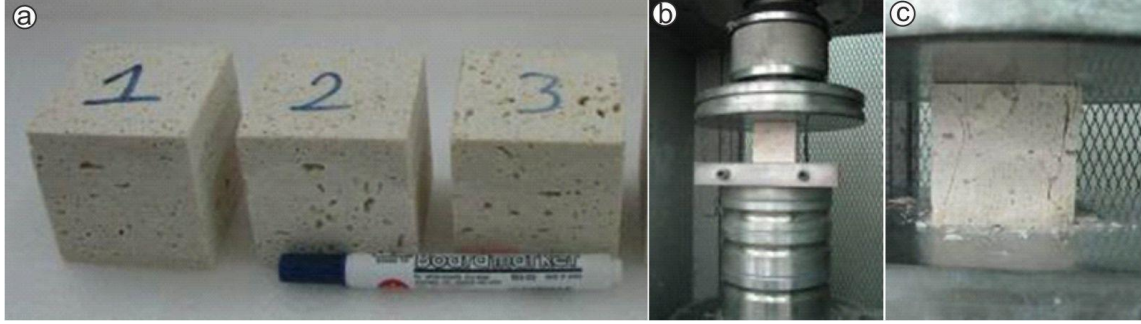
#### a) Tek eksenli basınç dayanımı

Tek eksenli basınç dayanımı deneyi 7x7x7 cm ebatlarında 5 adet numune üzerinde yapılmıştır



(Şekil 4). Deney numunelerinin basınç uygulanacak yüzlerinin boyutları kumpasla ölçüldükten sonra 300 tonluk deney presinin tablaları arasında tam ortaya gelecek şekilde yerleştirilmiş (Şekil 4b) ve deney numunesi kırılıncaya kadar yük

uygulanmıştır (Şekil 4c). Numunenin kırıldığı andaki maksimum yük ( $P_k$ ) belirlenmiş ve gölgesel kireçtaşlarının tek eksenli basınç dayanımı ortalama  $734.36 \pm 91.03 \text{ kgf/cm}^2$  olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3).



Şekil 4. Tek eksenli basınç dayanımı deneyi; a) Deney numuneleri, b) Deneyi yapılışı c) Numunenin kırılışı

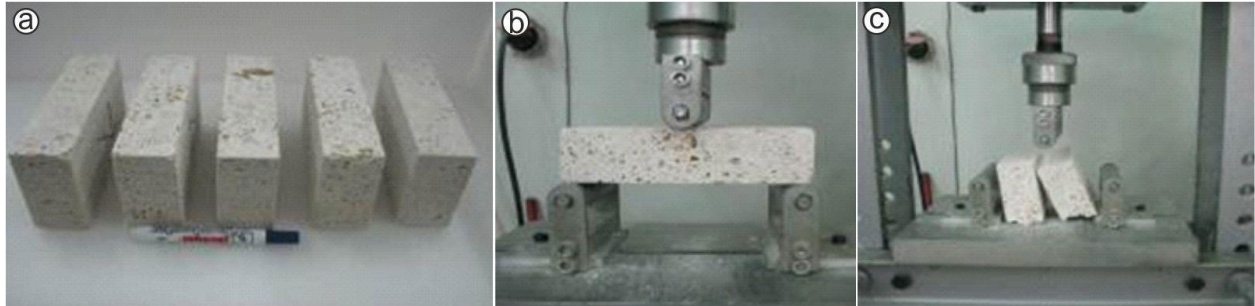
Çizelge 3. Tek eksenli basınç dayanımı deneyi sonuçları ( $P_k$ : max yük, TEBD: Tek eksenli basınç dayanımı)

Örnek No	En (cm)	Boy (cm)	Alan ( $\text{cm}^2$ )	$P_k$ (kgf)	T.E.B.D.
1	7,048	7,243	38,994	30868	791,602
2	7,146	7,055	40,086	23684	590,826
3	7,073	7,073	39,271	28501	725,744
4	7,034	7,305	38,840	32246	830,236
5	7,061	7,256	39,138	28703	733,374
<b>Aritmetik ortalama</b>	7,072	7,186	39,266	28800,4	734,356
<b>Standart sapma</b>	0,044	0,114	0,486	3256,678	91,030

#### b) Eğilme direnci

Eğilme direnci deneyi  $5 \times 10 \times 20 \text{ cm}$  boyutlarında dikdörtgen prizma şeklinde 10 adet numune üzerinde (Şekil 5a) yapılmış olup deney öncesinde numunelerin boyutları kumpasla hassas olarak ölçülmüştür. Daha sonra deney aletinin alt mesnetleri birbirine paralel olacak şekilde sabitleştirilir ve deney numuneleri mesnetlerin

eksenlerine paralel şekilde oturtulur (Şekil 5b). Deney numunesinin tam ortasına yük, yük artışı dakikada  $450 \text{ kgf}$  ( $4500 \text{ N}$ ) geçmeyecek şekilde, artırılarak ve darbesiz olarak deney numunesi kırılana kadar uygulanır (Şekil 5c). Kırılma anındaki ( $P_k$ ) yük tespit edilir. Eğilme direnci deneyi sonucunda gölgesel kireçtaşlarının eğilme direnci ortalama  $113.5 \pm 12.11 \text{ kgf/cm}^2$  olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4).



Şekil 5. Eğilme Direnci deneyi a) Deney numuneleri b) Eğilme direnci deneyi yapılırken c) Eğilme Direnci deneyi sonrası görünüş

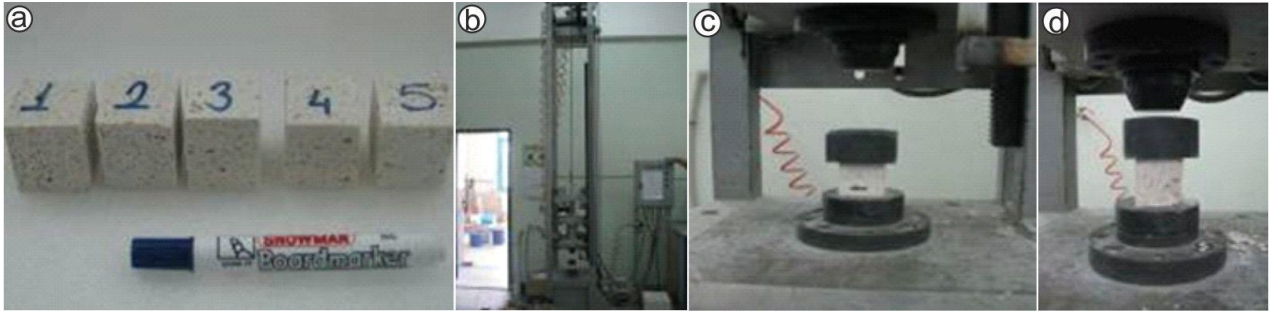
**Çizelge 4.** Eğilme direnci deneyi sonuçları (A.O.: Aritmetik Ortalama; S.S.: Standart Sapma).

Örnek No	En (cm)	Boy (cm)	Kalınlık (cm)	L (cm)	H (cm <sup>2</sup> )	Yük (Bar)	Katsayısı	Yük (kgf/cm <sup>2</sup> )	Eğilme Direnci $f_{eğ}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	Darbe Direnci (kgf/cm <sup>2</sup> )
1	9,99	19,98	5,04	18	25,35	31,0	31,8	985,67	105,07	2
2	10,01	19,82	5,02	18	25,22	42,0	31,8	1335,43	142,87	2
3	9,86	20,14	5,13	18	26,35	34,0	31,8	1081,06	112,31	2
4	10,18	19,76	5,13	18	26,27	31,0	31,8	985,67	99,55	2
5	9,89	19,87	5,07	18	25,69	34,0	31,8	1081,06	114,88	2
6	10,02	19,99	5,19	18	26,95	35,0	31,8	1112,86	111,34	2
7	9,99	19,97	5,03	18	25,31	34,0	31,8	1081,06	115,44	2
8	10,20	19,82	5,10	18	26,00	33,0	31,8	1049,27	106,88	2
9	10,01	19,98	5,11	18	26,10	37,0	31,8	1176,45	121,57	2
10	9,88	19,96	5,14	18	26,45	32,0	31,8	1017,47	105,09	2
<b>A.O.</b>	10,00	19,93	5,10	18	25,97	34,30	31,8	1090,60	113,50	2
<b>S.S.</b>	0,12	0,11	0,06		0,57	3,27		103,90	12,11	0

### c) Darbe direnci

Darbe direnci 4x4x4 cm boyutlarında, küp şeklinde 10 adet numune üzerinde yapılmıştır (Şekil 6a). Deney numunesi, deney cihazının (Şekil 6b) örsü üzerindeki başlığın ortasına yerleştirilir ve numunenin üzerine kenarlarından eşit miktarda taşacak şekilde çelik plaka konur (Şekil 6c). Numunenin kırıldığı, çatladığı varsayılanaya kadar

deney tokmağı ardı ardına numune üzerine serbestçe düşürülerek deney gerçekleştirilir (Şekil 7d). Kırılma veya çatlama meydana geldiği andaki darbe sayısına göre hesaplama yapılır. Darbe direnci deney sonucunda Ulumuhsine formasyonuna ait gösel kireçtaşlarının darbe dayanımı numunelerin tamamında 2 kgf/cm<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4).



**Şekil 6.** Darbe direnci deneyi a) Deney numuneleri b) Darbe direnci deney seti c) Darbe direnci deneyi yapılırken d) Darbe direnci deney sonrası görünüş

### d) Böhme yüzeyel aşınma direnci

Böhme yüzeyel aşınma deneyi 7x7x7 cm boyutlarında, küp şeklinde 5 adet numune üzerinde yapılmıştır (Şekil 7a). Böhme yüzeyel aşınma deneyi döner bir aşındırma diski ile deney numunesinin yerleştirildiği ve numuneyi dönen disk üzerine belirli bir basınç ile bastırarak donanımdan oluşan bir cihazla yapılır (Şekil 7b,c). Böhme yüzeyel aşınma deneyi öncesinde numunenin hacmi ( $V_0$ ), deney sonunda numunenin hacmi ( $V_1$ ) tespit edilmiştir. Deneyde

kullanılan numunelerin aşınma yüzeyinin alanı (A) bulunmuştur (Çizelge 5). Deney numunelerinin kalınlıklarında veya hacimlerinde meydana gelen azalmanın ölçülmesi ve sonucun alana bölünmesi ile suretiyle deney gerçekleştirilir. Böhme yüzeyel aşınma deneyi sonucu Ulumuhsine formasyonuna ait gösel kireçtaşlarının aşınma kaybı **33.55 ±2.82** cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5).

Kireçtaşlarında TS 699'a göre yapılan fiziksel ve mekanik deneylerin sonuçları TS EN 1467 ve TS 11143/T1'e göre Çizelge 6'da gösterilmiştir.



Şekil 7. Böhme yüzeysel aşınma deneyi a) Deney numuneleri b) Deney seti c) Deneyin yapılışı

Çizelge 5. Böhme yüzeysel aşınma deney sonuçları (A.O.: Aritmetik Ortalama; S.S.: Standart Sapma).

Örnek No	Numunenin Boyutları			Deneyden önceki			Deneyden sonraki			Böhme Yüzeysel Aşınma
	En (cm)	Boy (cm)	Alan (cm <sup>2</sup> )	Doygun Ağırlık (gr)	Su içinde Ağırlık (gr)	Hacim V <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> )	Doygun Ağırlık (gr)	Su içinde Ağırlık (gr)	Hacim V <sub>1</sub> (cm <sup>3</sup> )	
1	7,06	7,48	52,82	914,73	551,59	363,14	833,65	502,20	331,45	30,00
2	7,11	7,07	50,27	869,51	522,52	346,99	776,10	466,46	309,64	37,15
3	7,09	7,19	50,96	873,89	521,01	352,88	789,14	471,85	317,29	34,92
4	7,17	7,08	50,80	897,67	539,41	358,26	809,89	486,31	323,58	34,13
5	7,14	7,05	50,38	899,17	541,98	357,19	818,23	492,83	325,40	31,55
A.O.	7,11	7,17	51,05	890,99	535,30	355,69	805,40	483,93	321,47	33,55
S. S.	0,04	0,18	1,03	18,90	13,18	6,08	22,94	14,75	8,32	2,82

Çizelge 6. Ulumuhsine kireçtaşları (Gödenne Taşı)'nın TS 699'a göre fiziksel ve mekanik özellikleri ve TS 11143'e göre karşılaştırılması

ÖZELLİK	Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma		TS 11143 Sınır Değerler
	Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma		
FİZİKSEL ÖZELLİKLER	Birim Hacim Ağırlığı (gr/cm <sup>3</sup> ) (Kuru)	2.491 ± 0.021	>2.30
	Birim Hacim Ağırlığı (gr/cm <sup>3</sup> ) (Doygun)	2.514 ± 0.020	-
	Porozite (%)	2.255 ± 0.181	-
	Boşluk Oranı (%)	2.308 ± 0.189	-
	Ağırlıkça Su Emme (%)	0.905 ± 0.688	<3
	Don Sonrası Ağırlık Kaybı (%)	0.351 ± 0.073	<5
MEKANİK ÖZELLİKLER	Tek Eksenli Basınç Dayanımı (kgf/cm <sup>2</sup> )	734.39 ± 91.02	Döşemede >480 Kaplamada >300
	Eğilme Direnci (kgf/cm <sup>2</sup> )	114.33 ± 15.04	>30 (TS 2513)
	Aşınma Kaybı (Böhme Metodu) (cm <sup>3</sup> /50 cm <sup>2</sup> )	33.55 ± 2,81	Döşemede <15 Kaplamada <20
	Darbe Direnci (kgf. cm/cm <sup>3</sup> )	2 ± 0	Döşemede >6 Kaplamada >4

### 3.2.4. Rezerv

Ulumuhsine formasyonuna ait gölssel kireçtaşları (Gödenne taşı)'nın sahada mostra verdiği alandaki boyutları ölçülmüş olup bu kayaçların temel üzerinde uyumsuz olarak bulunması nedeniyle görünür kalınlığı 20 m olarak belirlenmiştir. Buna göre kireçtaşları yaklaşık 2000 m uzunluk ve 1000 m genişliğe sahip olup görünür rezerv 40.000.000 m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

Ekonomik boyutta blok veren, kesilip, parlatılabilen kalitede ürün elde etmek için çevre

ocakların % 10 verimle çalıştığı göz önüne alınırsa, işletilebilir rezerv 4.000.000 m<sup>3</sup> olmaktadır.

### 4. Sonuç

Ulumuhsine formasyonuna ait Dikmeli (Gödenne) yöresi gölssel kireçtaşlarının mineralojik, petrografik özellikleri, renk-desen uyumu, kesilebilirlik, parlatılabilirlik, pah kabulü ve 10 cm ile 2 m arasında değişen temiz ve düzgün tabakalanmaya sahip olması açısından piyasada

aranan nitelikte olduğu belirlenmiştir. Kireçtaşı tabakalarının, sahanın topoğrafyasına uyumu ve ortalama 20 m kalınlığı önemli olup açık işletme ve tel kesme yöntemi ile üretimi mümkündür.

Ulumuhsine kireçtaşları (Gödenne taşı) fiziko-mekanik özellikleri açısından Böhme yüzeysel aşınma ve darbe direnci değerleri dışında Türk Standartları'nda TS 699, TS 11143/T1'da belirtilen sınır değerlere uygundur. Ulumuhsine formasyonuna ait gösel kireçtaşları (Gödenne taşı) TS EN 1926 standartlarına göre yapılan tek eksenli basınç deneyi ve eğilme direnci bakımından yapı ve kaplama taşı standartlarına uygun olmasına rağmen Böhme yüzeysel aşınma değeri ve darbe direnci değerlerinin düşük oluşu bu kayaçların yapı ve kaplama taşı olarak kullanılmasında kullanım yerlerini sınırlandırmaktadır. Aşınma ve darbelere dayanım açısından Ulumuhsine formasyonuna ait Gödenne taşı döşemeden çok kaplamada tercih edilmelidir.

Bölgedeki Gödenne taşı yaklaşık 2.000 x1.000x20 m'lik boyutlarda dikdörtgen prizma geometrisinde olup yaklaşık 40.000.000 m<sup>3</sup> lük görünür rezerve sahiptir. Yörede bulunan ocaklarda en az %10 verimle çalışılmakta olup bu bakımdan yaklaşık 4.000.000 m<sup>3</sup> lük üretilebilir rezerve sahiptir.

Ticari anlamda ele alındığında dünyada ve ülkemizde traverten kullanımının yaygınlığı, iç ve dış piyasada aranan özelliklere sahip olması Ulumuhsine formasyonu Dikmeli (Gödenne) yöresi kireçtaşlarının daha uzun süreler ekonomik olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

### Teşekkür

Bu çalışma yazarlardan Figen UYSAL'ın yüksek lisans tezinin bir bölümünden hazırlanmış olup saha ve laboratuvar çalışmaları esnasında katkıları olan Sn Jeo. Yük. Müh. Abdülkadir BULDUK'a, DEÜ Torbalı MYO'dan Sn. Doç. Dr. Hakan ELÇİ' ye ve Kombassan Meram Mermer A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

### Kaynaklar

Avşar, İ., 1972. Konya İli Mermer ve Süsleme Taşları Genel Prospeksiyon Raporu; Maden Tetkik Arama Rap., 42041, 29.

Büyüksağış, İ.S. ve Gürcan, S., 2005. ASTM ve TSE doğal taş standartlarının karşılaştırılması, *Madencilik*, **44**, 1, 33-41.

Çavumirza, M., 2002. Mucur-Kırşehir Yöresi Mermerlerinin Jeomekanik ve Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Adana, 105.

Dağistan, H., 1996, Kayadibi Sadıklar (Hatunsaray-Konya) bölgesindeki piroklastitlerin sedimentolojisi ve petrografisi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 53.

Daşçı, H.T., 2007, Konya Melanjı İçerisinde Yer Alan Amfibolitlerin Kökeni, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Ün., Fen Bil. Enst., 57.

Demirbilek, M., Topal, İ., Akçakoca, H., Uz, V. ve Işık, İ., 2006. Kütahya - Ilıca bölgesi radyolarit kayacının doğaltaş sektöründe kullanılabilirliği, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Dergisi*, **11**, 115-130.

Doğan, A., 1975. Sızma - Ladik (Konya) Civa Sahasının Jeolojisi ve Maden Yatakları Sorunlarının İncelenmesi, Yük. Müh. Diploma Çalışması, İ.Ü. Fen Fakültesi Min. Pet. Kürsüsü, İstanbul, 40s., (Yayınlanmamış).

Dunham, R.J., 1962. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. In: Ham, W.E., Ed., Classification of Carbonate Rocks, AAPG, Tulsa, 108-121.

Eren, Y., 1996. Konya ovası kuzeyinde Bozdağların jeolojisi, SÜAF Proje No:92-019, Konya, (yayınlanmamış).

Eren, Y., 1993, Konya Kuzeybatısında Bozdağlar Masifinin Otokton ve Örtü Birimlerinin Stratigrafisi, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, **36**, 7-23.

Folk, R.L., 1962. Spectral subdivision of limestone types, in Ham, W.E., ed., Classification of carbonate Rocks-A Symposium, American Association of Petroleum Geologists Memoir, **1**, 62-84.

Göğer, E., Kırıl, K., 1969, Kızılören Dolayının Jeolojisi; M.T.A. Rapor No: 5204 (Yayınlanmamış).

Görmüş, M., 1984, Kızılören (Konya) dolayının jeoloji incelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 67., (yayınlanmamış).

Güler, A., Yetiş, C. ve Dinçer, İ., 2007, Sertavul (Mutfersin) Dolayının Stratigrafisi ve Mesozoyik

- Kireçtaşlarının Mermer Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, TMMOB Jeoloji Müh. Odası, 60. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildirileri.
- Gürocak, Z. ve Alemdağ, S., 2009, Pelte (Elazığ) Bölgesindeki Traverten ve Oniks Mermerlerin Yapı ve Kaplama Taşı Olarak Kullanılabilirliği, *Fırat Üniv. Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **21**, 1, 85-94.
- Güzel, A., 1983, Sarayönü - Kadınhanı (Konya) Dolayının Hidrojeoloji İncelemesi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 115., (yayınlanmamış).
- Hakyemez, Y., Elibol, E., Umut, M., Bakırhan, B., Kara, İ., Dağistan, H., Metin, T., ve Erdoğan, N., 1992. Konya-Çumra-Akören dolayının jeolojisi, M.T.A. Gen Müd., Jeol. Etüd. Dai, 42124.
- Horasan, B.Y., Arık, F., 2019. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of central Anatolia Region of Turkey, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **14**, 1, 107 – 118.
- Karakaş, Z., Kadir, S., 1998. Konya Kuzeyi Neojen Göl Basenindeki Birimlerin Jeolojik ve Mineralojik İncelenmesi, *MTA Dergisi*, **120**, 121-133.
- Karakoç, İ., 1996. Hatip-Çayırbağı-Çaldağı ve Kuzeyi (Konya Batısı)'nın Jeolojisi, Yük. Lis. Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bil. Enst., 62.
- Karaman E., 1983. Konya-Altinekin çevresinin Jeolojisi ve Tektonik Gelişimi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Konya, 125.
- Keller, J., Dieter, J., Burgath, K., Wolf, F., 1977; Geologie und Petrologie des Neogenen Kalkalkali-Vulkanismus von Konya. (Erenler Dağı-Alacadağ Massiv, Zentral Anotolien). *Geologisches Jahrbuch, Reihe B, Heft 25*, 37-117.
- Ketin. İ., 1966. Anadolu'nun Tektonik Birlikleri, *M.T.A. Dergisi*, **66**, 23-34.
- Koçbay, A., Kılıç, R., 2003, The effect of alteration degree of basalt using as a natural construction material in Çorum — Turkey; Intern. Symp. Industrial Minerals and Building Stones, İstanbul, Proceedings, 707-715.
- Kuşçu, M., 1990, Belence (Eğrirdir-Işparta) siyah mermer yataklarının ekonomik jeolojisi, *Jeoloji Mühendisliği*, **36**, 11-17.
- Meram Mermer, 2003, Kombassan Konya Matbaa Basım San. Meram Mermer A.Ş. Ocaklar ve ürünler, tanım broşürü.
- Metin, S., Genç, Ş., Bulut, V., Ölmez M., Kılıç İ., Akıncı, A., Umut, M., Kurt Z., 1988, Bolvadin (Afyon) – Yunak (Konya) dolayının Jeolojisi, M.T.A. Raporu, No: 8522 (Yayımlanmamış).
- Okay, A.İ., 1989. Tectonic units and sutures in the Pontides, northern Turkey. In: A.M.C. Şengör (ed., Tectonic Evolution of the Tetyhan Region, Kluwer, 109-115.
- Okay, A.I., 1986. Higt Pressure/ Low Temperature Metamorphic Rocks Of Turkey; in Blueschist And Ecklogites, (Eds: B. W Ewans And E. H. Brown) *Geol. Soc. Amer. Memoir. V. 164*, 333-347.
- Özcan, A., Göncüoğlu, M.C., Turhan, N., Uysal, Ş., Şentürk, K., Işık, A., 1988. Late Paleozoic Evolution Of The Kütahya-Bolkardağı Belt. *METU Journal of Pure And Appl. Sci.*, **21**, 1/3, 211-220.
- Özcan, A., Göncüoğlu, M.C., Turhan, N., Uysal, Ş., Şentürk, K., Işık, A., 1990. Konya-Kadınhanı-Ilgın Dolayının Temel Jeolojisi; M.T.A. Genel Müd., Jeol. Etüd. Dai., 42135.
- Özgül, N., 1976. Torosların Bazı Temel Jeolojik Özellikleri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, **19**, 65-78.
- Özgül, N., 1984. Stratigraphy and tectonic evolution of the central Taurides. In O.Tekeli and Göncüoğlu M.C. (eds.), *Geology of the Taurus Belt. Proceed. International Symposium, Ankara, 1983: 77-90.*
- Özkan, Ö. ve Turan, A., 2007, Hatunsaray-Çatören (Konya Güneybatısı) Çevresindeki Geyikdağı, Bolkardağı Birlikleri ve Neo-Otokton Birimlerin Stratigrafisi ve Yapısal Jeolojisinde Yeni Bulgular, *Selçuk Üniv. Müh.-Mim. Fak. Derg.*, **22**, 3, 69-85.
- Özkan, F.S., 2018. Ünlüpinar (Kelkit-Gümüşhane) Yöresindeki Kireçtaşlarının Doğal Yapı Taşı Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, *MT Bilimsel*, **13**, 37 – 62.
- Öztürk, A. and Arıcı, Ö.K., 2021. Carcinogenic-potential ecological risk assessment of soils and wheat in the eastern region of Konya (Turkey), *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 15471–15484.
- Pehlivan, N., 1976, Konya Sızma- Ladik civa cevherleşmeleri hakkında rapor. M.T.A. Raporu, No: 5757 (Yayımlanmamış).

- Roberts, N., 1982, Age paleoenvironments and climatic significance of Late Pliocene Konya Lake, Turkey, *Quaternary Research*, **19**, 154 - 171.
- Shin, G. H., Park, H. D., Aboushook, M., 2003, Quantitative assessment of change of engineering properties of stone monuments after application of chemical consolidants; Intern. Symp. Industrial Minerals and Building Stones, Istanbul, Proceedings, 403-406.
- Şentürk, A., Gündüz, I., Sarıışık, A., 1995, Yapı ve kaplama taşı olarak kullanılan endüstriyel kayaçlara teknik bir bakış; Endüstriyel Hammaddeler Semp. (Ed: Köse ve Kızıl), İzmir, 331-339.
- Şimşek, O ve Erdal, M., 2004, Investigation of some mechanical and physical properties of The Ahlat Stone (Ignimbrite), *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, **17**,4,71-78.
- Temel A., Gündoğdu, M.N. and Gourgaud, A., 1998, Petrological and geochemical characteristics of Cenozoic high-K calc-alkaline volcanism in Konya, Central Anatolia, Turkey. *Journal of Volc. and Geothermal Res.*, **85**, Issues 1-4, 327-354.
- TS 11143/T1, Mart 2004. Traverten-Yapı ve kaplama taşı olarak kullanılan, Türk Standartları Enstitüsü Yayını, Ankara.
- TS 699, Mart 2009. Doğal yapı taşları - İnceleme ve laboratuvar deney yöntemleri, Türk Standartları Enstitüsü Yayını, Ankara.
- TS EN 1467, Haziran 2012. Doğal taşlar - Ham bloklar – Özellikler, Türk Standartları Enstitüsü Yayını, 5.
- TS EN 1926, Ekim 2013. Doğal Taşlar, Deney Yöntemleri, Tek Eksenli Basınç Dayanımı Tayini, Ankara.
- Turan, A., 2010. Alakova-Kavak (Konya güneyi) arasının tektono-stratigrafisi, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi, 25, 3, 25 – 40.
- Umut, M., 1987, Karabıyıköğlü, M., Saraç, G., Bulut, V., Demirci, A.R., Erkan, M., Kurt, Z., Metin, S., Özgönül, E., Tuzlukçu-İlgın-Doğanhisar-Doğanbey (Konya) Dolayının Jeolojisi; M.T.A. Raporu, No:8246, Konya (Yayınlanmamış).
- Uygun, A., Yaşar M., Erkan, M.C., Baş, H., Çelik, E., Aygün, M., Bilgiç, T., Kayakıran, S. ve Ayok, F., 1982, Tuzgolü Havzası projesi, Cilt 2. MTA Raporu (Yayınlanmamış).
- Uysal, F., 2008, Hatıp-Pamukçu-Dikmeli-Karadiğın (Konya) civarının jeolojisi ve yöredeki karbonatlı kayaçların yapıtıışı olarak kullanılabilme özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 49.
- Yalçın, A., Özçelik, M. 2004, Kurna Deresi (Burdur) travertenlerinin fiziko-mekanik özellikleri ve yapı taşı olarak kullanılabilirlikleri, Kayamek'2004-VII. Bölgesel Kaya Mekaniği Sempozyumu, Sivas.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 025804 (417-430)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 025804 (417-430)

DOI: 10.35414/akufemubid.1077643

Araştırma Makalesi / Research Article

# Paleosismoloji Çalışmalarında Kolüvyal Çökellerdeki Su İçeriğinin Lüminesans Tarihlendirmeye Etkisinin Değerlendirilmesi; Soma-Kırkağaç Fayı'ndan Bir Örnek

Mustafa SOFTA<sup>1\*</sup>, Mehmet UTKU<sup>2</sup><sup>1</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İzmir.<sup>2</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, İzmir.

\*Sorumlu yazar e-posta: mustafa.softa@deu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5064-9260>  
e-posta: mehmet.utku@deu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8919-0554>

Geliş Tarihi: 23.02.2022

Kabul Tarihi: 19.04.2022

## Öz

Soma-Kırkağaç Fayı'nda gerçekleştirilen paleosismolojik amaçlı hendek kazılarında, toplanan örneklerin su içeriği değişiminin Lüminesans tarihlendirmeye (OSL ve TL) etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, kolüvyal çökellerin su içeriklerine bağlı olarak yıllık doz önemli boyutta etkilediği, dolayısıyla analiz edilecek örneğin tarihini %16 oranında değiştirdiği saptanmıştır. Bu kapsamda OSL tarihlendirme için, Soma-Kırkağaç Fayı üzerinde açılan hendekteki KF8 örneğine ait doymun ve doğal ortamdaki su miktarlarının değişkenliğinin yıllık doz ve doğrudan yaşa etkisi iki farklı senaryoda tartışılmıştır. Yapılan çalışmada, örneklerin oluşumunda derinlik, tane boyu, sıkışma ve iklimsel özelliklerin de etkileri olduğundan dolayı oluşum anındaki iklim şartları da göz önünde bulundurularak önce doğal su içeriği ve sonra doymun su içeriği baz alınmıştır. Ağustos ayında toplanan 9 adet örnek üzerinde yapılan çalışmalarda, KF8 örneğine ait tarih, ilk senaryoya göre  $17,47 \pm 2,71$  bin yıl saptanmıştır. İkinci senaryoda vurgulanan doymun su parametrelerinin düzeltme katsayısına göre tek başına esas alındığında ise örneğin yaşı  $20,19 \pm 3,11$  bin yıl olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, saptanacak yaşların hassas olarak elde edilebilmesi için, su içeriklerinin literatürde verilen katsayı ile elde edilmesi yerine, çalışılan bölgeye ait oluşturulması gereken detaylı iklimsel özelliklere göre saptanması ve tarihlendirmeyi denetleyecek farklı bir metodolojinin de uygulanması gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.

## Anahtar kelimeler

Lüminesans  
tarihlendirme; Su  
içeriği; Paleosismoloji;  
Soma-Kırkağaç fayı

## Evaluation of the Effect of Water Content in Colluvial Sediments on Luminescence Dating in Paleoseismology Studies; An Example From Soma-Kırkağaç Fault

### Abstract

To reveal the effect of the change in water content for luminescence dating (OSL and TL), in this study, nine samples were collected from the paleoseismological trench wall on the Soma-Kırkağaç fault. The results indicated that the dose rate significantly is affected by colluvial deposits having different water content, which signifies it was determined that the date of the level be date changed by 16%. In this context, the effects of the variability of the saturated and the natural water content for the KF8 sample on the dose rate and luminescence age were discussed in two different scenarios. In the study, since depth, grain size, compaction, and climatic characteristics of the region are also effective in the formation of the colluvial samples in both scenarios, in the light of the paleoclimatic conditions, the natural and the saturated water content were examined, respectively. According to the first scenario, the KF8 samples dated  $17.47 \pm 2.71$  ka. However, in the second scenario, it was found as  $20.19 \pm 3.11$  ka taken into correction factor regarding the saturated water content. As a result, it is necessary to determine the water contents according to the detailed climatic characteristics of the study area, instead of using the coefficient given in the literature. Moreover, it is strongly recommended here that a different dating methodology should be performed to determine the more realistic and the more accurate ages in paleoseismological studies.

### Keywords

Luminescence dating;  
Water content;  
Paleoseismology;  
Soma-Kırkağaç fault

## 1. Giriş

Paleosismoloji diri fayların Geç Kuvaterner/Holosen dönemindeki deformasyon desenini, deprem tekrarlanma aralıklarını, fayın kayma hızını ve kaynaklık ettiği depremler ile fayın ürettiği son yıkıcı depremden bu yana geçen sürenin tespitinde uygulanan multi-disipliner bir tekniktir. Paleosismoloji çalışmaları, karada fay üzerinde/önünde hendek açılarak, sualtından karotlar alınarak (denizaltı paleosismolojisi) ve fayın günleyen yüzeyi üzerinden örnekler toplanarak olmak üzere 3 farklı şekilde, fay üzerinde meydana gelen eski yıkıcı depremlerin tarihlendirilmesi amacıyla uygulanabilmektedir. "Web of Science" ve "Google Akademik" akademik alanda tarama yapan arama motorlarında, "paleoseismology+palaeoseismology" anahtar kelimeleri ile arama yapıp listelendiğinde, 1986-2022 yılları arasında toplam 1185 adet makaleye ulaşılmaktadır (Şekil 1). Ülkemizde de söz konusu çalışmalar diri fayların geçmiş hareketlerine yönelik veri toplamak için 1993 yılında Okumura ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalardan günümüze kadar özellikle hendek açılarak ya da fay yüzeyi üzerinde ve az oranda da göl tortullarında uygulanmıştır (örn. Özkaymak vd. 2011, Akçar vd. 2012, Hubert-Ferrari vd. 2012, Sözbilir vd. 2016, Duran vd. 2021). Yapılan bu çalışmalarda fay parametrelerine ulaşabilmek için uygun seviyelerden alınan (kolüvyal, alüvyal, paleotoprak gibi) örnekler üzerinde uygun ve modern tekniklerle gerçekleştirilecek tarihlendirme çalışmaları olmazsa olmaz kabul edilmektedir (Schwartz 1987, Pantitosti and Yeats 1993). Bu kapsamda fay yüzeyinin topoğrafyadaki izine dik ya da koşut olarak açılan hendek kazılarında, saptanan eski deprem seviyelerinin tarihlendirilebilmesi için kolüvyal çökeller ve eski toprak seviyelerinden faydalanılmakta, lüminesans ve radyometrik yöntemler kullanılmaktadır (Forman *et al.* 1987, McCalpin 2009). Radyometrik yöntemlerden radyokarbon tekniğinin kullanılabilmesi için ilgili seviyelerden tane olarak ya da hacimsel olarak alınan organik materyaller (örn. kömürleşmiş odun, fosil parçası, kemik) üzerinde, lüminesans tekniğinin kullanılabilmesi için de kuvars ve feldspat

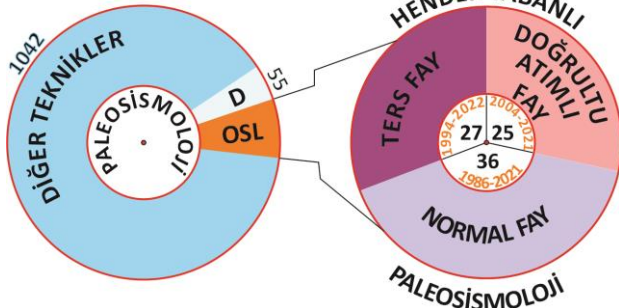
mineralleri üzerinde çalışılması ve ilgili seviyelerin tarihlendirilmesi gerekmektedir (Damon 1987, Forman 1987). Ayrıca, literatürde U-Th (Muhs 1987, Vanneste and Verbeeck 2001) yıllık ağaç halkası sayımı (Page 1970, Jacoby 1987, Scheppard and Jacoby 1989) ve mağaralardaki sarkıt/dikitlerin analizi (Forti and Postpischl 1984, Gilli 1999, Szczygiel 2021) gibi tekniklerle de Holosen dönemi kapsamında paleosismoloji çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Aitken (1985) ve Forman (1987) tarafından yapılan çalışmalara göre, lüminesans tarihlendirme yöntemi, temelde eş değer doz ve yıllık doz olmak üzere iki farklı değişkene bağımlıdır. Bu değişkenler de kendi içerisinde tanecik boyutu, su-nem miktarı, alfa dozu etkisi ve kozmik radyasyonun katkısı gibi faktörlere bağlıdır. Tarihlendirme hesaplarında bu değişkenlerden alfa dozu etkisi ve kozmik radyasyonun katkısı, önceki çalışmalardan faydalanarak hesaplanabilmekte ve tarihlendirme sonucunu önemli derecede etkilememektedir. Ancak bu çalışmada da üzerinde durulacak olan konu, örnek içerisindeki su içeriğinin tarihlendirme hesaplamalarında hassas bir şekilde değerlendirilmemesi ve bunun bir sonucu olarak özellikle yıllık doz önemli oranda etkilemesidir (Zimmerman 1971, Aitken 1985, Rendell 1985, Aitken 1998). Zimmerman (1971) ve Aitken (1985)'e göre su miktarının %10 yerine, %20 olarak hesaplanması yıllık doz oranını düşürecek ve dolayısıyla saptanan yaşın değerini de yaklaşık olarak %15 oranında artıracaktır. Bu durum paleosismoloji çalışmalarında gerekli olan hassas tarihlendirmenin hesapların hata paylarını ve bu değerlerden elde edilen verilere bağlı olarak ortaya konulan yorum ve değerlendirmeleri önemli oranda etkileyebilmektedir.

Bu çalışmada paleosismoloji çalışmalarında tarihlendirme aşamasında kullanılan örneklerin su içeriğinin tarihlendirme sonucunda etki oranını ortaya çıkarabilmek amacı ile, Batı Anadolu'da Kırkağaç Fayı'nda açılan hendek duvarlarındaki kolüvyal seviyelerden toplanan örneklerin su miktarı oranları ölçülmüş ve sonuçları, bir adet örneğe ait saptanan eş değer doz ve radyoaktivite oran



hesaplamalarıyla karşılaştırılarak, su miktarındaki değişime karşın ortaya çıkan farklı değerler yorumlanmıştır. Bu çalışma kapsamında öncelikle OSL tarihlendirmesindeki su içeriği problemi ve iklim etkisi, daha sonra da araştırma alanı ve yöntem tanıtılarak elde edilen bulgular sunulmuştur.



**Şekil 1.** "Web of Science" ve "Google Akademik" akademik arama motorlarında "paleoseismology+palaeoseismology" anahtar kelimeleri ile arama yapıp listelendiğinde, 1986-2022 yılları arasında yayınlanan 1185 adet çalışmanın, kullanılan tarihlendirme tekniklerine göre dağılımı. Radyokarbon, ağaç halkası sayımı, U-Th, ESR, ve CRN tarihlendirme teknikleri, diğer teknikler içerisinde değerlendirilmiştir. D: Derleme, OSL: Optik Uyarımlı Lüminesans ve Termolüminesans (TL). Solda verilen diyagramda ise lüminesans tarihlendirme tekniklerinin hendek tabanlı paleosismoloji çalışmalarında fay türlerine göre sınıflandırılması yer almaktadır.

### 1.1 Lüminesans Tarihlendirme Çalışmalarında Su İçeriği Problemi

"Web of Science" ve "Google Akademik" akademik arama motorlarında, "paleoseismology+palaeoseismology+luminescence dating" anahtar kelimeleri arama yapıp listelendiğinde, 88 adet lüminesans tarihlendirme içeren hendek tabanlı paleosismoloji çalışması bulunmaktadır (Şekil 1). Bu çalışmalar 1986-2022 yılları arasında, normal fay üzerinde 36 adet, doğrultu atımlı faylar üzerinde 25 ve ters faylar üzerinde ise 27 adet olarak listelenmiştir. Ülkemizde ise 2006-2021 yılları arasında gerçekleştirilen ve yayınlamış 10 adet hendek tabanlı paleosismoloji çalışmasında lüminesans tarihlendirme tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmalar, Kuzey Anadolu Fayı, Doğu Anadolu Fayı ve Batı Anadolu Graben kenar fayları üzerinde yoğunlaşmıştır (Çizelge 1). Yapılan

çalışmalarda Duran vd. (2021) ve Civico vd. (2021) çalışmaları dışında, incelenen örneğin su içeriğine ilişkin veriye değinilmemiştir.

**Çizelge 1.** Hendek tabanlı paleosismoloji çalışmalarında kullanılan lüminesans tarihlendirme tekniklerinin ve diğer parametrelerin Türkiye'deki diri faylar üzerindeki dağılımı. Kısaltmalar: KAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu, DAFZ: Doğu Anadolu Fay Zonu.

Fayın Adı	Türü	Yöntem	Su İçeriği	Kaynak
KAFZ-Gölcük S.	Normal Fay			Pavlidis vd. (2006)
Manyas FZ.				Kürçer vd. (2017)
Dinar F.				Kürçer vd. (2021)
Yatağan F.				Basmenji vd. (2021)
Manisa F.	Doğrultu Atımlı Fay	OSL+ <sup>14</sup> C	2,75-16,24	Duran vd. (2021)
Orhaneli F.				Özaksoy vd. (2018)
KAFZ-Akyazı S.				Dikbaş vd. (2018)
Yenice-Gönen F.				Kürçer vd. (2019)
DAFZ-Sürgü F.				Duman vd. (2020)
İzmit F.				Civico vd. (2021)

-: Su içeriği belirtilmemiştir.

Yıllık doz oranı, özellikle çevresel radyoaktivite miktarının (örneğin gömülü olduğu süre boyunca maruz kaldığı çevresel radyoaktivite miktarı ile ilgili olup) ne kadarının su içeriği tarafından barındırıldığı tarihlendirme çalışmaları açısından önemlidir. Bu nedenle bu radyoaktivite seviyesinin günümüzdeki su içeriğinden yola çıkılarak örneğin oluştuğu andaki paleoiklimsel koşullar altında tahmin edilmesi gerekmektedir (Aitken and Aldred 1972, Aitken 1998). Bu değer örneğin içerdiği porozite (gözeneklilik) değeri ile yakından ilişkilidir. Özellikle gömülme süreci boyunca örneğin maruz kaldığı ağırlık göz önünde bulundurulduğunda, taneler arası boşluk ve suyun serbestçe dolaşabileceği alan, o anki paleoiklimsel koşullara göre değişkenlik gösterecektir.

Literatürde bu durumun bilimsel olarak ortaya konularak hesaplamalara dahil edilmesi ve bu karşılaşılan hesap hatalarının giderilebilmesi "F" değeri olarak adlandırılan porozite değeri (Aitken and Aldred 1972, Huxtable *et al.* 1972, Aitken 1985, Aitken 1998), örnek içerisinde saptanan doygun su içeriği ile çarpılması yoluyla hesaplanmaktadır. 0 ile 1 arasında değişen bu değer, bazı çalışmalarda

"0,6±0,2" bazılarında ise "0,8±0,2" olarak alındığı görülmektedir (Huxtable *et al.* 1972, Aitken 1985, Personius and Mahan 2005, Atlıhan vd. 2012, Atlıhan vd. 2018, Şahiner vd. 2018, Softa vd. 2021, Guidorzi *et al.* 2021). "0" değeri çoğunlukla kurak ve çöl iklimlerine sahip çalışma alanlarında porozitenin olmadığı yaklaşımla kullanılırken, "1" değeri ise yağışlı ve su seviyesi oldukça fazla olan çalışma alanlarında porozitenin yüksek olduğu yaklaşımla kullanılmaktadır (Aitken 1985, Aitken 1998). Ayrıca, su etkisinin göz ardı edildiği çalışmalar da bulunmaktadır (Porat *et al.* 1997). Yukarıda verilen çalışmalarda farklı katsayı değerlerinin (0,6±0,2-0,8±0,2) kullanılıyor olması, yerbilimsel çalışmalarda aynı alanlarda yapılan çalışmalardan farklı sonuçlar elde edilmesine sebep olabilmektedir.

### **1.2 İklim/Paleoiklim Etkisi**

Soma-Kırkağaç arasında yer alan çalışma alanı, 170 m ile 1060 m arasında değişen yükseltiye sahiptir. Kocatepe yükseltisi ve yakın çevresinde akaçlama alanı içerisine düşen yıllık yağış miktarı Eroğlu ve Bozyiğit (2012)'e göre 800-900 mm arasında değişmektedir. Benzer şekilde Soma-Kırkağaç bölgesinde 16, 48 ve 90 yıllık periyotlarla ölçülen yıllık yağışın en az olduğu zaman dilimi Temmuz-Ağustos ayı olarak listelenmiştir (Eroğlu ve Bozyiğit 2012, Akbaş 2020).

Şu anki iklim koşullarından yola çıkarak, eski iklim özelliklerini yorumlamaya çalışmak tarihlendirme çalışmalarındaki hata payını artırabilir. Dolayısıyla, eski iklim özelliklerinin saptanabilmesi için çalışılan alanda ya da en yakın çevrede bulunan mağara çökellerinden alınan örneklerin oksijen izotop analizleri, o döneme ait koşullara ışık tutmaktadır (Göktürk vd. 2011, Yamaç vd. 2021). Benzer şekilde, toplanan örnek içerisinde saptanacak palinolojik topluluklar analiz edilecek örneğin olduğu zamandaki topoğrafik-iklimsel koşulları yansıtabilecek veri içerebilir (Kayseri-Özer 2017, Akkiraz vd. 2020).

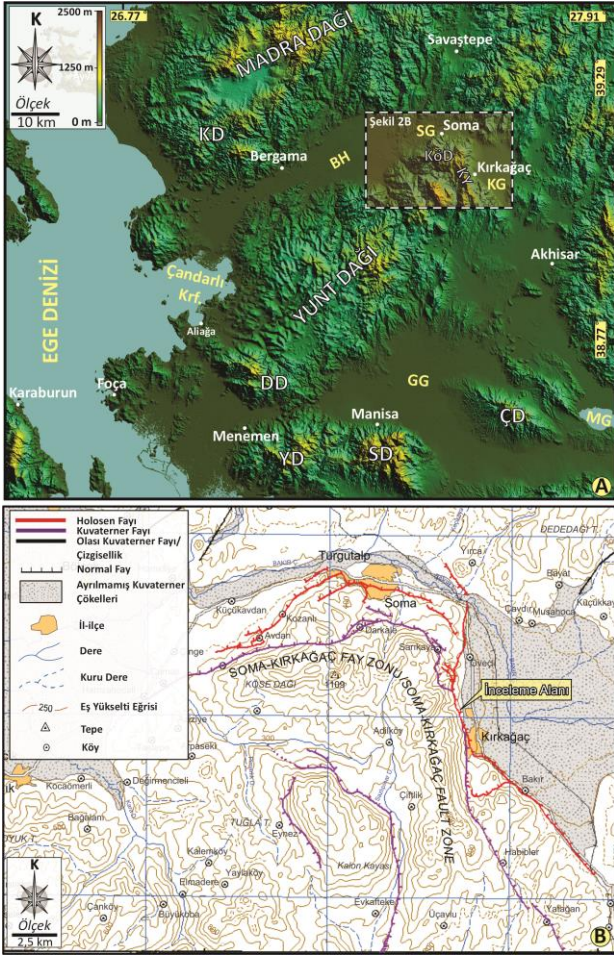
Manisa Soma'da gerçekleştirilen paleoiklimsel çalışmalar daha çok Miyosen dönemini kapsamaktadır (Akkiraz vd. 2020, Denk *et al.* 2022).

Holosen dönemi içerisinde, Göktürk vd. (2011) çalışmasında, Sofular mağarasından toplanan örneklerle ait paleoiklimsel kayıtlar, 8-10 bin yıl civarında aşırı yağışlı iklimin hüküm sürdüğünü göstermektedir. Benzer şekilde son buzul maksimum döneminin hüküm sürdüğü günümüzden ~19-23 by önceki zaman aralığında, şu anki sıcaklıktan daha soğuk bir mevsimin var olduğunu ifade eden çalışmalar bulunmaktadır (Barron *et al.* 2003, Robinson *et al.* 2006, Sarıkaya vd. 2014, Yılmaz 2021).

Sarıkaya vd. (2014) çalışmasındaki modellerine göre Türkiye'nin Akdeniz kıyı kısımlarının iç bölgelere göre, son buzul döneminin günümüzden daha yağışlı bir iklim altında olduğunu vurgulamaktadır. Ek olarak, Yılmaz (2021) çalışmasında, son buzul maksimum dönemindeki yağışların günümüze göre daha yoğun olduğunu modellemiştir. Bu sebeple tarihlendirme çalışmalarında yıllık yağış miktarının aydan aya, yıldan yıla bile değişiklik gösterdiği alanlarda, tek bir örnekten saptanacak su miktarı, tüm örnekler için su miktarını doğru olarak yansıtmayacağından, örneğin gömülme süresiyle ilişkili paleoiklimsel koşullarında göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

### **1.3 Araştırma Alanı**

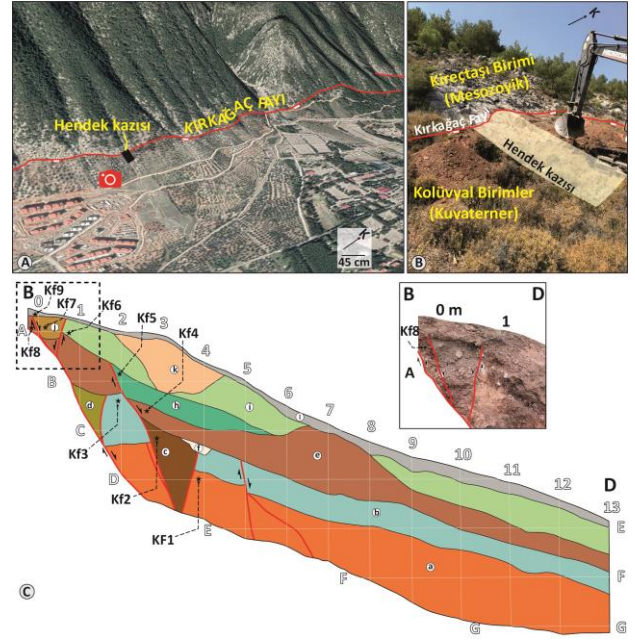
Bu çalışmada uygulama alanı olarak Kırkağaç Grabenini denetleyen Soma-Kırkağaç Fay Zonu'na ait yaklaşık K-G uzanımlı Kırkağaç Fay segmentinin, Öveçli-Kırkağaç köyleri arasındaki kalan kısmı seçilmiştir. Kocatepe yükseltisini doğudan sınırlayan Kırkağaç fayı, çalışma alanı içerisindeki uzunluğu 9 km'ye ulaşan eğim atımlı normal bir faydır (Emre vd. 2018, Yerli vd. 2021) (Şekil 2). Fayın yükselen bloğu Triyas yaşlı Kırkağaç formasyonu, Miyosen yaşlı Soma formasyonu ile temsil edilirken, düşen bloğunda ise Kuvaterner yaşlı kolüvyal çökeller, yamaç molozu ve alüvyon birimleri yer alır (Arpalıyigit 1996, Arpalıyigit ve İnci 2000, Arpalıyigit 2003, Yerli vd. 2021). Çalışmanın uygulandığı alanda açılan hendekler içerisinde kolüvyal çökellerden toplanan örnekler, çoğunlukla karbonat bileşenli çakıl, kum, kil ve silt boyunda tanelerden oluşmaktadır.



**Şekil 2.** Batı Anadolu’da yer alan çalışma alanının (A) DEM ve (B) Diri fay haritası (Emre vd. 2018) üzerinde görünümü. BH: Bakırçay Havzası, SG: Soma Grabeni, KG: Kırkağaç Grabeni, GG: Gediz Grabeni, KD: Kozak Dağı, YD: Yamanlar Dağı, SD: Spil Dağı, ÇD: Çaldağı, DD: Dumanlı Dağ, KY: Kocatepe Yükseltisi, KöD: Köse Dağı MG: Marmara Gölü.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada 2020 yılı Ağustos ayında Kırkağaç fayında paleosismolojik amaçlı açılan hendek içerisinde, hendek loğu McCalpin (2009) çalışması baz alınarak çizilmiş ve güney duvarda tanımlanan ilgili kolüvyal birimlerden 49 mm çapında ve 120 mm uzunluğundaki karotiyer tüplerle örnekler toplanmıştır (Şekil 3). Örneklerle OSL tarihlendirme analizi amacı ile toplandığından örneklerin ışığa maruz kalmaması için örnekleme işlemleri gece yapılmıştır. Yıllık dozun hesaplanması için örneklerin barındırdığı radyoaktivite miktarının tespit edilmesi amacıyla örneklerin alındığı yerlerin hemen çevresinden ayrıca örnekleme yapılmıştır.



**Şekil 3.** (A) KKB uzanımlı Kırkağaç Fayı’nın Google Earth üzerindeki görünümü. (B) Fayın tavan bloğunda faya dik konumlu gerçekleştirilen hendek kazısı çalışmaları. (C) Hendek kazısı sonrası güney duvarın loğu ve örnek lokasyonları.

Su miktarlarının ölçülmesi için toplanan örnekler Dokuz Eylül Üniversitesi Lüminesans Tarihlendirme Örnek hazırlama laboratuvarında açılmış ve olası ışığa maruz kama problemini ortadan kaldırmak için tamamen dolu olan örneklerin baş ve son kısımlarında yaklaşık 30 mm’lik kısımları analize dahil edilmemiştir. Geriye kalan 60 mm’lik kısım hassas olarak çıkarılarak, ağırlığı hassas terazide tartılmış ve plastik beher içerisinde 50°C etüv içerisinde konulmuştur. Örneklerin 6, 12, 24, 48 saat geçtikten sonra su oranları kaydedilerek, son ölçümdeki su içeriğinin sabit kalana kadar örneklerin su içeriklerinin zamana bağlı değişimi saptanmıştır. Ardından 700µm’den küçük, 700- 450µm, 450-250µm, 250- 150µm, 150- 75µm ve 75 µm’den büyük elek aralıklarında analiz yapılarak her bir örnek, tane boyuna göre ayırtlanmış ve bunlar % cinsinden sınıflandırılmıştır.

Bir örnek boyuna getirildikten sonra “coarse grain” olarak 250-150µm aralığındaki mineral örnekleri üzerinde Wintle (1997) ve Pressuer vd. (2008)’e göre rutin mineral hazırlama aşamalarından geçirilmiştir. Bu kapsamda örnekler sırasıyla, %10’luk derişimdeki HCl (30 dk.), ve %30’luk derişimdeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (tepkime bitene kadar) asitlerden geçirilmiştir. Her bir

kimyasal işlem sırasında saf su ve aseton ile yıkanan örneklerin kuvars minerallerinin diğer minerallerden ayrılabilmesi için ağır sıvı kullanılmıştır. Takip eden aşamada ise kalıntı feldspat minerallerinden arındırmak ve alfa radyosyonundan etkilenen kuvars tanelerinin dış yüzeylerini kazımak için %48'li derişimdeki Hidrojen Florür (HF- 40 dk.)'den geçirilmiştir. Elde edilen örneklerden KF8'a ait, eş değer doz ölçüm aşamaları Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

Yıllık doz oranı aşamalarında ise öncelikle farklı derinlikler boyunca toplanan toplam 9 adet örnek üzerinde su miktarı değişimi hem doğal hem de doygun su içeriği ölçülerek ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Doğal su değişiminde, toplanan örnekler eşdeğer doz hesaplanma aşamaları için örnek hazırlığında gerçekleştirilen 6, 12, 24, 48 saatlik su değişimleri baz alınmıştır. Benzer şekilde doygun su oranı tespitinde ise, şırınga içerisine ağırlığı bilinen miktarda (30 g-her tane boyu 5'er g) örnekle birlikte su eklenerek, örneklerin suya doygun hale gelmesi sağlanmıştır. Takip eden aşamada ise şırınga yardımıyla örneklerin içerindeki su tamamen deşarj edilmiş, ağırlıkları tartılmıştır.

Bununla birlikte, doğal ( $W_n$ ) ve doygun ( $W_s$ ) su içerikleri saptanan örnekler, aşağıdaki eşitlikler yardımıyla % cinsinden ifade edilmiştir.

$$W_n = [(B + S_{nw}) - (B + S_{nd}) - (B + S_{nd}) - (B)] * 100 \quad (1)$$

$$W_s = [(B + S_{sw}) - (B + S_{sd}) - (B + S_{sd}) - (B)] * 100 \quad (2)$$

Lüminesans tarihlendirme hesaplamalarında eş değer dozun ( $D_e$ ) yıllık doza ( $D$ ) oranı eşitlikleri kullanıldığından, bu parametrelerden KF 8'e ait eş değer doz oranı ve bir yılda soğurduğu çevresel radyoaktivite miktarları ( $U$ ,  $Th$ , ve  $K$  kaynaklı) kullanılarak, örneklerin içerdiği su oranlarına göre iki farklı yaş elde edilmiştir.

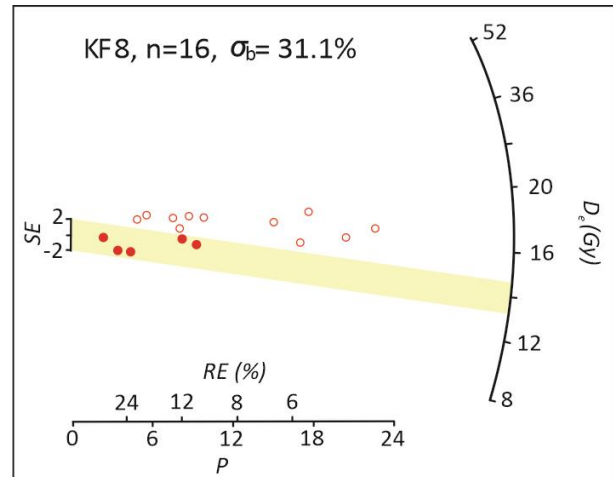
$$D = D\alpha + D\beta + D\gamma + D_{kozmetik} \quad (3)$$

$$Yaş = \frac{D_e(Gy)}{D(Gy/a)} \quad (4)$$

KF8 örneğinin yılda barındırdığı  $U$ ,  $Th$  ve  $K$  oranları Maden Tetkik Arama (MTA)'da belirlenmiştir. Yıllık doz hesaplamasındaki  $\alpha$  dozu etkisi Vandenberghe vd. (2008) çalışmasına göre  $0,01 \pm 0,002$  mGy/a kabul edilmiştir.

### 3. Bulgular

KF8 örneğine ait eş değer doz ölçüm sonucu  $14,3 \pm 1,9$  Gy olarak hesaplanmıştır (Şekil 4). Ölçüm tekniğinde kullanılan güvenli doz değer aralıklarında Şahiner vd. (2018) çalışması esas alınmıştır. Doz dağılımları tablosuna bakıldığında, "overdispersion" olarak belirtilen değer (%31,1); "CAM" adı verilen ortalama yaş modeli kullanımı için güvenilir sınırı aştığından (%10-%30; Galbraith and Roberts 2012), bu çalışmada "MAM" adı verilen en küçük yaş modeli baz alınmıştır. Yıllık doz için saptanan  $U$ ,  $Th$  ve  $K$  değerleri ise bölgesel olarak tahmin edilen değerlerle uyumludur. Değerler, doğal su içeriği ve doygun su içeriği altındaki sınır değerler baz alınarak, bunun yanında paleoiklimsel özelliklere göre tahmin edilen  $F$  değeri saptanarak elde edilmiştir. KF8 örneğine ait yaş doğal su içeriği dikkate alındığında  $17,47 \pm 2,71$  binyıl saptanmıştır. Doygun su parametrelerinin düzeltme katsayısına göre tek başına esas alındığında ise örneğin yaşı  $20,19 \pm 3,11$  binyıl olarak bulunmuştur. Buna göre su miktarındaki değişimlerin yaşı %16 oranında etkilediği gözlenmiştir (Çizelge 2).



Şekil 4. KF8 numaralı örneğe ait eşdeğer doz dağılımı.  $\sigma_b$ : "overdispersion" değeri.  $D_e$ : Eşdeğer doz değeri. SE: 2-sigma band değeri. P: Doğruluk değeri. RE: Görelî hata yüzdesi.

Su miktarı dağılımları ise, yüzeyden itibaren 12,5 cm ile 250 cm arasında değişen derinliklerde alınan KF (1-9) örneklerinin analiz öncesi ağırlıkları 222,15 g ile 320,47 g arasında değişim göstermektedir. Hazırlanan örnekler boş ağırlığı 80,14 g olan plastik beher içerisinde 50°C etüvde, doğal su içeriklerinin %90'dan fazlasını ilk 12 saat içerisinde kaybettiği ve 48. saat sonunda ise su değişimlerinde kayda değer bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Saptanan ağırlıklar 214,53 g ile 316,28 g arasında dağılım göstermektedir (Çizelge 3). Buradan yola çıkarak eşitlik 1 kullanıldığında doğal su içeriğinin %3,55 ile %0,19 arasında değiştiği görülmektedir. Bununla

birlikte elek boylarına göre ayrıştırılan örneklerde; kaba kumdan çakıl tane boyuna kadar %58,07 ile %75,33; kaba kumdan orta kum boyu aralığında %2,39 ile %7,91; orta kumdan ince kum boyu aralığında %3,88 ile %12,25; ince kumdan çok ince kum boyu aralığında %4,32 ile %15,16; ve çok ince kumdan kil boyu aralığında %2,44 ile %12,11 dağılım göstermektedir (Çizelge 4). Her bir tane boyundan alınan spesifik örneklerin şırınga içerisinde doygun su miktarının ölçülmesi sonucunda, eşitlik 2 yardımıyla her bir örneğin doygun su miktarları %13,6 ile %27,1 arasında değiştiği belirlenmiştir.

**Çizelge 2.** KF8 örneğine ait değişen su miktarları karşısında hesaplanan lüminesans tarihlendirme sonuçları.

	$U^{238}$	$Th^{232}$	$K^{40}$	W (%)		OD	De (Gy)	Yaş (binyıl)	
	ppm	ppm	%	$W_n$	$W_d$			$Y_{Wn}$	$Y_{Wd}$
KF8	2,0	0,2	0,13	3,55	23,93	31,1	14,3±1,9	17,47±2,71	20,19±3,11

W: Su içeriği.  $W_n$ : Doğal su içeriği.  $W_d$ : Doymuş su içeriği. OD: "Overdispersion" değeri. De: Eşdeğer doz.  $Y_{Wn}$ : Doğal su içeriğine göre hesaplanan yaş değeri.  $Y_{Wd}$ : Doymuş su içeriğine göre hesaplanan yaş değeri.

**Çizelge 3.** Kırkağaç Fayı'ndan toplanan örneklerin zamana bağlı doğal su değişimleri ve doygun su içerikleri.

No	Süre						W				D (cm)
	0	6sa	12sa	24sa	36sa	48sa	$W_s$	$W_d$	$W_n$		
KF1	327,64	325,41	322,73	322,4	322,31	322,3	62,47	14,57	2,21	250	
KF2	387,47	381,39	377,46	377,41	377,39	377,38	62,18	13,60	3,40	237,5	
KF3	400,61	398,53	397,61	396,97	396,43	396,42	65,04	23,13	1,33	150	
KF4	326,13	323,67	321,72	321,63	321,59	321,58	65,29	23,97	1,89	175	
KF5	377,19	375,16	373,59	371,76	371,28	371,26	63,16	16,87	2,04	112,5	
KF6	374,75	373,51	373,42	373,37	373,34	373,32	64,75	22,17	0,49	50	
KF7	321,73	321,5	321,36	321,31	321,29	321,28	64,72	22,07	0,19	50	
KF8*	302,29	299,73	296,49	294,94	294,69	294,67	65,28	23,93	3,55	37,5	
KF9	351,4	349,41	347,83	347,67	347,63	347,61	66,23	27,10	1,42	12,5	

$W_s$ : Beher ağırlığı+alınan spesifik örnek

ağırlığı+su.  $W_d$ : Doymuş su içeriği.  $W_n$ : Doğal su

içeriği. D: Derinlik. Su miktarındaki değişim hesaplamaları için yöntem bölümüne bakınız. Asteriks: Değerlendirme için kullanılan tip örnek.

**Çizelge 4.** Kırkağaç Fayı'ndan toplanan örneklerin lüminesans tarihlendirmede "coarse grain" için hesaplanan spesifik elek analizi sonuçları.

No	Elek Analizi Dağılımları					
	700µm< g/%	700-425µm g/%	425-250µm g/%	250-150µm g/%	150-75µm g/%	75 µm> g/%
KF1	175,4/73,03	11,6/4,9	10,17/4,23	11,21/4,67	21,13/8,80	10,52/4,38
KF2	222,37/75,34	7,46/2,53	7,13/2,42	10,48/3,55	24,24/8,21	23,49/7,96
KF3	202,12/63,94	12,46/3,94	9,38/2,97	17,75/5,62	36,07/11,41	38,31/12,12
KF4	158,74/66,08	15,43/6,42	14,18/5,90	15,27/6,36	20,21/8,41	16,39/6,83
KF5	168,43/58,07	22,97/7,92	16,41/5,66	21,12/7,28	43,97/15,16	17,13/5,91
KF6	214,77/74,68	12,37/4,3	10,17/3,54	18,83/6,55	24,41/8,49	7,03/2,44
KF7	209,17/86,81	5,78/2,40	4,89/2,03	4,46/1,85	10,43/4,33	6,21/2,58
KF8*	156,97/73,46	12,72/5,95	9,74/4,56	10,14/4,75	12,43/5,82	11,67/5,46
KF9	176,26/68,42	16,18/6,28	12,81/4,97	14,63/5,68	21,27/8,26	16,48/6,40

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Paleosismoloji çalışmalarında deprem sonrası oluşan çökel olarak değerlendirilen kolüvyal kama çökelleri ile deprem öncesi var olan eski toprak düzeylerinin hassas şekilde tarihlendirilmesi (sırasıyla lüminesans ve radyokarbon), söz konusu depremin tarihini ortaya koymak için elzemdir. Çoğunlukla eski toprak biriminin içinde gözlenen karbon seviyelerinin radyokarbon tekniği ile tarihlendirilmesi, hem deprem seviyelerinin iki farklı teknik kullanılarak deneştirilmesi hem de lüminesans tarihlemede kamaların gömülmeye ve derinliğe bağlı su değişimine daha hassas yaklaşılabilmesi açısından önemlidir. Tanaka vd. (2007) çalışmasında, elde edilmek istenilen en doğru tarih aralığının doymun ve doğal su içeriği hesaplanarak bulunan iki farklı tarihin arasında olduğunu vurgulamaktadır. Bununla ilişkili birçok araştırmacı (örn. Persenous and Mahan 2005, Shao *et al.* 2017) lüminesans tarihleme çalışmalarında doğal ya da doymun su içeriklerinin birine göre su oranını belirleyip, tarihlendirme çalışmalarını gerçekleştirirse de bazı araştırmacılar (örn. Spencer *et al.* 2015, Şahiner vd. 2018, Softa vd. 2021) doymun su oranlarını Aitken (1985) tarafından önerilen "F" değeri ile çarpılmasıyla çıkan sonucu göz önünde bulundurmaktadır. Literatürde hangisinin net olarak kullanılacağına dair bir fikir birliği olmasa da güncel çalışmalar örneklerin alındığı coğrafik, iklimsel koşulları ve toprak sınıflamaları göz önünde bulundurularak değerlendirme yapmaktadır (Rosenzweig and Porat 2015, Nelson and Ritteneour 2015). Ancak burada önemli olan, söz konusu tarihlerin, deprem tekrarlanma aralıkları, fayın ürettiği son yıkıcı deprem tarihi, son yıkıcı depremden sonra geçen süre, kayma hızı gibi önem arz eden faya ait geçmiş özelliklerin tanımlandığı parametrelerde ihmal edilebilir hataya yer olmadığına anlaşılmasıdır (Şekil 5).

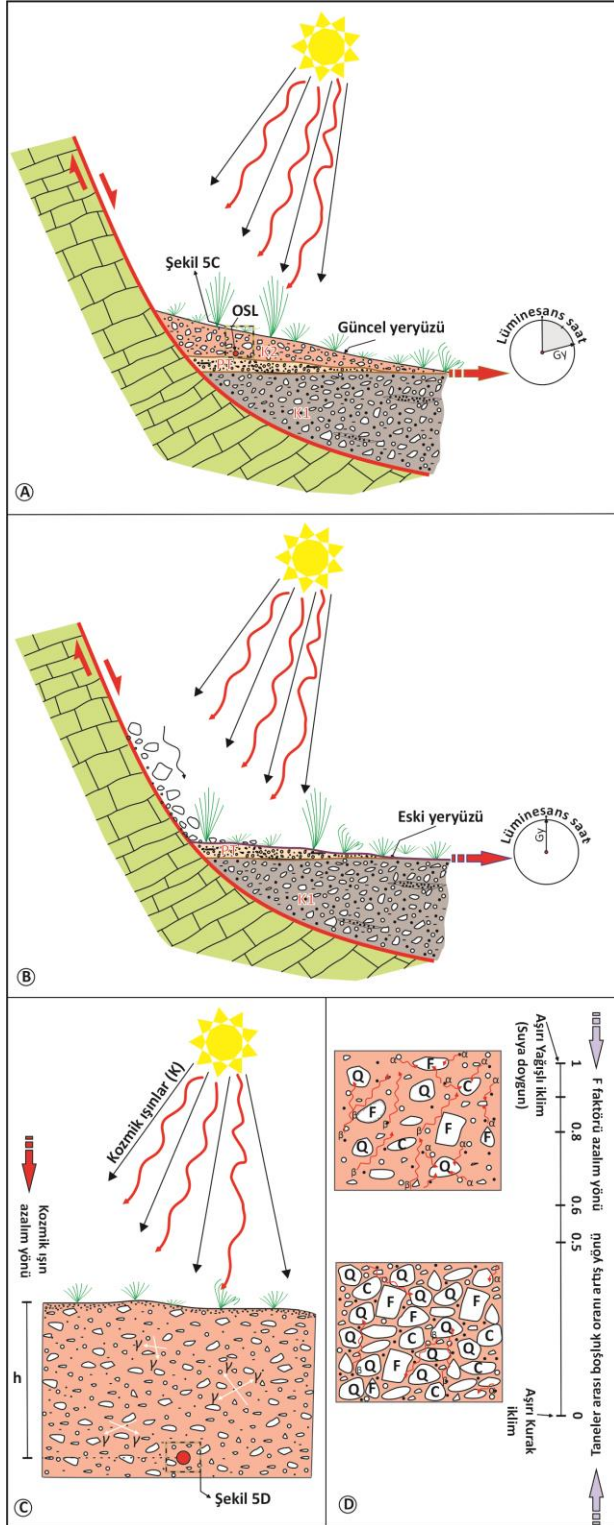
Lüminesans tarihlemede önemli olan değişkenlerden birisi eş değer dozudur (Aitken and Allred 1972, Aitken 1985, Huntley *et al.* 1993). Saptanacak yaşı doğrudan etkileyebilecek değişkenlerden birisi olan eş değer dozun bağımlı olduğu en önemli parametre, lüminesans sinyalin

ölçüleceği ve gömüldüğü andan itibaren doz aldığı miktarın belirleneceği mineral türü ve ilgili minerale ait kristal boy aralığıdır (Wallinga 2002, Duller 2004, Pressuer *et al.* 2008). Yapılan önceki çalışmalarda "coarse grain" ya da "fine grain" olarak ölçülmesi istenilen mineraller, 250-150µm, 75-150µm, 75-45µm, 4-11 µm tane boyu gibi aralıklarda, farklı doz sonuçlarıyla saptanabilmektedir (Olley *et al.* 1998, Colls *et al.* 2001). Bununla birlikte, yıllık doz oran hesaplamalarında soğrulan yıllık radyoaktivite miktarında da örneğin boylanma parametreleri, örneğin barındırdığı U, Th ve K oranlarını etkileyebilmektedir. Son çalışmalarda bu değişiklik fark edilerek kötü boylanma gösteren taraça, kolüvyal, alüvyal yelpaze gibi çökellerde iki farklı tane boyu üzerinde radyoaktivite ölçümleri yapılmaya başlanmış, böylece aranan tarih aralığının daha hassas saptanabilmesi sağlanmıştır (Softa vd. 2021).

Ülkemizde hendek tabanlı olarak gerçekleştirilen paleosismoloji çalışmalarında, deprem ilişkili seviyelerin tarihlendirilmesinde çoğunlukla organik malzemelerin örneklendiği çalışmalarda radyokarbon tekniği tercih edilmiştir. Bununla birlikte radyokarbon tekniğinin uygulanamayacağı alanlarda lüminesans tekniği 2006 yılından günümüze kadar yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yerbilimleri alanında oldukça yaygın kullanılan lüminesans çalışmalarının, paleosismoloji çalışmalarındaki kullanımı oldukça yenidir. Ölçüm tekniğinde konvansiyonel ve yenilikçi metodlar kullanılan lüminesans çalışmalarında, yerbilimsel çalışmalarda metodolojik yaklaşımlara ve ölçüm hassasiyetlerine detaylı olarak yer verilse de (Şahiner vd. 2018, Erturaç vd. 2019, Softa vd. 2021), paleosismoloji çalışmalarında bu durumun Duran vd. (2021) ve Civico vd. (2021) dışında oldukça kısır olduğu görülmektedir.

Lüminesans çalışmalarında yıllık dozu önemli oranda etkileyen su değişimlerinin kolüvyal çökellerdeki tarihlendirmeye etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, su miktarlarındaki değişimlerin örneğin alındığı yerdeki yıllık dozları, dolayısıyla elde edilen tarihleri kayda değer oranda etkilediği saptanmıştır. Bu kapsamda özellikle Akdeniz iklimi gibi kışların yağışlı

ve nemli, yazların sıcak ve kurak olduğu alanlarda toprakların sınıflaması oldukça önemlidir. ICOMMOTR (1991)'e göre, "Xeric" olarak adlandırılan ve yağışlı seviyelerin -600kpa ile -1000kpa arasında kurak seviyelerin ise -1kpa ile -100kpa arasında sınıflandırılan toprak türlerinde, örneğin ne zaman alındığı, hangi derinlikten alındığı, tane boylarının oranları oldukça önemli bir faktördür.



**Şekil 5.** Deprem sonrası gelişen kolüvyal kama oluşum modelinin lüminesans tarihlendirme çalışmalarındaki konsept değerlendirilmesi. A). Önceden meydana gelen deprem sonrası gelişen kama (K1), üzerinde gelişen eski toprak yüzeyi (PT), ve en son meydana gelen depremden sonra gelişen Kama (K2) seviyesi. B). PT çökeldikten sonra üzerine K2'nin gelmesi ile lüminesans saat çalışmaya başlamaktadır. En son meydana gelen deprem zamanını tespit edebilmek için K2'den alınan OSL örneği, lüminesans saatin çalıştığı süreyi yani örneğin en son gün ışığı gördüğü andan itibaren geçen süreyi ölçmektedir. C). Doğal radyoaktivitenin derinliğe (h) ve sediman tane boylarına göre etkisini gösteren şematik model (Aitken 1998'den değiştirilerek). İçi dolu kırmızı daire örnek lokasyonunu temsil etmektedir. D). Tane boyu, tane kökeni ve taneler arası boşluklarda soğrulan alfa, beta, gama ve kozmik radyasyonun dağılımı (Aitken 1998'den değiştirilerek). Porozite, doymun su içeriği ve paleoklimsel değerlendirme kapsamında için şematik konsept diyagram. Q: Kuvars, F: Feldspat, C: Kalsit.

Özellikle KF8 numaralı örneğe bakıldığında, arazi şartlarında doğal su içeriği ve doymun su içeriğinin literatürde verilen katsayının doymun su içeriği birlikte saptanan yaş değeri arasında  $2,72 \pm 0,4$  (bin yıl) by fark bulunmaktadır. Literatürde, porozite olarak bilinen ve minerallerin birbirleri arasındaki boşluk oranının gömülme boyunca ne kadarının su ile dolu olduğunun bir göstergesi olarak F değeri adıyla anılan bu değer, 0 ile 1 arasında değişkenlik göstermektedir (Aitken 1985). Literatürde söz konusu düzeltme faktörü çoğunlukla  $0,8 \pm 0,2$  olarak bilirse de Aitken ve Alldred (1972) çalışmalarında porozitenin yani F faktörünün hesaplanmasında aşağıdaki eşitliğin kullanılabileceğini ifade etmektedirler.

$$F =$$

$$\frac{\text{Gömülme boyunca tahmin edilen su içeriği / Doymun su içeriği}}{\text{Doygun su içeriği}} \quad (5)$$

Buradan yola çıkarak söz konusu değer bir sabit katsayı olarak değil de örneğin doymun su içeriğine bağlı olarak değişim gösterebileceği ifade edilmektedir. F faktörünün örneğin alındığı yerdeki

nem, su, iklim ve toprak çeşidine de bağlı olduğu için ve söz konusu değerlerin örneğin çökeldiği andaki değerlerine bir yaklaşımda bulunabilmesi için hem derinliğe bağlı hem de paleoiklimsel verilerin birlikte değerlendirilmesi zaruridir. Eğer örneğin alındığı alanın iklim özellikleri şu anki iklim özelliklerinden daha kuru-sıcak bir iklim olarak ifade edilirse, söz konusu faktörün hesaplanmasına gereksinim duyulmamaktadır (Aitken 1985). Tam tersi durumda, yani daha yağışlı bir iklimde, F faktörünün derinliğe ve boşluk oranına bağlı değerlendirilmesi yapılarak radyoaktivitenin ne kadarının su tarafından soğurulduğunun da anlaşılması açısından oldukça önemli olacaktır. Bu durum ise tamamen hesaplanan tarihleri doğrudan etkilemektedir.

Sarikaya vd. (2014) çalışmasına göre, günümüzden ~19-23 binyıl arası dönemde Türkiye'nin güney Akdeniz kıyı kesimleri ve yakın çevresinin günümüze göre daha yağışlı dönemler olduğu düşünüldüğünde, maksimum su tutma kesrinin 1' e yakın bir değer alması oldukça olasıdır. Bu durumda literatürde verilen,  $0,6 \pm 0,2$  ve  $0,8 \pm 0,2$  değerlerinden çok o bölgenin paleoiklimsel değerlendirmeleri sonucunda, bir katsayı ile çarpılması beklenen sonucu daha iyi yansıtabilecektir. Dolayısıyla bu çalışma için alt sınır F değeri  $0,95 \pm 0,05$  (Aitken and Alldred 1972) alınarak yapılan hesaplama doğru bir sonuca daha yakın olacaktır. Ancak bölgedeki paleoiklimsel çalışmaların daha detaylı olması durumunda daha hassas sonuçlara ulaşılabilir. Benzer şekilde kolüvyal kamalardaki eski su içeriğine en etkili yaklaşımlardan biri de paleoiklimsel çalışmalar değerlendirilebilir.

Kolüvyal düzeylerde detaylı palinolojik çalışmalar sonucunda saptanacak polen ve spor verileri de iklim kayıtlarına dair veri sunabileceği gibi, özellikle karbonatlı kayaların yaygın olduğu çalışma alanına yakın bölgelerde mağara içi çökellerde ve incelenen kolüvyal içindeki karbonatlı düzeylerde oksijen izotoplarına bağlı veriler, ilgili deprem zamanına ait olabilecek eski iklim kayıtlarına dair kesin veri sunabilir. Ancak bu tür verilerin doğrulanması için bölgede yapılacak detaylı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, özellikle doğal afetlerin risk azaltma planı çerçevesinde ve diri fayların kat

ettiği yerleşim alanlarında yapılan paleosismoloji çalışmaları, diri fayın deprem üretme aralığına ve kayma hızına bağlı olarak ilgili bölgenin yerleşime kapatılıp kapatılmayacağı kararına doğrudan etki yapacağından, tarihlendirme çalışmalarındaki hata paylarının dikkatli olarak değerlendirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

#### **Teşekkür**

Yazarlar makalenin paleosismoloji çalışmalarının değerlendirilmesine katkı sağlayarak çalışmanın bilimsel değerini artıran Dr. Hasan Sözbilir'e, ayrıca lüminesans tarihlendirme aşamalarında eşdeğer doz ölçümleri için Dr. Eren Şahiner'e ve yıllık doz değerlendirme bölümlerine katkılarından dolayı için Dr. Mehmet Yüksel'e, aynı zamanda arazi çalışmalarındaki yardımları için Büşra Yerli ve Ali Duman'a teşekkür ederler.

#### **5. Kaynaklar**

- Aitken, M.J., and Alldred, J.C., 1972. The assessment of error limits in thermoluminescent dating. *Archaeometry*, **14(2)**, 257-267.
- Aitken, M.J., 1985. Thermoluminescence Dating. 1st Edt. Academic Press, London, 351.
- Aitken, M.J., 1998. Introduction to optical dating: the dating of Quaternary sediments by the use of photon-stimulated luminescence. 1st Edt. Oxford University Press. Newyork, 267.
- Akçar, N., Tikhomirov, D., Özkaymak, Ç., Ivy-Ochs, S., Alfimov, V., Sözbilir, H., Uzel, B., and Schlüchter, Ch., 2012. 36Cl exposure dating of paleoearthquakes in the Eastern Mediterranean: first results from western Anatolian Extensional Province, Turkey. *GSA Bulletin*, **124**, 1724-1735.
- Atlıhan, M.A., Şahiner, E., and Alanyalı, F.S., 2012. Dose estimation and dating of pottery from Turkey. *Radiation Physics and Chemistry*, **81(6)**, 594-598.
- Atlıhan, M.A., Koralay, T., and Sahiner, E., 2018. Luminescence dating and mineralogical investigations of bricks from Erikli Basilica in Stratonikeia ancient city (SW-Turkey). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, **18(1)**, 77-91.
- Akbaş, F., 2020. Gördes İlçesi'nin (Manisa) İklim Özellikleri. *Sosyal, Beşeri ve İdari Bilimler Dergisi*, **3(1)**, 46-73.
- Akkiraz, M.S., Utescher, T., Bruch, A.A., Wilde, V., Durak, S.D., and Mosbrugger, V., 2020. Early Miocene palaeoflora and palaeoecology of the Soma Basin,



- Western Turkey. *Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments*, **100(4)**, 921-938.
- Arpalıyığıt, İ., 1996. Quaternary geology of the soma district, western Turkey (Master Thesis), Dokuz Eylül University The Graduate School of Natural and Applied Science, 56.
- Arpalıyığıt, İ., 2004. Pliocene-quaternary geology of the Soma graben, Western Turkey (PhD Thesis), Dokuz Eylül University The Graduate School of Natural and Applied Science, 98.
- Arpalıyığıt, İ., ve İnci, U., 2000. Kırkağaç diri fay zonu. *Batı Anadolu'nun Depremelliği Sempozyumu, BADSEM-2000 Bildiriler Kitabı*, 184-189.
- Barron, E., van Andel, T.H., and Pollard, D., 2003. Glacial environments II: Reconstructing the climate of Europe in the last glaciation. *Neanderthals and modern humans in the European landscape during the last glaciation*, 57-78.
- Basmenji, M., Akyuz, H.S., Kirkan, E., Aksoy, M. E., Ucar, G., and Yakupoglu, N., 2021. Earthquake history of the Yatagan Fault (Mugla, SW Turkey): implications for regional seismic hazard assessment and paleoseismology in extensional provinces. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **30(2)**, 161-181.
- Civico, R., Smedile, A., Pantosti, D., Cinti, F.R., De Martini, P.M., Pucci, S., ... and Şentürk, S., 2021. New trenching results along the İznik segment of the central strand of the North Anatolian Fault (Turkey): an integration with preexisting data. *Mediterranean Geoscience Reviews*, **3(1)**, 115-128.
- Colls, A.E., Stokes, S., Blum, M. D., and Straffin, E., 2001. Age limits on the Late Quaternary evolution of the upper Loire River. *Quaternary Science Reviews*, **20(5-9)**, 743-750.
- Damon, P., 1987. Radiocarbon dating techniques: TAMS versus Quantulus. In Directions in Paleoseismology (Ed: Crone, A.J; Omdahl, E.M.), *United States Department Of The Interior Geological Survey Proceedings Of Conference XXXIX*, 23-29.
- Denk, T., Güner, H.T., and Bouchal, J.M., 2022. Catalogue of revised and new plant macrofossils from the Aquitanian-Burdigalian of Soma (W Turkey)–Biogeographic and palaeoclimatic implications. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **296**, 104550.
- Dikbaş, A., Akyüz, H.S., Meghraoui, M., Ferry, M., Altunel, E., Zabcı, C., ... and Yağcıner, C.Ç., 2018. Paleoseismic history and slip rate along the Sapanca-Akyazi segment of the 1999 İzmit earthquake rupture (Mw=7.4) of the North Anatolian Fault (Turkey). *Tectonophysics*, **738**, 92-111.
- Duller, G.A., 2004. Luminescence dating of Quaternary sediments: recent advances. *Journal of Quaternary Science*, **19(2)**, 183-192.
- Duman, T.Y., Elmacı, H., Özalp, S., Kürçer, A., Kara, M., Özdemir, E., ... and Uygun Gündoğan, Ç., 2020. Paleoseismology of the western Sürgü–Misis fault system: East Anatolian Fault, Turkey. *Mediterranean Geoscience Reviews*, **2(3)**, 411-437.
- Duran, I., Sözbilir, H., Eski, S., Softa, M., Uytun, H., Yüksel, M., and Topaksu, M., 2021. Paleoseismic history of the Manisa fault zone, Western Anatolia. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **30(SI-1)**, 806-832.
- 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.
- Eroğlu, İ., ve Bozyığıt, R., 2012. Yunt Dağıve Çevresinin İklim Özellikleri. *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, **27**, 129-151.
- Erturaç, M.K., Şahiner, E., Zabcı, C., Okur, H., Polymeris, G.S., Meriç, N., and İkiel, C., 2019. Fluvial response to rising levels of the Black Sea and to climate changes during the Holocene: Luminescence geochronology of the Sakarya terraces. *The Holocene*, **29(6)**, 941-952.
- Forman, S., 1987. The Application Of Thermoluminescence (TL) Dating To Normal Faulted Terrain. In Directions in Paleoseismology (Ed: Crone, A.J; Omdahl, E.M.), *United States Department Of The Interior Geological Survey Proceedings Of Conference XXXIX*, 42-49.
- Forti, P., and Postpischl, D., 1984. Seismotectonic and paleoseismic analyses using karst sediments. *Marine geology*, **55(1-2)**, 145-161.
- Galbraith, R.F., and Roberts, R.G., 2012. Statistical aspects of equivalent dose and error calculation and display in OSL dating: an overview and some recommendations. *Quaternary Geochronology*, **11**, 1-27.
- Gilli, E., 1999. Evidence of palaeoseismicity in a flowstone of the Observatoire cave (Monaco). *Geodinamica Acta*, **12(3-4)**, 159-168.
- Göktürk, O.M., Fleitmann, D., Badertscher, S., Cheng, H., Edwards, R. L., Leuenberger, M., ... and Kramers, J., 2011. Climate on the southern Black Sea coast during the Holocene: implications from the Sofular Cave record. *Quaternary Science Reviews*, **30(19-20)**, 2433-2445.

- Guidorzi, L., Fantino, F., Durisi, E., Ferrero, M., Re, A., Vigorelli, L., ... and Lo Giudice, A., 2021. Age determination and authentication of ceramics: advancements in the thermoluminescence dating laboratory in Torino (Italy). *Acta Imeko*, **10(1)**, 32-39.
- Hubert-Ferrari, A., Avşar, U., El Ouahabi, M., Lepoint, G., Martinez, P., and Fagel, N., 2012. Paleoseismic record obtained by coring a sag-pond along the North Anatolian Fault (Turkey). *Annals of Geophysics*, **55(5)**, 929-953.
- Huxtable, J., Aitken, M.J., and Weber, J.C., 1972. Thermoluminescent dating of baked clay balls of the Poverty Point Culture. *Archaeometry*, **14(2)**, 269-275.
- Huntley, D.J., Hutton, J.T., and Prescott, J.R., 1993. Optical dating using inclusions within quartz grains. *Geology*, **21(12)**, 1087-1090.
- ICOMMOTR, 1991. International Committee on Soil Moisture and Temperature Regimes. Circular letter no. 2.
- Jacoby, G., 1987. Potential and limits for dating prehistoric earthquakes using tree-ring analysis. In Directions in Paleoseismology (Ed: Crone, A.J; Omdahl, E.M.), *United States Department Of The Interior Geological Survey Proceedings Of Conference XXXIX*, 18-22.
- Kayseri-Özer, M.S., 2017. Cenozoic vegetation and climate change in Anatolia-A study based on the IPR-vegetation analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **467**, 37-68.
- Kürçer, A., Özaksoy, V., Özalp, S., Gülüdoğan, Ç. U., Özdemir, E., and Duman, T.Y., 2017. The Manyas fault zone (southern Marmara region, NW Turkey): active tectonics and paleoseismology. *Geodinamica Acta*, **29(1)**, 42-61.
- Kürçer, A., Özalp, S., Özdemir, E., Gülüdoğan, Ç.U., and Duman, T.Y., 2019. Active tectonic and paleoseismologic characteristics of the Yenice-Gönen fault, NW Turkey, in light of the 18 March 1953 Yenice-Gönen Earthquake (Ms= 7.2). *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, **159(159)**, 29-62.
- Kürçer, A., Özdemir, E., Olgun, Ş., Özalp, S., Çan, T., and Elmacı, H., 2021. Active tectonic and paleoseismological characteristics of the Dinar Fault, SW Anatolia, Turkey. *Mediterranean Geoscience Reviews*, **3(2)**, 219-251.
- McCalpin, J. P., 2009. Paleoseismology in extensional tectonic environments. *International Geophysics*, **95**, 171-269.
- Muhs, D., 1987. Applications Of Aminostratigraphy, Strontium-Isotope Stratigraphy, And Uranium-Trend Dating To Paleoseismology And Neotectonics. In Directions in Paleoseismology (Ed: Crone, A.J; Omdahl, E.M.), *United States Department Of The Interior Geological Survey Proceedings Of Conference XXXIX*, 76-83.
- Nelson, M.S., and Rittenour, T.M., 2015. Using grain-size characteristics to model soil water content: application to dose-rate calculation for luminescence dating. *Radiation Measurements*, **81**, 142-149.
- Okumura, K., Yoshioka, T., Kuşçu, İ., Nakamura, T., and Suzuki, Y., 1993. Recent surface faulting on the North Anatolian Fault East of Erzincan Basin, Turkey – a trenching survey. *EOS*, **74(43)**, supplement p.545.
- Olley, J., Caitcheon, G., and Murray, A., 1998. The distribution of apparent dose as determined by optically stimulated luminescence in small aliquots of fluvial quartz: implications for dating young sediments. *Quaternary Science Reviews*, **17(11)**, 1033-1040.
- Özaksoy, V., Elmacı, H., Özalp, S., Meryem, K. and Duman, T.Y., 2018. Holocene activity of the Orhaneli Fault based on palaeoseismological data, Bursa, NW Anatolia. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, **156(156)**, 1-16.
- Özkaymak, Ç., Sözbilir, H., Uzel, B., and Akyüz, H. S., 2011. Geological and palaeoseismological evidence for late Pleistocene– Holocene activity on the Manisa Fault Zone, western Anatolia. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **20(4)**, 449-474.
- Page, R., 1970. Dating episodes of faulting from tree rings: effects of the 1958 rupture of the Fairweather fault on tree growth. *Geological Society of America Bulletin*, **81(10)**, 3085-3094.
- Pantosti, D., and Yeats, R. S., 1993. Paleoseismology of great earthquakes of the late Holocene. *Annals of Geophysics*, **36(3-4)**, 237-257.
- Pavlidis, S.B., Chatzipetros, A., Tutkun, Z.S., Özaksoy, V., and Doğan, B., 2006. Evidence for late Holocene activity along the seismogenic fault of the 1999 Izmit earthquake, NW Turkey. *Geological Society of London Special Publications*, **260(1)**, 635-647.
- Personius, S.F., and Mahan, S.A., 2005. Unusually low rates of slip on the Santa Rosa Range fault zone, northern Nevada. *Bulletin of the Seismological Society of America*, **95(1)**, 319-333.

- Porat, N., Amit, R., Zilberman, E., and Enzel, Y., 1997. Luminescence dating of fault-related alluvial fan sediments in the southern Arava Valley, Israel. *Quaternary Science Reviews*, **16(3-5)**, 397-402.
- Preusser, F., Degering, D., Fuchs, M., Hilgers, A., Kadereit, A., ... and Spencer, J.Q.G., 2008. Luminescence dating: basics, methods and applications. *E&G Quaternary Science Journal*, **57 (1/2)**, 95-149.
- Rendell, H.M., 1985. The precision of water content estimates in the thermoluminescence dating of loess from northern Pakistan. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **10(4-6)**, 763-768.
- Robinson, S.A., Black, S., Sellwood, B.W., and Valdes, P.J., 2006. A review of palaeoclimates and palaeoenvironments in the Levant and Eastern Mediterranean from 25,000 to 5000 years BP: setting the environmental background for the evolution of human civilisation. *Quaternary Science Reviews*, **25(13-14)**, 1517-1541.
- Rosenzweig, R., and Porat, N., 2015. Evaluation of soil-moisture content for OSL dating using an infiltration model. *Ancient TL*, **33(2)**, 10-14.
- Sarıkaya, M.A., Çiner, A., Haybat, H., and Zreda, M., 2014. An early advance of glaciers on Mount Akdağ, SW Turkey, before the global Last Glacial Maximum; insights from cosmogenic nuclides and glacier modeling. *Quaternary Science Reviews*, **88**, 96-109.
- Schwartz, D.P., 1987. Earthquakes of the Holocene. *Reviews of Geophysics*, **25(6)**, 1197-1202.
- Shao, Y., Yuan, D., Oskin, M. E., Wang, P., Liu-Zeng, J., Li, C., and Wu, Z., 2017. Historical (Yuan Dynasty) Earthquake on the North Danghe Nanshan Thrust, Western Qilian Shan, China. *Bulletin of the Seismological Society of America*, **107(3)**, 1175-1184.
- Sheppard, P. R., and Jacoby, G. C., 1989. Application of tree-ring analysis to paleoseismology: two case studies. *Geology*, **17(3)**, 226-229.
- Softa, M., Spencer, J.Q., Sözbilir, H., Huot, S., and Emre, T., 2021. Luminescence dating of Quaternary marine terraces from the coastal part of Eastern Black Sea and their tectonic implications for the Eastern Pontides, Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **30(3)**, 359-378.
- Sözbilir, H., Sümer, Ö., Özkaymak, Ç., Uzel, B., Güler, T., and Eski, S., 2016. Kinematic analysis and palaeoseismology of the Edremit Fault Zone: evidence for past earthquakes in the southern branch of the North Anatolian Fault Zone, Biga Peninsula, NW Turkey. *Geodinamica Acta*, **28(4)**, 273-294.
- Spencer, J. Q., Oviatt, C. G., Pathak, M., and Fan, Y., 2015. Testing and refining the timing of hydrologic evolution during the latest Pleistocene regressive phase of Lake Bonneville. *Quaternary international*, **362**, 139-145.
- Szczygieł, J., Gradziński, M., Bella, P., Hercman, H., Littva, J., Mendecki, M. J., ... and Wróblewski, W., 2021. Quaternary faulting in the Western Carpathians: Insights into paleoseismology from cave deformations and damaged speleothems (Demänová Cave System, Low Tatra Mts). *Tectonophysics*, **820**, 229111.
- Şahiner, E., Erturaç, M.K., Polymeris, G.S., and Meriç, N., 2018. Methodological studies on integration time interval's selection for the luminescence ages using quartz and feldspar minerals; sediments collected from Sakarya, Turkey. *Radiation Measurements*, **120**, 163-169.
- Tanaka, K., Hataya, R., Spooner, N.A., Questiaux, D.G., Saito, Y., and Hashimoto, T., 1997. Dating of marine terrace sediments by ESR, TL and OSL methods and their applicabilities. *Quaternary Science Reviews*, **16(3-5)**, 257-264.
- Vandenbergh, D., De Corte, F., Buylaert, J.P., and Kučera, J., 2008. On the internal radioactivity in quartz. *Radiation Measurements*, **43(2-6)**, 771-775.
- Vanneste, K., and Verbeeck, K., 2001. Paleoseismological analysis of the Rurand fault near Julich, Roer Valley graben, Germany: Coseismic or aseismic faulting history?. *Geologie en Mijnbouw*, **80(3/4)**, 155-170.
- Wallinga, J., 2002. Optically stimulated luminescence dating of fluvial deposits: a review. *Boreas*, **31(4)**, 303-322.
- Wintle, A.G., 1997. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. *Radiation measurements*, **27(5-6)**, 769-817.
- Yamaç, A., Gilli, E., Tok, E., and Törk, K., 2021. Caves and Karst of Turkey. History, Archaeology and Caves. 1st Edt. James W. LaMoreaux (Editor), Springer Nature, 108.
- Yerli, B., Sözbilir, H., Softa, M., 2021. Kırkağaç Fayı'nın Paleosismolojisi ve Morfometrik Özelliklerine Dair Ön Bulgular. 24. *Aktif Tektonik Araştırma Grubu Çalıştayı*, s.25.
- Yılmaz, E., 2021. Yüksek Çözünürlüklü CCSM4 Model Verilerine Göre Son Buzul Maksimumunda (SBM) Türkiye'nin Holdridge Ekolojik Bölgeleri ve Günümüz İklim Şartlarıyla Karşılaştırılması. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, **19(2)**, 331-367.

Zimmerman, D.W., 1971. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. *Archaeometry*, **13(1)**, 29-52.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 025901 (431-435)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 025901 (431-435)

DOI: 10.35414/akufemubid.1036049

Araştırma Makalesi / Research Article

## Pleksiglas Takozların Farklı Frekans ve Çaptaki Ultrasonik Probların Muayene Hassasiyetine Etkisi

Emre GÖRGÜN<sup>1</sup><sup>1</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas Teknik Bilimler MYO, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Sivas.e-posta: emregorgun@cumhuriyet.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1971-456X>

Geliş Tarihi: 13.12.2021

Kabul Tarihi: 05.04.2022

### Öz

Bu çalışmanın amacı standartlarda dövme malzemelerin ultrasonik muayenesi için izin verilen farklı frekanstaki ve çaptaki problemlerin tren tekerlekleri üzerinde uygulanabilirliğini araştırarak hassasiyetlerinin karşılaştırmasının yapılmasıdır. Demiryollarında hareketli araçlar içerisinde kritik bir öneme sahip olan tren tekerleği ve akslarının tahribatsız muayenesi günümüzde büyük önem kazanmıştır. Tahribatsız muayene yöntemlerinin de gelişmesi ile birlikte uygulanabilirlik çok daha kolay bir hal almıştır. Demiryollarında işletme güvenliği açısından oluşabilecek süreksizliklerin önceden tespit edilmesi bu bakımdan çok daha kolaylaşmış ve olası hataların tahmini daha mümkün hale gelmiştir. Yüzeysel kusurların bulunması için genellikle manyetik parçacık muayene yöntemi tercih edilirken hacimsel kusurların bulunmasında ise ultrasonik muayene yöntemi ön plana çıkmıştır. Ultrasonik yöntemle muayene de ülkelerin standartları, malzemenin yapısı, imalat yöntemi, muayene tekniği gibi bazı temel parametreler referans olarak kabul edilmektedir. Demiryolları içinde bu durum geçerli olmakla birlikte bu çalışmada; ultrasonik muayenede genel olarak kullanılan prob frekansı ve prob çaplarındaki değişimin demiryolu tekerlekleri özelinde ölçüm hassasiyetine etkisi araştırıldı. Çalışmada 1MHz, 2MHz frekanslar ve 6mm ile 10mm çap değerlerinin çapraz kombinasyonları şeklinde deneyler gerçekleştirildi. Çalışma sonucunda problemlerin ürettiği ultrasonik ses saçılımı ile frekans değeri arasında ters orantı bulunduğu tespit edilmiş olup daha yüksek frekanstaki problemlerin daha az saçılım değerleri ile yüksek performans gösterdiği belirlendi.

### Anahtar kelimeler

Tahribatsız muayene;  
Demiryolu Tekerleği;  
Demiryolları; Prob

## Comparison of Measurement Accuracy of Ultrasonic Probes at Frequencies and Diameters in Railway Wheel Inspection

### Abstract

In this study, ultrasonic inspection of forged train wheels was investigated. The effect of probes with different frequencies and diameters on the measurement accuracy was investigated in ultrasonic examination. Non-destructive testing of train wheels and axles is very important. Non-destructive testing methods are easy to apply. It has become much easier to detect cracks that may occur in advance and the prediction of possible errors has become more possible. While magnetic particle inspection method is generally preferred to find surface defects, ultrasonic inspection method has come to the fore in finding volumetric defects. In the ultrasonic inspection, some basic parameters such as the standards of the countries, the structure of the material, the manufacturing method, the inspection technique are accepted as reference. In this study; The effect of the change in probe frequency and probe diameter used in ultrasonic examination on the measurement sensibility of railway wheels was investigated. In the study, experiments were carried out in the form of cross combinations of 1MHz, 2MHz frequencies and 6mm and 10mm diameter values. As a result of the study, it was determined that there was an inverse relationship between the propagation and the frequency value of the ultrasonic, and it was determined that the probes with higher frequencies showed higher performance with less propagation values.

### Keywords

Non-Destructive Test;  
Rail; Wheel Defects;  
Railways

## 1. Giriş

Tahribatsız muayene genel olarak incelemesi yapılacak olan malzemeye zarar vermeden malzeme içerisinde veya malzeme yüzeyinde bulunan süreksizliklerin tespit edilmesi ilkesine dayanmaktadır. Malzeme muayenesinde kullanılan yöntem malzemedeki süreksizliğin bulunduğu bölgeye göre değişiklik göstermekte, aynı zamanda malzemenin cinsi ve malzeme ortamı gibi birçok parametre malzeme muayene yöntemini etkilemektedir (Deepak *et al.* 2021). Ancak genel olarak tahribatsız malzeme muayene yöntemlerini yüzey muayenesi ve hacimsel muayene olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür (Türker 2003). Malzeme yüzeyine açık olan veya malzeme yüzeyinden 2 mm kadar derinliklerde bulunan süreksizliklerin tespit edilmesinde kullanılan tahribatsız muayene yöntemleri ne genel olarak yüzey muayenesi denilmektedir (Dunlap Jr 2004). Malzemenin içerisinde yüzeyin altında bulunan süreksizliklerin bulunmasında kullanılan tahribatsız muayene yönetimi ise hacimsel muayene yöntemleri olarak adlandırılmaktadır. Genel olarak ultrasonik muayene ve radyografik muayene hacimsel muayene türlerinden en yaygın olanlarıdır. Radyografik muayenenin uygulanmasındaki prosedürler ultrasonik muayene yöntemini sahada daha pratik uygulanabilir hale getirmiştir. Bu nedenle hacimsel muayene yöntemlerinde ultrasonik ve radyografik muayenenin her ikisinin de mümkün olduğu durumlarda birçok işletme ultrasonik muayene yöntemini tercih etmektedir (Türker vd. 2003).

Ultrasonik muayene yönteminde genel prensip; insan kulağının duyamayacağı frekanstaki ses dalgalarının malzeme yüzeyine gönderilmesi ve malzemenin sınır yüzeyinden tekrar yansıyan ses dalgalarını elektrik sinyaline dönüştürülerek okunmasıdır (Raj *et al.* 2002).

Ultrasonik muayene yönteminde verileri işleyip okunması sağlanan dijital beyin bir de piezoelektrik prensiple ses dalgalarını gönderen ve malzeme yüzeyinden yansıyan ses dalgalarını elektrik sinyallerine çeviren problemler bulunmaktadır (Çelik 2013).

Ultrasonik muayene sanayinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmakla beraber et kalınlığı 8 mm daha düşük olan malzemeler için çok tercih edilmemektedir.

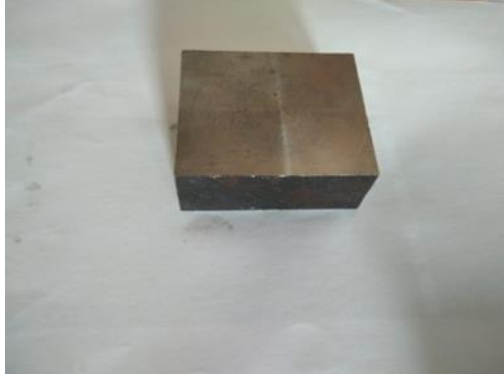
Tahribatsız muayene yöntemlerinin en önemlilerinden birisi olan ultrasonik yöntemde, malzeme içerisinde bulunan ve gözle görülmeyen hacimsel kusurlar tespit edilmektedir. Tren tekerleği ve aksı gibi sürekli dinamik yüklemeye maruz kalan parçalar için ultrasonik yöntemle hacimsel muayene kritik öneme sahiptir. Malzemelerin kohezif dayanımı ilkesine göre malzeme içerisindeki çatlakların yarıçaplarındaki düşüşlerin gerinme yığılımları üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır bu nedenle tren tekerlek ve akslarının hacimsel muayenesindeki hassasiyet büyük önem kazanmaktadır. Literatürde frekans artışı ve yöntem çalışması ile hassasiyet artışları ile ilgili çalışmaların bulunduğu ancak prob çapları ile prob frekanslarının kombine olarak hassasiyet üzerinde etkisi üzerine herhangi bir çalışma yapılmadığı görüldü. Çalışmamız prob çapının da muayene hassasiyetini belirleyen parametrelerden birisi olduğunu önermesi bakımından önem taşımaktadır.

## 2. Materyal ve Metot

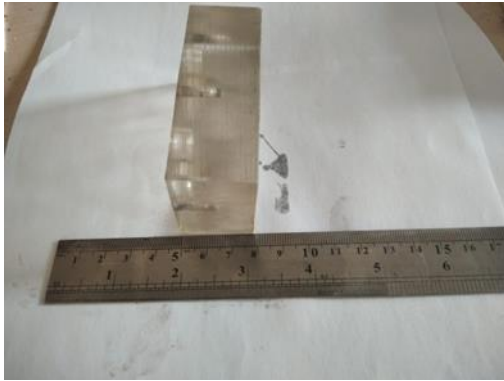
Bu çalışmada pleksiglas takoz malzemelerinin 2 farklı çap ve 2 farklı frekans değerine sahip problemlerin ölçüm hassasiyetine olan etkileri araştırıldı. Ultrasonik muayenede aynı malzemedeki yapılan farklı malzemelerin ultrasonik ölçüm sonuçlarındaki küçük farklılıkların önüne geçebilmek amacı ile deney numuneleri değiştirilmedi. (Bahonar *et al.* 2021). Bu çalışmada ultrasonik muayene cihazı ara yüzünde ölçüm kapısı aynı sekmeler üzerine oturtuldu (Blitz *et al.* 1995).

Bu çalışmada deney numunesi olarak orta karbonlu C45 çeliği tercih edilmiştir (Şekil 1). Kütük halinde temin edilen C45 çeliği daha sonra talaşlı imalat yöntemi ile işlenmiştir. Deney numunesinin prizma şeklinde olması ultrasonik ses dalgalarını yansıtması açısından önem teşkil etmektedir (Costa *et al.* 2021). Dikdörtgen prizma şekline işlenen deney numunesi 30x40x50mm ölçülerine getirmiştir. Ultrasonik muayene yönteminde genel olarak 8 mm ile 40 mm arasındaki değerlerde UT ve RT

yöntemlerinin ikisinin de kullanılabilceği TS EN ISO 17635 Standartında belirtilmiştir. (Honarvar *et al.* 2020). Şekil 1 ve Şekil 2’de görüldüğü üzere malzeme seçimi yaparken 30 mm kalınlık referans değeri olarak alınmıştır.

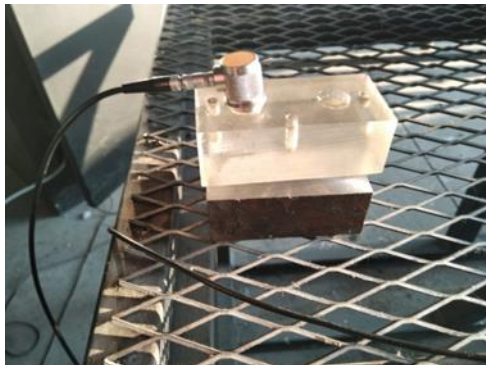


Şekil 1. Ölçüm blokunun freze ile üretilmesi



Şekil 2. Pleksiglas prob takozu

Pleksiglas takozlar 30 x 30 x 50 mm ebatlarında üretilmiştir. Piezoelektrik etki ses dalgalarının okunmasının daha net olması açısından yüzeyler hassas işleme ile düzgün bir hale getirilmiştir. Deney numunesi ile pleksiglas takoz arasına temas sıvısı olarak makine yağı uygulanmıştır. Böylece deney düzeneği son halini almıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Pleksiglas prob takozu

Şekil 4’te ve Şekil 5’te görüldüğü üzere ultrasonik prob takozu olarak kullanılacak olan pleksiglas malzeme kütük olarak freze ile işleme yöntemi ile elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla kesme, torna ve frezeleme işlemleri ile son halini almıştır. Prob tutucu için takozlara uygun çaplarda yuvalar açıldı. Prob - takoz montajı sırasında pleksiglas takozlar içerisindeki prob yuvalarına uygun temas (temas) sıvısı miktarlarda makine yağı uygulandı (Honarvar *et al.* 2020).

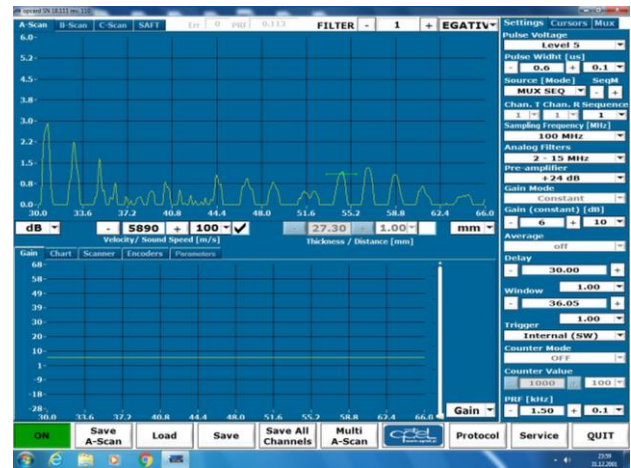
Çizelge 1’de görüldüğü üzere çalışmamızda 2 farklı frekans(1MHz ve 2MHz) ve 2 farklı çap(6mm ve 10mm) değerlerine sahip olan toplam 3 farklı grup prob kullanılmıştır.

Çizelge 1. Prob çap ve frekans değerleri

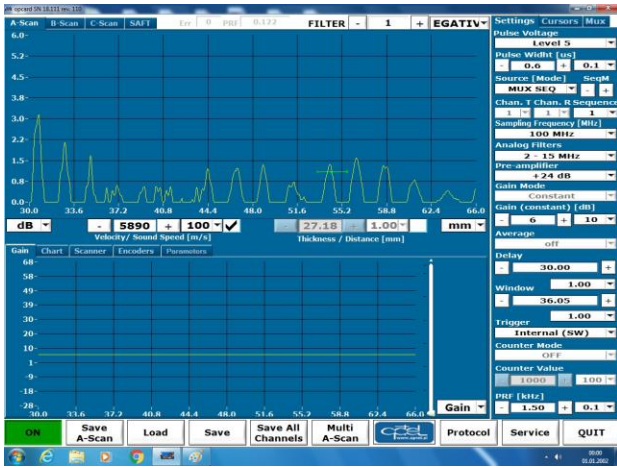
Prob Markası ve Modeli	Prob Çapı	Prob Frekansı
SIUI / P1-10L	10mm	1 MHz
SIUI / P2-6L	6mm	2 MHz
SIUI / P2-10L	10mm	2 MHz

### 3. Bulgular

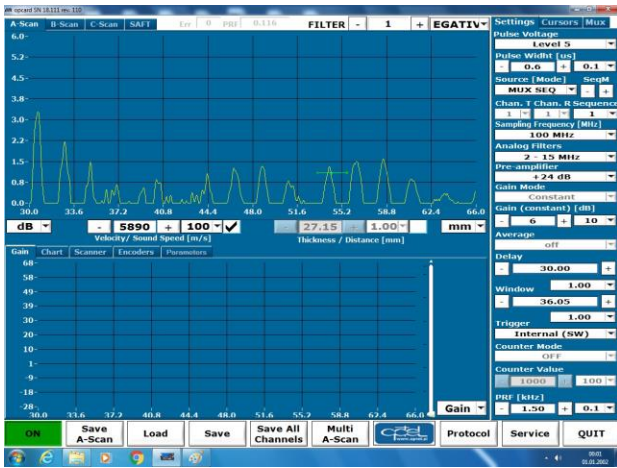
Bu çalışmada pleksiglas takoz malzemelerinin farklı çap ve frekans değerine sahip problemlerin ölçüm hassasiyetine olan etkileri araştırıldı. Ölçümlerin birbiri ile karşılaştırılabilir olması açısından aynı deney numunesi kullanıldı (Türker 2012). Bu çalışmada ultrasonik muayene cihazı ara yüzünde ölçüm kapısına aynı sekmeler üzerine oturtuldu (Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6) .



Şekil 4. P1-10L Prob ölçüm değerleri



Şekil 5. P2-6L Prob ölçüm değerleri



Şekil 6. P2-10L Prob ölçüm değerleri

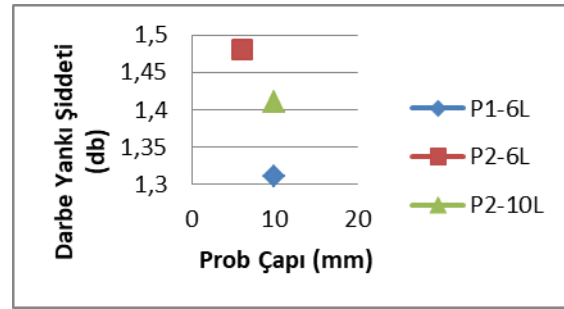
Çizelge 1. Prob ölçüm değerleri

Prob Çapı	Prob Frekansı	Darbe Yankı Şiddeti
10mm	1 MHz	1,31 MHz
6mm	2 MHz	1,48 MHz
10mm	2 MHz	1,41 MHz

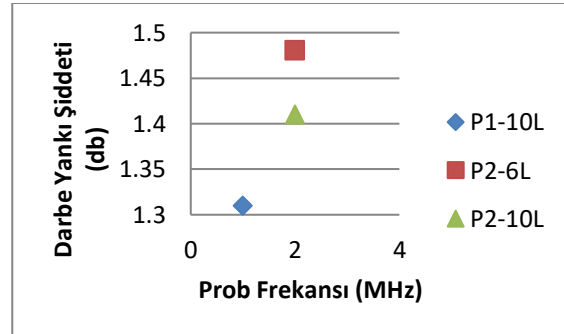
Darbe yankı tekniği ile yapılan ölçümlerde standart takoz kullanılmış ve farklı çap ve farklı frekans değerlerine sahip problemlerin tepkileri ölçülmüştür. Çizelge 2' de görüldüğü üzere yapılan ölçümlerde P2-6L grubu 2 MHz ve 6 mm çap değerindeki prob darbe yankı şiddeti olarak diğer gruba göre daha yüksek bir performans göstermiş, 2 MHz ve 10 mm çap değerindeki P2-10L grubu ikinci yüksek performans değerini göstermiş olup nispeten daha düşük frekans değerine sahip olan 1 MHz ve 10 mm. çap değerine sahip P1-10L grubunun ise son sırada yer aldığı gözlemlendi.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada sonucunda Şekil 7' te ve Şekil 8' te görüldüğü üzere problemlerin takoz üzerindeki ses demeti saçılımlarında, saçılım ile frekans değeri arasında ters orantı bulunduğu tespit edilmiş olup daha yüksek frekanstaki problemlerin daha az saçılım değerleri ile yüksek performans gösterdiği belirlendi ayrıca saçılım değerleri ile prob çapları arasında doğru orantı bulunduğu gözlemlenmiş olup prob çaplarının artması ile saçılım kaynaklı kayıpların arttığı belirlendi.



Şekil 7. Farklı çap değerleri



Şekil 8. Farklı frekans değerleri

Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda ultrasonik muayene de takoz kullanımında kristal çapı küçüldükçe ve prob frekansı arttıkça ölçüm hassasiyetlerinin arttığı tespit edildi.

#### 5. Kaynaklar

- Bahonar, M., & Safizadeh, M. S. 2021. Investigation of real delamination detection in composite structure using air-coupled ultrasonic testing. *Composite Structures*, **114939**.
- Blitz, J., & Simpson, G. 1995. Ultrasonic methods of non-destructive testing. *Springer Science & Business Media*, **2**.
- Çelik, M. 2013. Kaynak bağlantılarında konvansiyonel ve gelişmiş ultrasonik muayene yöntemlerinin



karşılaştırmalı analizi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 120.

da Costa, P. R., Sardinha, M., Reis, L., Freitas, M., & Fonte, M. (2021). Ultrasonic fatigue testing in as-built and polished Ti6Al4V alloy manufactured by SLM. *Forces in Mechanics*, **4**, 100024.

Deepak, J. R., Bupesh, R., V. K., Srikanth, D., Surendran, H., & Nickolas, M. M., 2021. Non-destructive testing (NDT) techniques for low carbon steel welded joints: A review and experimental study. *Materials Today: Proceedings*, **44**, 3732–3737.

Dunlap Jr, W. L., 2004. Recent advances in piezocomposite materials for ultrasonic transducers. *In 16th World Conference on Nondestructive Testing, Montreal, Canada*, 170-286.

Honarvar, F., & Varvani-Farahani, A. 2020. A review of ultrasonic testing applications in additive manufacturing: Defect evaluation, material characterization, and process control. *Ultrasonics*, **108**, 106227.

Raj, B., Jayakumar, T., & Thavasimuthu, M. 2002. Practical non-destructive testing. *Woodhead Publishing*, 35-252.

Türker, M., 2003. Ostenitik Paslanmaz Çeliklerin Kaynaklı Bağlantılarının Ultrasonik Muayenesi, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 108.

Türker, M., Erturk, A., Güven, E. A., Kocaeli Üniversitesi, K., & Makine Mühendisliği Bölümü, M., 2012. Metalik Malzemelerin Ultrasonik Yöntem ile Muayenelerinde Karşılaşılan Saçılma Kayıpları. *Metal Dünyası*, **13**, 78-81.

#### **İnternet kaynakları**

1-<https://polen.itu.edu.tr/handle/11527/18850>, (30.11.2021)

# Metanol Benzin Karışımlarının Bir Benzin Motorunun Performans ve Emisyonları Üzerine Etkisi

İdris CESUR

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Sakarya.

e-posta: icesur@subu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7487-5676>

Geliş Tarihi: 08.02.2022

Kabul Tarihi: 08.04.2022

## Öz

### Anahtar kelimeler

Benzin motoru;  
Metanol;  
Motor performans;  
Egzoz emisyonları

Buji ateşlemeli motorlardan salınan kirletici emisyonların azaltılması için kullanılan yöntemlerden biri de motorlarda alternatif yakıt kullanılmasıdır. Alternatif yakıt olarak metanol, belli oranlara kadar yakıt içerisine katılarak motorda herhangi bir yapısal değişiklik yapılmadan kullanılabilir. Bu çalışmada, buji ateşlemeli motorlarda farklı oranlarda benzin metanol karışımlarının yakıt olarak kullanılmasının performans ve egzoz emisyonlarına etkileri deneysel olarak araştırılmıştır. Deneylerde benzin yakıtına kütleli olarak %10 ve %20 oranlarında metanol karıştırılmıştır. Çalışma farklı motor devirlerinde ve tam yük şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda, motorda yakıt olarak %20 metanol karışımı yakıt kullanılması ile motor torku ve efektif güçte %3'e varan oranlarda azalmalar tespit edilmiştir. Motor performansındaki az miktardaki kötüleşmeye karşın HC, CO ve NOx emisyonlarında azalmalar saptanmıştır. HC emisyonundaki maksimum azalma miktarı %10 metanol karışımı yakıtta %17, NOx emisyonlarındaki maksimum azalma miktarı ise %20 metanol karışımı yakıtta %26'dır. Özgül yakıt sarfiyatı ve efektif verim değerlerinde bir miktar kötüleşmeler görülmüştür.

## Effect of Methanol Gasoline Blends on the Performance and Emissions of a Gasoline Engine

### Abstract

### Keywords

Gasoline engine;  
Methanol;  
Engine performance;  
Exhaust emissions

One of the methods used to reduce pollutant emissions from spark ignition engines is the use of alternative fuels in engines. As an alternative fuel, methanol can be used in the engine without making any structural changes by adding it to the fuel up to certain proportions. In this study, the effects of using different ratios of gasoline methanol mixtures as fuel in spark ignition engines on performance and exhaust emissions were investigated experimentally. In the experiments, 10% and 20% by mass of methanol was mixed with gasoline fuel. The experiments were carried out at different engine speeds and full load conditions. As a result of the experimental study, reductions of up to 3% in engine torque and effective power were determined by using 20% methanol blended fuel as fuel in the engine. Despite the slight deterioration in engine performance, reductions in HC, CO and NOx emissions were observed. The maximum reduction in HC emissions is 17% in 10% methanol blended fuel, and the maximum reduction in NOx emissions is 26% in 20% methanol blended fuel. Some deterioration was observed in the specific fuel consumption and effective efficiency values.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Ham petrolden üretilen yakıtlara alternatif olabilecek yakıtların motorlarda kullanılması çevre ve yakıt maliyeti açısından oldukça önem kazanmıştır (Balki *et al.* 2016). Bu yakıtların motorlarda kullanılmasının temel amacı motorlardan salınan egzoz emisyonlarının

azaltılmasıdır (Balki *et al.* 2014). Bu nedenle araştırmacılar yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarını araştırmaya yönelmektedir (Zhang *et al.* 2010). Bu alternatif yakıtlar; etanol, metanol, butanoldür (Zhao *et al.* 2011). Metanol, içten yanmalı motorlarda yapısal bir değişikliğe gidilmeden kullanılabilen alternatif bir yakıttır

(Çelebi and Aydın. 2019). Metanol benzin yakıtına göre daha düşük viskoziteye sahiptir. Bu sayede atomizasyonu ve hava ile karışımları kolaydır (Lia et al. 2019). Alkol yakıtlar petrol yakıtlarına göre daha yüksek oksijen içeriği ve yüksek H/C oranına sahiptir (Liu et al. 207). Alkoller, yüksek buharlaşma enerjisine sahip yakıtlardır. Bu nedenle emme ve sıkıştırma zamanlarında silindir içi sıcaklıkları düşürmektedirler. Alkollerin bu soğutucu etkisi sayesinde emme zamanı silindir içine daha fazla hava alınabilmesine ve buda motorun volümetrik verimin iyileşmesine neden olmaktadır (Wu et al. 2016). Alkollerin yüksek laminer alev yayılım hızları ile yanma daha erken tamamlanmasına ve motorun termik verimini artırmaktadır (Sayin 2010, Vancoillie et al. 2013, Zhang et al. 2014).

Literatüre baktığımızda; Nuthan Prasad et al.(2020), tek silindirli dört zamanlı bit motora tam yük şartlarında ve değişken sıkıştırma oranlarında yakıt olarak metanol karışımlarının kullanılmasının performans ve egzoz emisyonlarındaki değişimleri araştırmışlardır. Deneysel çalışma sonucunda, motor performansında iyileşmeler olur iken NOx emisyonlarında artmalar tespit etmişlerdir. Elfasakhany (2015), bir benzin motorunda farklı oranlarda alkol benzin karışımları kullanılmasının performans ve emisyonlar üzerindeki etkilerini deneysel olarak araştırmıştır. Deneysel çalışma sonucunda alkol benzin karışımları ile CO ve HC emisyonlarını azaldığı hacimsel verim, motor torku ve efektif güçte artmalar tespit etmiştir. Zhao (2011), farklı oranlarda metanol benzin karışımlarını elektronik kontrol ünitesi yardımı ile motora enjekte etmiştir. Deneysel çalışma sonucunda benzin-metanol karışımlarının enerji içeriğinin azalması nedeniyle metanol oranı% 50'ye kadar yükseldiğinde motorun yanma performansının kötüleştiğini gözlemlemiştir. Agarwal et al. (2014), kısmi yük şartlarında buji ateşlemeli motorda benzin yakıtına göre %10 ve %20 metanol-benzin karışımlarının motor performans ve egzoz emisyonları üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, metanol-benzin karışımlarının termik verimin arttığı, NO, CO emisyonlarını azaldığını saptamışlardır. Vancoillie et al. (2013) farklı oranlarda metanol benzin karışımlarının motor

performans ve egzoz emisyonları üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda efektif verimin arttığını, NOx ve CO<sub>2</sub> emisyonlarında azalmalar tespit etmişlerdir. Abu-Zaid ve ark.(2004), benzin metanol karışımını yakıt olarak kullandıkları bir buji ateşlemeli motorda, motorun performans parametrelerini incelemişlerdir. Deneysel çalışma, tam yük konumu ve farklı devirlerde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda, belli oranlara kadar benzin içerisine katılan metanolün motor performansını olumlu yönde etkilediğini belirlemişlerdir. Çalışmalarında en iyi sonuç; %15 metanol-%85 benzin karışımlarıdır. Çanakçı et al. (2012), bir benzin motorunda, yakıt olarak etanol-benzin ve metanol-benzin yakıtlarının kullanılmasının etkileri araştırmışlardır. Deneylerde, farklı yük , devir ve karışım oranları kullanılmıştır. Çalışma sonucunda; emisyon değerlerinde (CO, HC ve NOx) azalmalar, özgül yakıt sarfiyatında ise artmalar saptamışlardır.

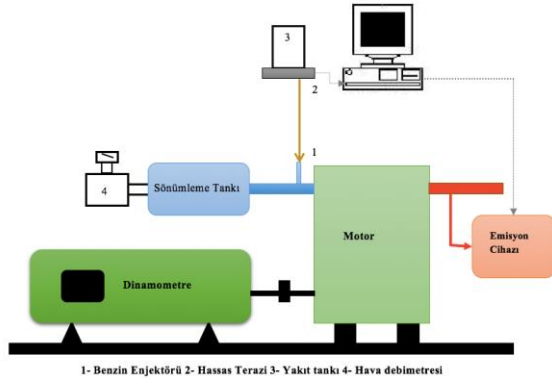
Metanol yukarıdaki avantajlara sahip olması nedeniyle motorlarda benzin yakıtına ilave yakıt olarak motorlarda kullanılmaya devam edilecektir (Nidhi 2019, Chen et al. 2019, Chen et al.2019. Bu çalışmada; motorlarda farklı oranlarda yakıt olarak metanol benzin karışımlarının kullanılmasının motor performans ve egzoz emisyonları üzerindeki değişimler deneysel olarak araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Deneylerde; iki silindirli, doğal emişli, enjeksiyonlu ve su soğutmalı bir buji ateşlemeli motor kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan Lombardini marka deney motorunun teknik özellikleri Çizelge 1'de ve Şekil 1'de ise deney düzeneğinin şematik görünümü verilmiştir.

Çizelge 1. Motorunun Teknik Özellikleri

Deney Motoru	Lombardini
Piston çapı (mm)	72
Strok uzunluğu (mm)	62
Silindir sayısı	2
Strok hacmi (dm <sup>3</sup> )	0.505
Efektif Güç (kW)	15
Sıkıştırma Oranı	10.7
Soğutma tipi	Su
Yakıt tipi	Enjeksiyon



Şekil 1. Deneysel Düzeneği

Deneysel çalışmada 20 kW kapasiteye sahip elektrikli bir dinamometre kullanılmıştır. Motorun tork ve güç miktarının belirlenmesi için S tipi ve 0,01 kg hassasiyetli yük hücresi sisteme monte edilmiştir. Her deney öncesi yük hücresinin kalibrasyonu yapılmıştır.

Motorun tükettiği yakıt sarfiyatını belirlemek için kütleli yakıt ölçüm düzeneği tasarlanmıştır. Sistem hassas terazi, yakıt pompası, basınç saati, regülatör ve bilgisayardan oluşmaktadır. Hassas terazideki bilgiler bilgisayara aktarılmaktadır. Yazılan program ile istenilen süredeki yakıt debisi görülmektedir. Deneysel düzeneğe yakıt sistemi titreşimlerden etkilenmeyecek şekilde konumlandırılmıştır. Tasarlanan program sayesinde deneysel çalışmada insandan kaynaklanan hatalar minimize edilmiştir.

Motorlarda salınan egzoz emisyonlarını ölçmek için deneylerde, MRU Delta 1600L marka emisyon ölçüm cihazı kullanılmıştır. Emisyon cihazı; CO, CO<sub>2</sub> değerlerini % olarak, HC ve NO<sub>x</sub> emisyon değerlerini ise ppm olarak ölçmektedir.

Deneysel çalışmada, motorun gerekli yerlerinden sıcaklık değerlerini ölçmek için NiCr-Ni tip termokupullar kullanılmıştır.

Deneysel çalışmada esnasında sistematik ve rastgele belirsizliklerin belirlenmesi için kısmi diferansiyel yöntemi ile belirsizlik analizi yapılmıştır. Belirsizlik analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Hesaplanan belirsizlikler

Parametreler	Sistematik belirsizlikler, ±
Motor Yüğü, N	0.1
Motor Devri, d/d	1.0
Yakıt Zamanı, s	0.1
Sıcaklık, °C	1
Yakıt tüketimi, g	0.01
NO <sub>x</sub> , ppm	5
CO, %	0.06
HC, ppm	12
Toplam Belirsizlik,%	
Özgül Yakıt sarfiyatı, g/kWh	1.2
Moment, Nm	1.0
Efektif güç, kW	1.3

Metanol benzin karışımları kütleli olarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan metanol, % 99,9 saflıkta endüstriyel kullanımlı metanoldür. Metanol karıştırma işlemi esnasında faz ayrışması olmaması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çizelge 3’de benzin ve metanol yakıtının teknik özellikleri verilmiştir. Deneysel çalışmada %10 metanol+%90benzin (M10) ve %20 metanol ve %80 benzin (M20) karışımları kullanılmıştır.

Çizelge 3. Benzin ve Metanol Yakıtının Özellikleri

Yakıt Özellikleri	Metanol	Benzin
Oksijen içeriği	50%	0
Yoğunluk (kg/l)	0.79	0.735
Stokiyometrik	6.45	14.6
hava/yakıt oranı	19.66	44.5
Alt ısıl değeri (MJ/kg)	22.3	46.6
Üst ısıl değeri (MJ/kg)	64.8	30-220
Kaynama noktası (°C)	-98	-57
Donma noktası (°C)	11	-45
Parlama noktası (°C)	470	-300
Kendi kendine tutuşma sıcaklığı (°C)	109	80-98
Araştırma oktan sayısı	88.6	81-84
Motor Oktan numarası	0.6	0.29
Viskozite (at 20°C) (CP)		

Standart %100 benzin (STD) ve farklı oranlardaki metanol karışımı yakıtların motorlarda kullanılması durumunda deney sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla motor aynı koşullar altında çalıştırılmıştır (ateşleme avansı, enjeksiyon basıncı, giriş hava sıcaklığı ve basıncı). Motorun ateşleme avansı 10° krank açısıdır.

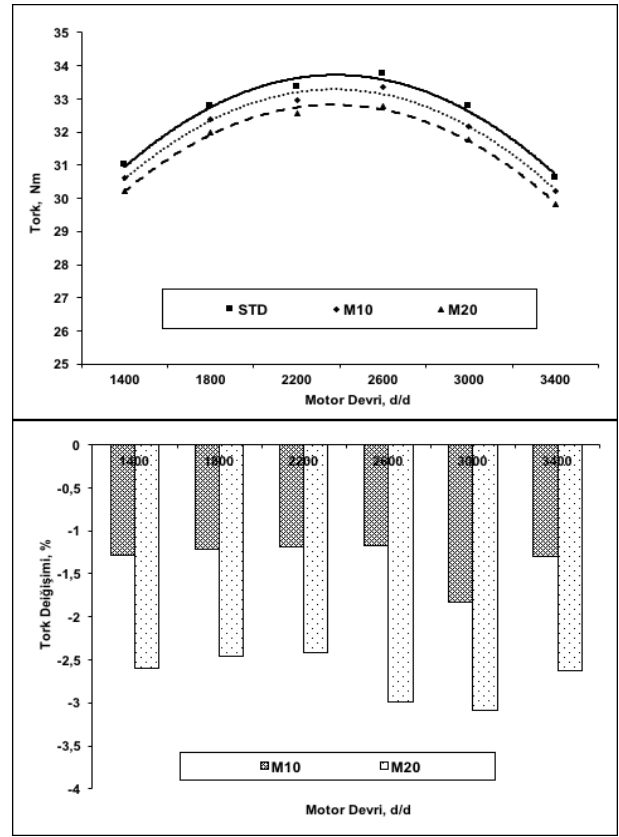
Deneysel çalışmada tam yük şartlarında ve 1400 ile 3400 d/d arasında 400 d/d aralıklar ile yapılmıştır. Deneysel çalışmada ilk önce benzin yakıtı ile yapılmış olup daha sonra

metanol karışimli yakıtlar ile devam edilmiştir. Deneyle esnasında ölçülen değerler, motor kararlı hale geldikten sonra kayıt altına alınmıştır.

### 3. Bulgular

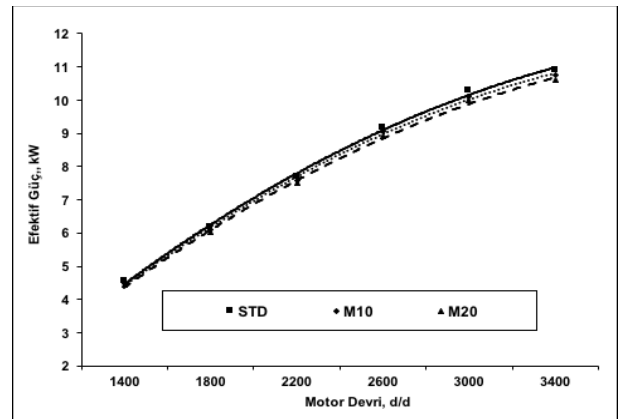
Çevreye salınan egzoz emisyonlarını azaltmak amacıyla motorlarda alternatif yakıtlar kullanılmaktadır. Ancak alkollerin alt ısı değerleri düşük olması nedeniyle motorlarda belli oranlara kadar benzin ile karıştırılmaktadır. Literatüre bakıldığında optimum karışım oranları %5-%20 arasındadır. Bu çalışmada performans parametreleri çok fazla kötüleşme olmadan salınan egzoz emisyonların azaltılmak amacıyla benzin yakıtına %10 ve %20 kütleli oranlarda metanol karıştırılmıştır.

Buji ateşlemeli motorlarda yakıt olarak benzin ve farklı oranlarda metanol benzin karışımları kullanılması durumunda motor momentindeki değerler ve yüzdesel farklar Şekil 2’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde tüm karışım oranlarında momente azalmalar tespit edilmiştir. Maksimum azalma miktarı M20 yakıtlı motorda elde edilmiştir. M20 yakıt motorda maksimum azalma miktarı 3000 d/d’da %3’dür. M10 yakıt motorda ise azalma miktarı daha düşüktür. Motor momentindeki azalmaların nedeni metanolün alt ısı değerinin benzin yakıtına göre düşük olmasıdır. Bu nedenle karışım yakıtlı motorun enerjisi benzin yakıtına göre daha düşük olması daha az güç ve moment üretilmesine sebep olmaktadır. Ayrıca sahip olduğu gizli buharlaşma ısı emme havasının sıcaklığını azaltarak volümetrik verimi arttırmaktadır. Volümetrik verimdeki artış moment miktarını arttırmaya yeterli olmamaktadır.



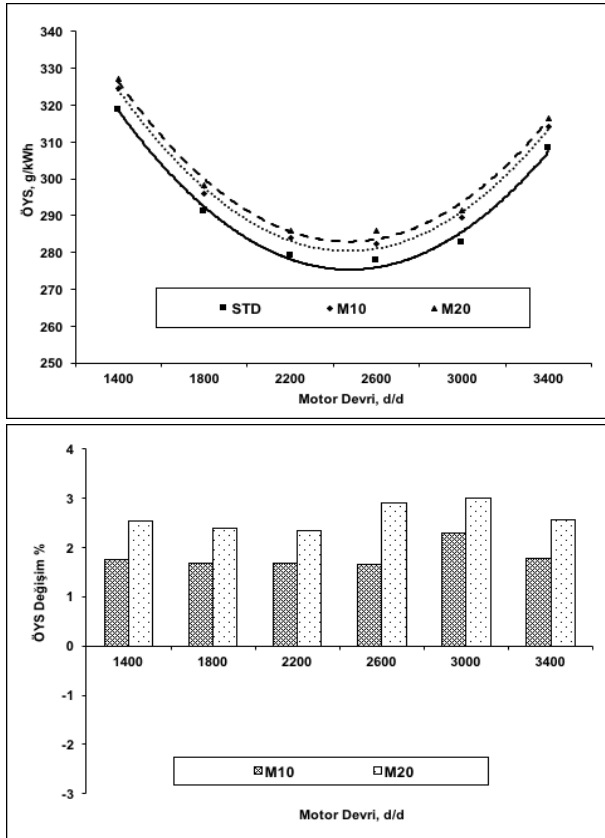
Şekil 2. STD ve farklı oranlardaki metanol karışimli yakıtların, motor moment değerleri ve yüzdesel değişim oranları

Şekil 3.’de motor efektif gücünde devir sayısına göre meydana gelen değişimler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil incelendiğinde, motorda farklı oranlarda benzin metanol karışimli yakıtların kullanılması durumunda efektif güçte benzin yakıtlı motor verilerine göre tüm devirlerde azalmalar elde edilmiştir. M10 yakıtlı motordaki azalma miktarı M20 yakıtlı motora göre daha azdır. Maksimum azalma miktarı M20 yakıtlı motordan elde edilmiştir. M20 yakıtlı motorda efektif güçteki maksimum azalma miktarı %3’dür.



Şekil 3. STD ve farklı oranlardaki metanol karışimli yakıtların, efektif güç değerleri

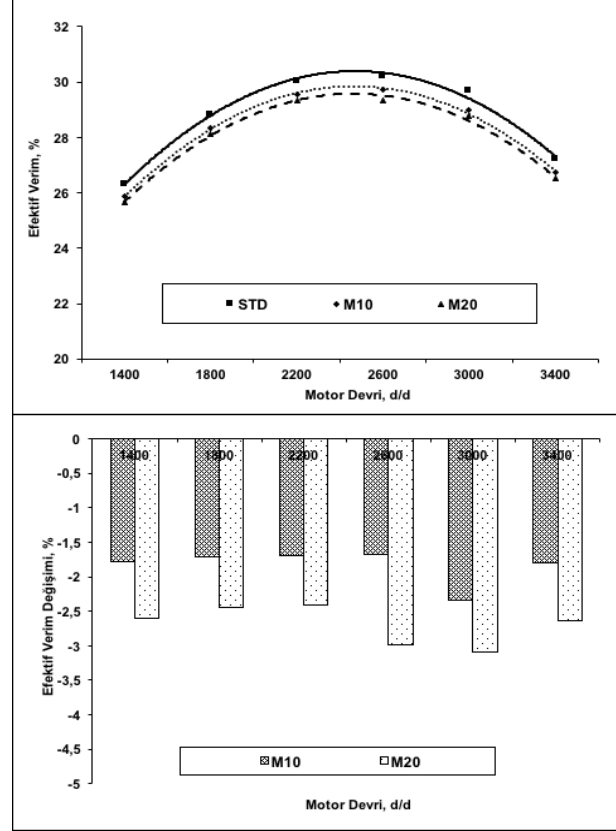
Şekil 4.'de motorda, benzin ve farklı oranlarda alkol benzin karışımları kullanılması özgül yakıt sarfiyatı (ÖYS) değerleri ve yüzdesel değişim oranları görülmektedir. Şekil incelendiğinde, tüm devir ve karışım oranlarında özgül yakıt sarfiyatı değerlerinde artmalar saptanmıştır. M10 yakıtlı motorun STD duruma göre maksimum artış oranı 3000 d/d'da % 2,2'dir. M20 yakıtı motorda ise maksimum artış oranı 3000 d/d'da %2,9'dur. M10 ve M20 yakıtlarda meydana gelen artmaların nedeni alkolün benzin yakıtına göre daha düşük alt ısıl değere sahip olmasıdır. Aynı enerji sağlamak için daha fazla yakıtı ihtiyaç duyulmasıdır. Ayrıca, sahip olduğu stokiometrik yakıt/hava oranlarının yüksek olması nedeniyle aynı çıkış gücü için daha fazla yakıt kullanılmasına neden olmaktadır.



Şekil 4. STD ve farklı oranlardaki metanol karışımı yakıtların, özgül yakıt sarfiyatı değerleri (ÖYS) ve yüzdesel değişim oranları

Şekil 5.'de motorda benzin ve farklı oranlarda alkol benzin karışımları kullanılması efektif verim değerleri ve yüzdesel değişim oranları görülmektedir. M10 ve M20 yakıtların motorda kullanılması durumunda benzin yakıtına göre tüm devirlerde efektif verimde kötüleşmeler meydana gelmiştir. M10 yakıtlı motorun STD duruma göre

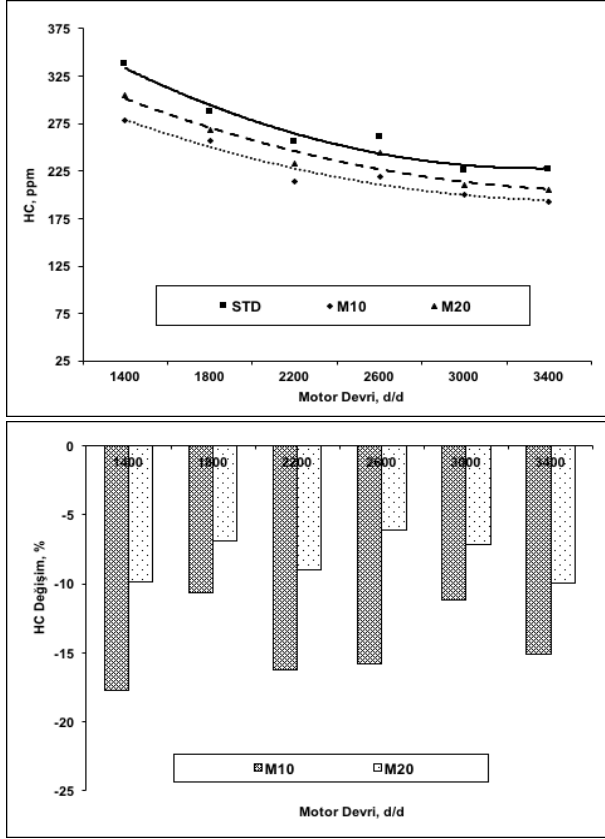
maksimum azalma oranı 3000 d/d'da % 2,3'dir. M20 yakıtı motorda ise maksimum azalma oranı ise 3000 d/d'da %3'dür. Efektif verim motorun tükettiği yakıt miktarının ne kadarının faydalı işe dönüştüğüne gösteren bir değerdir. Metanolün alt ısıl değerinin düşük ve stokiometrik yakıt/hava oranlarının yüksek olması nedeniyle göre aynı güç elde etmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 5. STD ve farklı oranlardaki metanol karışımı yakıtların, efektif verim değerleri ve yüzdesel değişim oranları

Şekil 6'da STD ve farklı oranlarda metanol karışımı yakıt kullanılması HC emisyon değerleri ve yüzdesel değişim oranları görülmektedir. STD duruma göre M10 ve M20 yakıtların motorlarda kullanılması durumunda HC emisyonlarında tüm devirlerde azalmalar saptanmıştır. Maksimum azalma miktarı M10 yakıtlı motorda elde edilmiş olup 1400 d/d'da %17'dir. HC emisyonlarının azalmasının nedeni, alkolün kimyasal ve fiziksel özelliklerinin benzin yakıtına göre farklı olması nedeniyle yanma verimini etkilemesidir. Metanol yakıtının oksijen zengin bir yakıt olması ve yüksek yanma hızı yanma verimini iyileştirmektedir. Yanma verimi iyileşmesinden dolayı yakıttaki H ve C atomları hava ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek

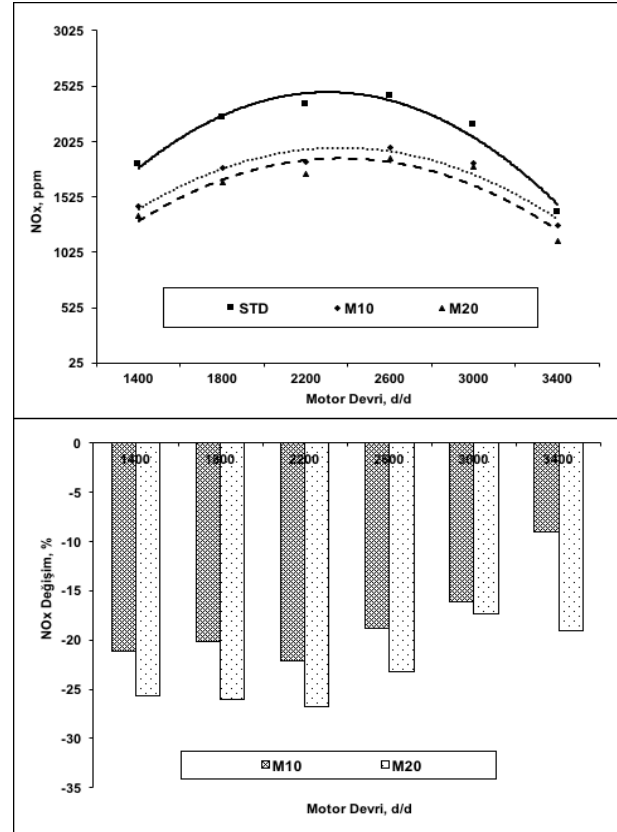
HC emisyonlarına dönüşmeden yanmasıdır. Ayrıca silindir içerisindeki yüksek alev hızı yanmanın daha kısa sürede tamamlanmasına neden olarak silindir duvarlarından ısı kaybı miktarını azalmaktadır. Bu etkenler HC emisyonlarında azalmalara neden olmaktadır.



Şekil 6. STD ve farklı oranlardaki metanol karışımı yakıtların, HC emisyon değerleri ve yüzdesel değişim oranları

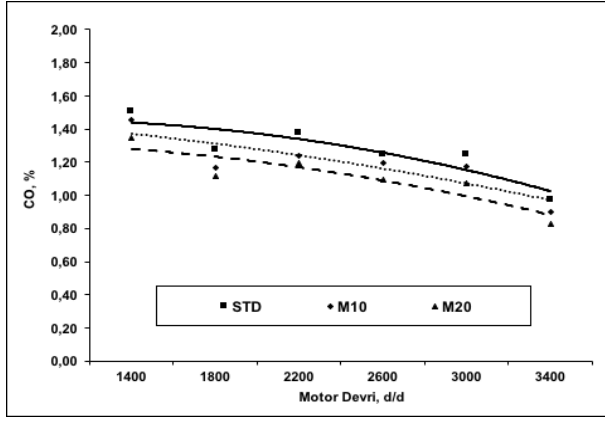
Şekil 7' de motorda benzin ve farklı oranlarda metanol benzin karışımı yakıt kullanılması durumunda NOx emisyon değerleri ve yüzdesel değişim oranları görülmektedir. Motorda metanol benzin karışımı yakıt kullanılması durumunda tüm devir ve karışım oranlarında NOx emisyonlarında azalmalar tespit edilmiştir. M10 yakıtlı motorda maksimum azalma miktarı, 2200 d/d'da %22'dir. Motorda M20 yakıtı kullanılması durumunda ise maksimum azalma miktarı 2200 d/d'da %26'dır. NOx emisyonlarında azalmaların görülmesinin sebebi metanolün gizli buharlaşma ısılarının yüksek olmasıdır. Metanol, buharlaşma esnasında ortamdan daha fazla ısı çekmesi adyabatik alev sıcaklığının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca emme prosesinde emme manifolduna püskürtülen metanol karışımı yakıt emme manifoldunun

sıcaklığını düşürmektedir. Azalan sıcaklıklar NOx emisyonlarının azaltmaktadır.



Şekil 7. STD ve farklı oranlardaki metanol karışımı yakıtların, NOx emisyon değerleri ve yüzdesel değişim oranları

Şekil 8'de motorda farklı oranlarda metanol benzin karışımları kullanılması durumunda CO emisyonlarındaki değişim görülmektedir. Motorda M10 ve M20 yakıtları kullanılması durumunda CO emisyon değerlerinde azalmalar tespit edilmiştir. CO emisyonlarında iyileşmelerin nedeni metanol karışımı yakıtın yanma veriminin iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. Metanolün oksijenle zengin olması ve yüksek yanma hızı yanma reaksiyonlarının hızını ve verimini arttırmaktadır. Silindir içerisindeki yüksek alev hızı yanmanın daha kısa sürede tamamlanmasına neden olmaktadır. Yakıttaki C taneleri yüksek yanma hızı nedeniyle CO dönüşmeden yanmayı tamamladığı düşünülmektedir.



Şekil 8. STD ve farklı oranlardaki metanol karışımı yakıtların CO emisyon değerleri

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, motordan salınan emisyon değerlerini azaltmak amacıyla motorda farklı oranlarda metanol benzin karışımı yakıtlar kullanılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda motorda M10 ve M20 yakıtı kullanılması durumunda motor torku ve efektif güçte bir miktar azalma olmuştur. Ayrıca efektif verim ve özgül yakıt sarfiyatında bir miktar kötüleşmeler saptanmıştır. Egzoz emisyon değerlerine bakıldığında; benzin yakıtına göre HC, CO ve NO<sub>x</sub> emisyonlarında azalmalar tespit edilmiştir. Sonuç olarak M10 ve M20 yakıtlarının motorlarda kullanılması ile benzin yakıtlı motor verilerine göre;

- Motor torku ve efektif güç değerlerindeki maksimum azalma miktarı %3,
- Özgül yakıt sarfiyatı değerinde maksimum artma miktarı M20 yakıtında %2,9,
- Efektif verimdeki maksimum azalma miktarı M20 yakıtında % 3,
- HC emisyonlarındaki maksimum azalma miktarı M10 yakıtlı motorda %17,
- NO<sub>x</sub> emisyonlarında maksimum azalma miktarı M20 yakıtlı motorda % 26,
- CO emisyonlarında azalmalar elde edilmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Abu-Zaid, M., Badran, O., Yamin, J., 2004. Effect of Methanol Addition on the Performance of Spark Ignition Engines. *Energy Fuels*, **18(2)**, 312-315.
- Agarwal, A.K., Karare, H., Dhar, A., 2014. Combustion, performance, emissions and particulate

characterization of a methanol–gasoline blend (gasohol) fuelled medium duty spark ignition transportation engine. *Fuel Processing Technology*, **121**, 16–24.

- Balki, M.K., Sayin, C., Sarıkaya, M., 2016. Optimization of the operating parameters based on Taguchi method in an SI engine used pure gasoline, ethanol and methanol. *Fuel* **180**, 630–637.
- Balki, M.K., Sayin, C., Canakci, M., 2014. The effect of different alcohol fuels on the performance, emission and combustion characteristics of a gasoline engine. *Fuel*, **115**, 901–906.
- Chen, Z.M., Wang, L., Zeng, K., 2019. Comparative study of combustion process and cycle-by-cycle variations of spark-ignition engine fueled with pure methanol, ethanol, and n butanol at various air–fuel ratios. *Fuel*, **254**, 115–683.
- Chen, Z.M., Wang, L., Yuan, X.N., Duan, Q.M., Yang, B., Zeng, K., 2019. Experimental investigation on performance and combustion characteristics of spark-ignition dual-fuel engine fueled with methanol/natural gas. *Applied Thermal Engineering*, **150**, 164–74.
- Çanakçı, M., Özsezen, A.N., Alptekin, E., Eyidoğan, M., 2012. Impact of Alcohol-Gasoline Fuel Blends on the Exhaust Emission of an SI. *Renewable Energy*, **52**, 111–117.
- Çelebi, Y., Aydın, H., 2018. An overview on the light alcohol fuels in diesel engines. *Fuel*, **236**, 890–911.
- Elfasakhany, A., 2015. Investigations on the effects of ethanol–methanol–gasoline blends in a spark-ignition engine: performance and emissions analysis. *Engineering Science and Technology an International Journal*, **18**, 713–719.
- Lia, X., Zhen, X., Wang, Y., Liu, D., Tian, Z., 2019. The knock study of high compression ratio SI engine fueled with methanol in combination with different EGR rates. *Fuel*, **257**, 116098.
- Liu, S.H., Eddy, R., Hu T.G., Wei, Y.J., 2007. Study of spark ignition engine fueled with methanol/gasoline fuel blends. *Applied Thermal Engineering*, **27**, 1904–1910.
- Nidhi, K.A. Subramanian, 2018. Experimental investigation on effects of oxygen enriched air on performance, combustion and emission characteristics of a methanol fuelled spark ignition engine. *Applied Thermal Engineering*, **147**, 10-16.
- Nuthan Prasad, B.S., Kumar Pandey, J., Kumar, G.N., 2020. Impact of changing compression ratio on engine



characteristics of an SI engine fueled with equi-volume blend of methanol and gasoline. *Energy* **191**, 116605.

Sayin, C., 2010. Engine performance and exhaust gas emissions of methanol and ethanol-diesel blends. *Fuel*, **89**, 3410–3415.

Vancoillie, J., Demuyne, J., Sileghem, L., Van De Ginste, M., Verhelst, S., Brabant, L., 2013. The potential of methanol as a fuel for flex-fuel and dedicated spark ignition engines. *Applied Energy*, **102**, 140–199.

Wu, B., Wang, L., Shen, X., Yan, R., Dong P., 2016. Comparison of lean burn characteristics of an SI engine fueled with methanol and gasoline under idle condition. *Applied Thermal Engineering* **95**, 264–270.

Zhang, Z., Wang, T., Jia, M., Wei, Q., Meng, X., Shu, G., 2014. Combustion and particle number emissions of direct injection spark ignition engine operating on ethanol/gasoline and n-butanol/gasoline blends with exhaust gas recirculation. *Fuel*, **130**, 177–88.

Zhang, Z.H., Cheung, C.S., Chan, T.L., Yao, C.D., 2010. Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel/methanol compound combustion engine with and without diesel oxidation catalyst. *Sci Total Environ*, **408 (4)**, 865–72.

Zhao, H., Ge, Y.S., Tan, J.W., Yin, H., Guo, J.D., Zhao, W., 2011. Effects of different mixing ratios on emissions from passenger cars fueled with methanol/gasoline blends. *Journal of Environmental Sciences*, **23(11)**, 1831–1838.

Zhao, X., 2011. The combustion characteristics and performance for SI engine fueled with methanol/gasoline. Master Thesis, Tianjin University, Tianjin, China, 143.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 027201 (444-453)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 027201 (444-453)

DOI: 10.35414/akufemubid.1002711

Araştırma Makalesi / Research Article

## Farklı Çalışma Parametrelerinde Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği Simülasyonu ile Kritik Isı Akısının Tahmini

Ayşe Nur ESEN

İstanbul Bilgi Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

e-posta: ayse.esen@bilgi.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4211-7728>

Geliş Tarihi: 30.09.2021

Kabul Tarihi: 19.04.2022

### Öz

Çekirdekli kaynamadan ayrılma, ısı akısı değeri, kritik ısı akısı denilen sınır değere ulaştığında meydana gelir ve ısı transferinin azalması ile ısıtılan yüzeyin zarar görmesine neden olabilecek ani sıcaklık artışına neden olur. Bu çalışmada dikey bir borudaki aşırı soğutulmuş akışta kritik ısı akısının meydana geldiği çekirdekli kaynamadan ayrılma koşulları hesaplamalı akışkanlar dinamiği simülasyonu tahmin edilmiştir. Gelişmiş duvar kaynama modeli ANSYS Fluent 2019 R3 yazılımı ile uygulanmıştır. Sabit bir basınçta değişen kütle akısı ve giriş sıcaklığı koşullarında simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Modeli doğrulamak için mevcut literatürden deneysel veriler toplanmış ve simülasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen HAD sonuçlarına göre kritik ısı akısı değerinin aşırı soğutma seviyesi ve kütle akısı ile arttığı belirlenmiştir. Hesaplanan kritik ısı akısı değerleri ile deneysel veriler arasındaki ortalama sapma %16'dır. Elde edilen sonuçlar uygulanan modelin kritik ısı akısını tahmin etmede başarılı olduğunu göstermiştir.

### Anahtar kelimeler

Çekirdekli kaynamadan ayrılma; İki fazlı akış; Kritik ısı akısı; Türbülans

## Estimation of Critical Heat Flux in Different Operating Parameters by Computational Fluid Dynamics Simulation

### Abstract

Departure from nucleate boiling occurs when the heat flux value reaches the limit value called the critical heat flux, and it causes a sudden increase in temperature that can cause damage to the heated surface with the decrease of heat transfer. In this study, a computational fluid dynamics simulation of departure from nucleate boiling where critical heat flux occurs in a subcooled flow in a vertical pipe has been predicted. An improved wall boiling model has been applied using ANSYS Fluent 2019 R3 software. Simulations are carried out under varying mass flux and inlet temperature conditions at a constant pressure. Experimental data were collected from the literature to validate the model and the simulation results were compared with the experimental data. According to the simulation results, it was determined that the critical heat flux value increased with the subcooling level and mass flux. The average deviation between the calculated critical heat flux values and the experimental data is 16%. The results proved that applied model was qualified to predict critical heat flux accurately.

### Keywords

Departure from nucleate boiling; Two phase flow; Critical Heat Flux; Turbulence

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

### 1. Giriş

Kaynama, doyma sıcaklığındaki bir sıvıya buhar oluşumunu sağlayacak şekilde ısı eklenmesi işlemi olarak tanımlanır. Kaynama ısı transferi sıvıdan buhara faz değişikliği ile meydana gelen bir ısı transferi türüdür, kaynamalı akış sıvı ve buhar karışımından oluşur ve iki fazlı akış olarak adlandırılır (Tong and Tang 1997). Kaynama, sıvının sıcaklığına bağlı olarak aşırı soğutulmuş veya doymuş kaynama

olarak tanımlanır. Aşırı soğutulmuş kaynamada sıvı sıcaklığı doyma sıcaklığından daha düşüktür; ancak duvar sıcaklığı çok yüksek olduğundan kaynama gerçekleşir. Duvara uygulanan aşırı miktarda ısı akısı sonucunda oluşan buhar filminin düşük ısı iletkenliği nedeniyle ısı transferi azalır ve duvar sıcaklığındaki ani sıcaklık artışından dolayı ısıtılan yüzey zarar görür. Isıtılmış yüzey sıcaklığında keskin bir artışa neden olan ısı akısı değerine kritik ısı akısı (CHF) denir. Isı akısı CHF değerine ulaştığında, buhar

sınınin yerini alır ve duvara bitişik alanı kaplar. Bu nedenle enerji doğrudan duvardan buhara aktarılır ve çekirdekli kaynamadan ayrılma (DNB) meydana gelir. Aşırı soğutulmuş kaynamanın endüstride birçok uygulaması vardır. Nükleer reaktör çekirdeğinde meydana gelen ısı transferi nedeniyle CHF veya DNB'nin belirlenmesi nükleer reaktör tasarımındaki temel güvenlik parametrelerinden birisidir. Nükleer reaktörlerin tasarımı ve işletimi sırasında, CHF değeri önceden hesaplanmalıdır. Nükleer reaktörlerde yakıt çubuğunu saran zarf, radyoaktif yakıtı çevreleyen ilk bariyerdir. CHF değerine ulaşırsa yakıt çubuğu yüzeyindeki sıcaklık aniden yükselir ve zarf malzemesi zarar görür. Nükleer reaktörlerde sıcaklık sapmalarını ve sonrasındaki ısı transfer yüzeyindeki bozulmayı önlemek için CHF değerinin altında çalışılması önemlidir. Geçmiş yıllarda kritik ısı akısının deneysel ve yarı deneysel yöntemlerle belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır (Celata *et al.* 1993, Chen 2012, Tong 1967, Waterhead 1963, Weisman and Pei 1983). Önerilen korelasyonların çoğu kritik ısı değerini tahmin etmede yüksek bir doğruluğa sahiptir, ancak genellikle geometri, çalışma koşulları, sıvı türü gibi parametrelere bağlıdır. Araştırmacılar, kritik ısı akısı değerini elde etmek için deneylerinde farklı koşullar kullanmak zorundadır. Bu araştırmalar uzun süreler ve yüksek maliyetler gerektirdiği gibi sıcaklık dağılımı, kabarcık davranışı gibi bazı parametrelerin belirlenmesi çok karmaşıktır. Son yıllarda kritik ısı akısının sayısal simülasyon ile tahmini ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Deneysel yöntemlerle karşılaştırıldığında sayısal simülasyonun avantajları vardır. Farklı geometriler, malzemeler ve test koşulları kullanıldığında sayısal simülasyon maliyeti önemli ölçüde azalır.

Azhar (2019) çalışmasında dikey boruda iki fazlı akış için Rensselaer Polytechnic Institute (RPI) kaynama modelinin ANSYS Fluent yazılımında kullanımını Bartolemei ve Gorburov (1969)'un deneysel verileriyle karşılaştırarak doğrulamıştır. Dong vd. (2018) ANSYS Fluent 2016 yazılımı ile CHF tahmini dikey boruda iki fazlı akış için gerçekleştirmiştir. Çalışmada farklı ağ tiplerinin ve türbülans modellerinin CHF değerine etkisi incelenmiştir ve simülasyon sonuçları Becker vd. (1983) ile

karşılaştırılmıştır. Eksen simetrik ağ kullanılması, Y+ değerinin 50'den düşük olduğu ağların kullanılmaması önerilmiştir. k- $\omega$  ve k- $\epsilon$  türbülans modellerinin kabul edilebilir olduğu gösterilmiştir. Guerrero vd. (2017) dikey boruda iki fazlı akışın modellenmesinde akışkan hacmi (VOF) ve Eulerian modellerinin karşılaştırmasını yapmıştır. Eulerian model performansının ağdan bağımsız olduğu ve VOF modelinden daha az hesaplama zamanı gerektirdiği gösterilmiştir. Filho vd. (2015) aşırı soğutulmuş kaynamayı analiz etmek için Eulerian çok fazlı modelini ANSYS Fluent yazılımıyla uygulamış ve Bartolemei ve Chanturiya (1967)'nin deneysel verileriyle karşılaştırmıştır. Çalışmanın sonuçları düşük ısı akısı ve yüksek basınç şartlarında deneysel verilerle uyumun daha iyi olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada, suyun dikey borudaki akışı için çekirdekli kaynamadan ayrılmanın incelenmesi ve kritik akının hesaplanması amaçlanmıştır. Bu amaçla gelişmiş duvar kaynama modeli (CHF modeli) ANSYS Fluent 2019 R3 hesaplamalı akışkanlar dinamiği yazılımı ile uygulanmış ve modelin doğrulanması için hesaplanan CHF değerleri Waterhead (1963) tarafından yayınlanan deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Matematiksel Modeller

Bu çalışmada dikey boruda iki fazlı akışın modellenmesinde Eulerian iki fazlı modeli kullanılmıştır. Hesaplamalı akışkanlar dinamiğinde iki fazlı akış simülasyonlarında üç temel model uygulanır: akışkan hacmi (VOF) modeli, karışım modeli ve Eulerian modeli (Kim 2018). Fazlar arası arayüz geometrisinin önemli olduğu slug akışı, katmanlı akış ve halka akış gibi gaz sıvı akış rejimlerinde ise VOF modeli önerilmektedir (Int Kyn. 1). Düşük boşluklu dağınık kabarcıklı akış rejimi için karışım modeli veya Eulerian modeli faz değişiminin tam olarak dikkate alınması nedeniyle iki fazlı akış için daha uygundur. Aşırı soğutulmuş kaynamalı akış, düşük boşluk kesirli dağılmış kabarcıklı iki fazlı akış olarak kabul edildiğinden, Eulerian modeli makul sayısal simülasyon maliyeti nedeniyle tercih edilir (Kim 2018).

Eulerian modeli karmaşık bir iki fazlı akış modelidir. Her faz için bir dizi momentum ve süreklilik denklemi çözülür. Eulerian iki fazlı modelin yanısıra fazlar arası kütle, momentum ve enerji transfer modelleri uygulanmıştır. CHF mekanizması, gelişmiş duvar kaynama modeli (CHF modeli) ile modellenmiştir.

### 2.1.1 Korunum Denklemleri

Eulerian iki fazlı modeli sıvı ve buhar fazları için ayrı ayrı kütle, momentum ve enerji denklemlerini içerir.

•Kütle denklemi:

$$\frac{\partial(\alpha_l \rho_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \vec{v}_l) = S_l + \dot{m}_{Vl} - \dot{m}_{lV} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\alpha_v \rho_v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_v \rho_v \vec{v}_v) = S_v + \dot{m}_{lV} - \dot{m}_{vL} \quad (2)$$

•Momentum denklemi:

$$\frac{\partial(\alpha_l \rho_l \vec{v}_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \vec{v}_l \vec{v}_l) = -\alpha_l \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_l + \alpha_l \rho_l \vec{g} + \dot{m}_{Vl} \vec{v}_v - \dot{m}_{lV} \vec{v}_l + \vec{F}_l \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\alpha_v \rho_v \vec{v}_v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_v \rho_v \vec{v}_v \vec{v}_v) = -\alpha_v \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_v + \alpha_v \rho_v \vec{g} + \dot{m}_{lV} \vec{v}_l - \dot{m}_{vL} \vec{v}_v + \vec{F}_v \quad (4)$$

•Enerji denklemi:

$$\frac{\partial(\alpha_l \rho_l h_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \vec{v}_l h_l) = -\alpha_l \frac{\partial p}{\partial t} - \nabla \cdot \vec{q}_l + S_l + Q_{Vl} + \dot{m}_{Vl} h_v - \dot{m}_{lV} h_l \quad (5)$$

$$\frac{\partial(\alpha_v \rho_v h_v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_v \rho_v \vec{v}_v h_v) = -\alpha_v \frac{\partial p}{\partial t} - \nabla \cdot \vec{q}_v + S_v + Q_{lV} + \dot{m}_{lV} h_l - \dot{m}_{vL} h_v \quad (6)$$

Denklemlerde l ve v sırasıyla sıvı ve buhar fazları,  $\alpha$  hacim oranı,  $\rho$  yoğunluk,  $\vec{v}$  hız, S kaynak terimi, p basınç,  $\bar{\tau}$  gerilim tensörü,  $\vec{g}$  yerçekimi, h spesifik entalpi,  $\dot{m}$  bir fazdan diğerine arayüzey kütle transfer, Q bir fazdan diğerine enerji transferi ve  $\vec{q}$  ısı akısıdır.  $\vec{F}$  kuvveti, sürüklenme kuvveti, kaldırma kuvveti, duvar yağlama kuvveti, sanal kütle kuvveti ve türbülans dağılım kuvveti olmak üzere beş kuvvetten oluşur.

### 2.1.2 Kritik Isı Akısı Modeli

Aşırı soğutulmuş kaynamalı akışta, enerji doğrudan duvardan sıvıya aktarılır. Bu enerjinin bir kısmı taşınım ısı akısı ile sıvının sıcaklığının artmasına ve

bir kısmı buharlaşma ısı akısı ile buhar oluşmasına neden olur. Arafaz ısı transferi ayrıca ortalama sıvı sıcaklığının artmasına da neden olur, ancak doymuş buhar yoğunlaşır. Buna ek olarak, kabarcık ayrılmasından sonra duvar çevresini dolduran sıvı ile ilgili döngüsel ortalama geçici enerji transferini modelleyen söndürme ısı akısı vardır. Bu temel mekanizmalar, Rensselaer Polytechnic Institute (RPI) olarak adlandırılan modelin temelleridir (Kurul and Podowski 1991).

Bu çalışmada kullanılan CHF modeline göre duvara yakın bölgede iki fazlı akışta, ısıtılmış duvardan aktarılan ısı akısı, sıvı faza aktarılan ısı akısı ( $q_l$ ) ve buhar fazına aktarılan ısı akısı ( $q_v$ ) olarak ikiye ayrılır. Duvardan sıvı faza aktarılan ısı akısı taşınım ( $q_c$ ), söndürme ( $q_a$ ) ve buharlaşma ( $q_e$ ) ısı akısı olarak üçe ayrılır. Çekirdekli kaynamadan ayrılmayı kritik ısı akısı koşullarında modellemek için çözüm sürecine buhar sıcaklığını dahil etmek gerekir. Bu gibi durumlarda enerjinin bir kısmı doğrudan duvardan buhara aktarılır. Böylece, toplam ısı akısı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_w = f(\alpha_l)(q_c + q_e + q_Q) + (1 - f(\alpha_l))q_v \quad (7)$$

Denklemden  $f(\alpha_l)$  sıvı fazın baskın olduğu olduğu ısıtılmış duvarın alan kesridir. Isı akıları aşağıdaki denklemler ile tanımlanır.

$$q_c = h_c(T_w - T_l)(1 - A_b) \quad (8)$$

$$q_Q = \frac{2k_l}{\sqrt{\pi \lambda_l t}}(T_w - T_l) \quad (9)$$

$$q_e = V_d N_w \rho_v h_{lv} f \quad (10)$$

$$q_v = h_v(T_w - T_v) \quad (11)$$

Denklemlerde  $T_w$ ,  $T_l$  ve  $T_v$  sırasıyla duvar, sıvı ve buhar sıcaklığı,  $h_c$  ve  $h_v$  ısı transfer katsayıları,  $k_l$  ısıl iletkenlik,  $\lambda_l$  difüzyivite,  $h_{lv}$  gizli buharlaşma ısı,  $\rho_v$  buhar yoğunluğu,  $V_d$  kabarcık ayrılma çapına göre kabarcığın hacmi, t periyodik zaman,  $A_b$  kabarcık ile kaplanmış etki alanı,  $N_w$  çekirdek bölgesi yoğunluğu ve f kabarcık ayrılma frekansdır.

Çekirdek bölgesi yoğunluğu duvar ısısına bağlı bir korelasyonla ifade edilir.

$$N_w = C^n (T_w - T_{sat})^n \quad (12)$$

Denklemden  $T_{sat}$  doyma sıcaklığıdır.  $n$  ve  $C$  deneysel parametreleri için Lemmert ve Chawla modeli ( $n=1.805$  ve  $C=210$ ) kullanılmıştır (Lemmert and Chawla 1977).

Kabarcık ayrılma çapı, kabarcıkların çekirdeklenme bölgesinden ayrıldığı andaki maksimum kabarcık çapıdır. Çekirdeklenme bölgesi yoğunluğu ile birlikte kabarcık ayrılma çapı, en zorlu duvar kaynatma kapatma modellerinden biridir. Bu çalışmada Tolubinski ve Kostanchuk (1970) modeli kullanılmıştır.

$$D_w = \min(0.0014, 0.0006e^{-T_{sub}/45}) \quad (13)$$

Etki alanı kabarcık ayrılma çapına ve çekirdek bölgesi yoğunluğuna bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$A_b = \min\left(1, K \frac{N_w \pi D_w^2}{4}\right) \quad (14)$$

$K$  sabiti Del Valle ve Kenning (1985) modelinden hesaplanmıştır.

$$K = 4.8e^{\left(-\frac{J_{a_{sub}}}{80}\right)} \quad (15)$$

$J_{a_{sub}}$  aşırı soğutulmuş Jacob sayısıdır ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$J_{a_{sub}} = \frac{\rho_l C_{pl} T_{sub}}{\rho_v h_{lv}} \quad (16)$$

Kabarcık ayrılma frekansı Cole (1960) korelasyonu ile hesaplanmıştır.

$$f = \frac{1}{T} = \sqrt{\frac{4g(\rho_l - \rho_v)}{3\rho_l D_w}} \quad (17)$$

Bu çalışmada kullanılan modelde CHF buharın hacim oranı aşağıda verilen değerlere ulaştığında oluşur (Tentner *et al.* 2006).

$$f(\alpha_v) = 1 - f(\alpha_l) = \begin{cases} 0 & \alpha_v < \alpha_{v,1} \\ \frac{1}{2} \left(1 - \cos\left(\pi \frac{\alpha_v - \alpha_{v,1}}{\alpha_{v,2} - \alpha_{v,1}}\right)\right) & \alpha_{v,1} \leq \alpha_v \leq \alpha_{v,2} \\ 1 & \alpha_v > \alpha_{v,2} \end{cases} \quad (18)$$

Denklemden  $\alpha$  hacim oranıdır. Modelde buhar hacim oranları  $\alpha_{(v,1)} = 0.90$ ,  $\alpha_{(v,2)} = 0.95$ 'tir. Kritik ısı akısı

buhar kesri bu değer aralığına ulaştığında meydana gelecektir.

### 2.1.3 Arayüzey Momentum Transferi

Sıvı ve buhar arasındaki ara yüzey momentum transferi sürüklenme kuvveti, kaldırma kuvveti, duvar yağlama kuvveti ve sanal kütle kuvveti ve türbülans dağılım kuvvetini içerir. İki fazlı akışta, ikincil fazın damlacıklar veya kabarcıklar oluşturduğu varsayılır.

Sürüklenme kuvveti, farklı hızlar nedeniyle damlacıkların veya kabarcıkların maruz kaldığı kuvveti ifade eder.

$$\vec{F}_D = \frac{C_D \mu_l A_i Re}{8d} (\vec{v}_V - \vec{v}_l) \quad (19)$$

Denklemden  $C_D$  sürüklenme kuvveti sabitidir ve Ishii modeli ile modellenmiştir (Ishii 1987).  $\mu_l$  sıvı fazın viskozitesi,  $A_i$  arayüzey alan konsantrasyonu,  $Re$  ortalama kabarcık çapı  $d$ 'ye bağlı Reynolds sayısıdır.

Kaldırma kuvveti, sıvı fazındaki hız gradyanları nedeniyle buhar fazına etki eden kuvveti temsil eder.

$$\vec{F}_L = -C_L \rho_l \alpha_v (\vec{v}_l - \vec{v}_V) \times (\nabla \times \vec{v}_l) \quad (20)$$

Denklemden  $C_L$  kaldırma kuvveti sabitidir ve Moraga modeli ile modellenmiştir (Moraga *et al.* 1999).

Türbülanslı dağılım kuvveti, dağınık akışlarda türbülanslı bir difüzyon görevi görür. Buharı duvarın çevresinden borunun merkezine uzaklaştırmada önemli bir rol oynar. Bu çalışmada Burns modeli ile modellenmiştir (Burns *et al.* 2004).

$$\vec{F}_{td} = C_{TD} K_{VI} \frac{D_l}{\sigma_{VI}} \left( \frac{\nabla \alpha_v}{\alpha_v} - \frac{\nabla \alpha_l}{\alpha_l} \right) \quad (21)$$

Denklemden  $K_{VI}$  arayüzey değişim sabitidir.  $C_{TD}=1$  ve  $\sigma_{VI}=1$  kabul edilmiştir.

Buhar fazı sıvı faza göre hızlandığında sanal kütle etkisi hesaba katılmalıdır. Sanal kütle kuvveti aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\vec{F}_{vm} = 0.5 \alpha_v \rho_l \left( \frac{\partial \vec{v}_l}{\partial t} + (\vec{v}_l \cdot \nabla) \vec{v}_l - \left( \frac{\partial \vec{v}_V}{\partial t} + (\vec{v}_V \cdot \nabla) \vec{v}_V \right) \right) \quad (22)$$

Duvar yağlama kuvveti, buhar fazı kabarcıklarını duvardan akışa iter.

$$\vec{F}_{wl} = C_{wl}\rho_l\alpha_V|(\vec{v}_l - \vec{v}_V)|_Z^2\vec{n}_w \quad (23)$$

Denklemden  $C_{wl}$  duvar yağlama sabiti,  $\vec{n}_w$  birim normal vektördür.

#### 2.1.4 Arayüzey Enerji Transferi

Arayüzey enerji transferi, yakın duvar bölgesinde sıvı fazdan buhar fazına ısı transferini ve aşırı soğutulmuş bölgede buhar ve sıvı fazları arasındaki ısı transferini içerir. Kabarcıklar duvardan ayrılıp aşırı soğutulmuş bölgeye hareket ederken, kabarıktan sıvıya ısı transferi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$q_{lt} = h_{sl}(T_{sat} - T_l) \quad (24)$$

Denklemden  $h_{sl}$  hacimsel ısı transfer katsayısıdır. Bu çalışmada ısı transfer katsayısının belirlenmesinde Ranz-Marshall modeli uygulanmıştır (Ranz and Marshall 1952).

Buhar fazına ısı transferi Lavieville modeli ile hesaplanmıştır (Lavieville *et al.* 2006). Bu modelde buharın doyma sıcaklığını hızlı buharlaşma ve yoğunlaşma ile koruduğu varsayılır.

$$q_{vt} = \frac{\alpha_V\rho_V C_{p,V}}{\delta t} (T_{sat} - T_V) \quad (25)$$

Denklemden  $\delta t$  zaman skalası, ve  $C_{p,v}$  izobarik ısı kapasitesidir.

#### 2.1.5 Arayüzey Kütle Transferi

Arayüzey kütle transferi, yakın duvar bölgesindeki sıvının buharlaşması ve kitlesel akıştaki sıvı fazın buharlaşması veya buharın yoğunlaşması olarak ikiye ayrılabilir. Yakın duvar bölgesindeki sıvı buharlaşması aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$m_E = \frac{q_E}{h_{lv} + C_{p,l}\Delta T_{sub}} \quad (26)$$

Kitlesel akıştaki kütle transferi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$m = m_{lt} + m_{vt} = \frac{q_{lt} + q_{vt}}{h_{lv}} \quad (27)$$

#### 2.1.6 Türbülans Modeli

Çok fazlı akışlarda momentum denklemlerinde modellenen parametre sayısı fazla olduğundan, çok fazlı akış simülasyonlarında türbülans modellemesi son derece karmaşıktır. Bu çalışmada RNG k-ε

türbülans modeli kullanılmıştır (Yakhot and Orszag 1986).

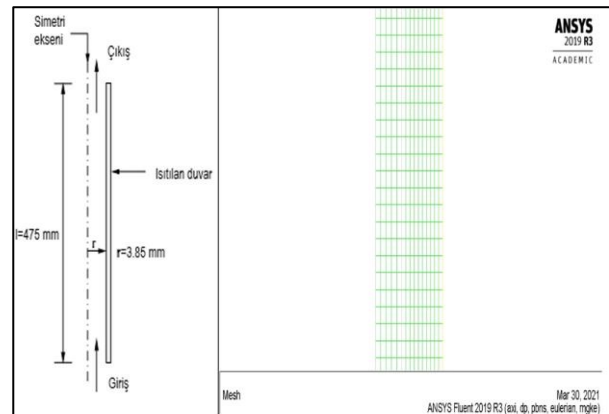
Duvara yakın bölge viskoz alt tabaka, tampon tabaka ve tam türbülanslı tabaka olmak üzere üç alt tabakaya bölünür (Pope 2000). Türbülans modeli uygun duvar fonksiyonu ile birlikte kullanılmalıdır. Duvar fonksiyonları, duvarla türbülans bölgesi arasında viskozite etkilerini ilişkilendirmek amacıyla kullanılır. Bu çalışmada standart duvar fonksiyonu RNG k-ε türbülans modeli ile birlikte kullanılmıştır. Standart duvar fonksiyonu, viskoz alt tabakada ve tampon tabakada denklemleri çözmek için deneysel bir korelasyon kullanır. CHF simülasyonlarında  $Y^+ > 50$  olacak şekilde türbülans modellemesinin yapılması önerilmektedir (Dong *et al.* 2018).

### 2.2 Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği Simülasyonu

Sayısal analiz ANSYS Fluent 2019 R3 akademik yazılımı ile yapılmıştır.

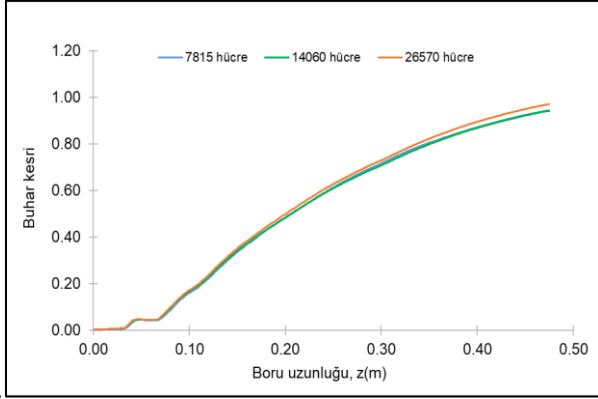
#### 2.2.1 Geometri ve Sınır Koşulları

HAD simülasyon yöntemini doğrulamak için Waterhead (1963) tarafından yayınlanan yukarı akışlı bir dikey borudaki CHF deney verileri kullanılmıştır. Bu verilerin doğrulama için seçilmesinin nedeni deney koşullarının ve ölçülen CHF değerlerinin açıkça tanımlanmış olmasıdır. HAD simülasyonu için akış geometrisi 7.7 mm iç çapında ve 475 mm uzunluğunda bir boru olarak oluşturulmuştur. Boru, akışın yönü yukarı doğru olacak şekilde dikey yönlendirilmiştir. Isı akısı boru duvarına uygulanmaktadır (Şekil 1). Simülasyon süresinden tasarruf etmek için HAD alanı iki boyutlu eksen simetrik sınır koşulları uygulanarak modellenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. (a) Akış geometrisi ve HAD alanı.

Sırasıyla 7815, 14060 ve 26570 hücre sayısı içeren ağlarda ağdan bağımsızlık testleri yapılmıştır. Şekil 2’de sonuçların benzer olduğu görülmektedir. Ancak ağın genişlik/uzunluk oranı 1’den farklılaştıkça sayısal yöntemin yakınsaması zorlaştığından bu çalışmada 7815 hücre sayısı kullanılmıştır. Duvara bitişik olan hücre kalınlığı, her duvara bitişik hücrenin merkezi log-law tabakasında,  $30 < Y^+ < 300$ , olacak sekildedir.



Şekil 2. Ağ yapısından bağımsızlık çalışması.

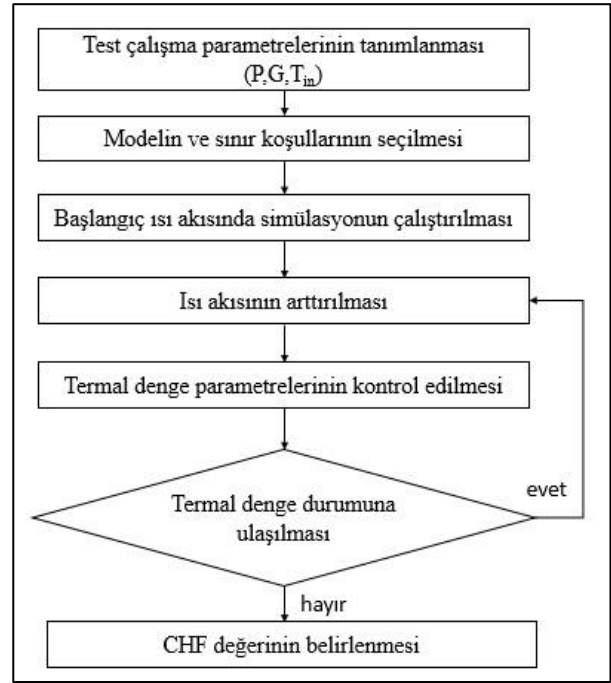
### 2.2.2 Sayısal Yöntem

Sabit basınçta ( $P=13.8$  MPa) farklı çalışma koşullarında CHF değerleri hesaplanmıştır. Uygulanan modeli doğrulamak için üç grup test koşulu seçilmiştir (Çizelge 1). Her grup sabit kütle akısında ( $G=940, 1670$  ve  $2650$   $\text{kg/m}^2\text{s}$ ) değişen giriş sıcaklığına sahiptir ( $\Delta T_{\text{sub}}=T_{\text{sat}}-T_{\text{in}}=20,30,40,50,60,70,80,90,100$  K).

Çizelge 1. Başlangıç ve sınır koşulları

Konum	Parametre	Değer
Giriş	Kütle akısı ( $\text{kg/m}^2\text{s}$ )	940, 1670, 2650
	Sıcaklık (K)	508.68 - 588.68
	Doyma sıcaklığı (K)	608.68 K
Çıkış	Basınç (MPa)	13.8

Uygulanan HAD simülasyonu belirli bir ısı akısında kararlı termal denge durumu hesaplamasından oluşur (Şekil 3).



Şekil 3. HAD simülasyonu ile CHF belirlenmesi.

Her bir test için, giriş sınır koşulu sabit sıcaklıkta tam gelişmiş bir boru akışı olarak tanımlanmıştır. Giriş hızı sabit bir sıcaklığa sahip tam gelişmiş akış hızı profili olarak tanımlanmıştır. Tam gelişmiş giriş hızı dağılımı aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır (Kim *et al.* 2016).

$$v(x, y) = \frac{8G}{7\rho_l} \left( \frac{r - \sqrt{x^2 + y^2}}{r} \right)^{1/7} \quad (28)$$

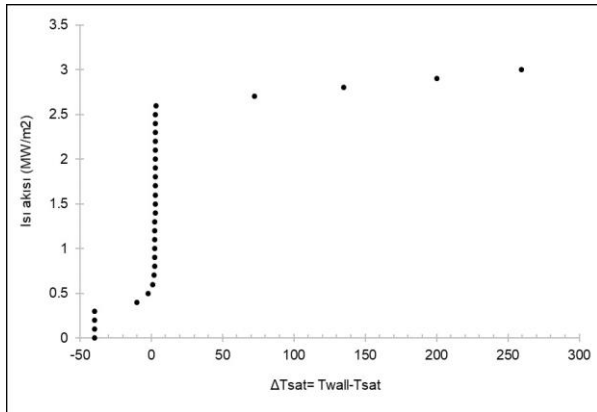
Denklemden  $G$  kütle akısı ( $\text{kg/m}^2\text{s}$ ),  $\rho_l$  sıvı yoğunluğu ( $\text{kg/m}^3$ ) ve  $r$  borunun iç yarıçapıdır (m). Böylece denklem kullanılarak, kütle akısı, sıvının yoğunluğu veya boru yarıçapı değiştirilerek istenen giriş akış koşulu sağlanabilir. Çıkış ise basınç durumuna ayarlanmıştır. Akış yönünde eşit ısı akısı duvar yüzeyi boyunca uygulanmıştır. Uygulanan ısı akısı  $0.1$   $\text{MW/m}^2$  aralıklarla DNB tetiklenene kadar arttırılmıştır. Duvar sıcaklığının ani bir artış gösterdiği ısı akısı değeri kritik ısı akısı olarak belirlenmiştir.

### 3. Bulgular

Örnek test ( $P=13.8$  MPa,  $G=1670$  kg/m<sup>2</sup>s,  $T_{in}=558.68$  K,  $\Delta T_{sub}=50$  K) için HAD yazılımı ile elde edilen sonuçlar ve değerlendirme verilmiştir. Diğer testler için de aynı yöntem uygulanmıştır.

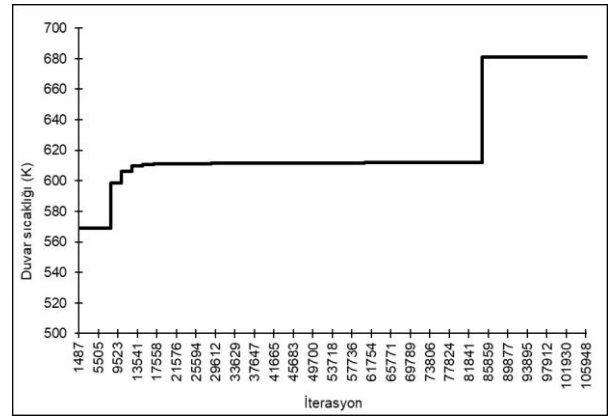
Uygulanan ısı akısına göre duvarın sıcaklığındaki ( $\Delta T_{sat}=T_w-T_{sat}$ ) değişimi veren kaynama eğrisi Şekil 4'te verilmiştir. Başlangıçta ısı akısı arttırıldıkça duvar sıcaklığında az bir artış olduğu gözlenmiştir. 2.6 MW/m<sup>2</sup>'den büyük ısı akılarında duvar sıcaklığında ani ve hızlı bir artış gözlenmiştir. Böylece kritik ısı akısı 2.6 MW/m<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir.

HAD simülasyonunda duvar sıcaklığının davranışı ısı transferinin üç modunu temsil etmektedir: tek fazlı ısı transferi, çekirdekli kaynamalı ısı transferi ve çekirdekli kaynamadan ayrılma. Düşük ısı akılarında (CHF'sinin %25'inden düşük değerlerde,  $\approx 0.6$  MW/m<sup>2</sup>), ısı transferi tek fazlı ısı transferidir. Bu bölgede, çekirdek kaynaması henüz tetiklenmediğinden ısı transferi katsayısı nispeten düşüktür. Isı akısı arttıkça,  $\Delta T_{sat} \approx 2$  K'e yakın olduğu bölgede ısı transferi modu çekirdekli kaynamaya geçer. Daha sonra kaynama ısı transferinin hafifçe azaldığı ve nihayet çekirdekle kaynamadan ayrılmanın belirlendiği bölge gözlemlenir (Isı akısı  $> 2.6$  MW/m<sup>2</sup>). Bu bölgede simülasyonda duvar sıcaklığında ani bir artış gözlemlenir.



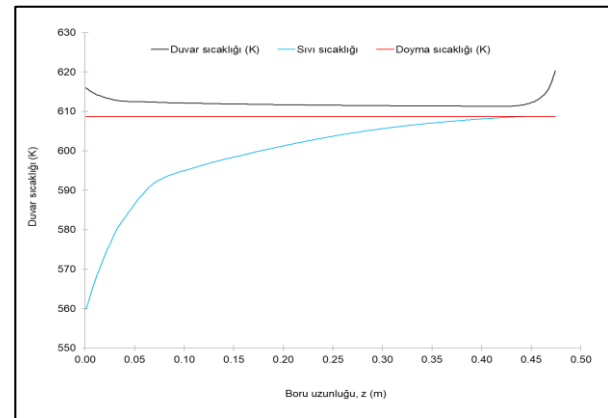
Şekil 4. Uygulanan ısı akısına göre duvarın sıcaklığındaki değişim.

Simülasyondaki iterasyon sayısına bağlı olarak duvar sıcaklığındaki değişim Şekil 5'te verilmiştir. Kritik ısı akısı değerine ulaşıldıktan sonra, ısı akısı arttırıldığında HAD simülasyonu kararsız hale gelmiştir ve duvar sıcaklığı ani bir şekilde artmıştır.



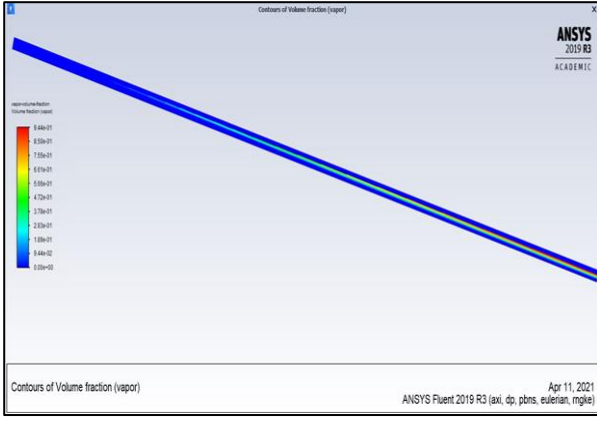
Şekil 5. İterasyon sayısına bağlı olarak duvar sıcaklığındaki değişim.

Boru uzunluğu boyunca sıcaklık değişimi Şekil 6'da verilmiştir. Isıtılan uzunluk boyunca başlangıçta duvar sıcaklığı doyma sıcaklığından fazla olsa da sıvı hala aşırı soğutulmuş sıvıdır. Duvara bitişik hücredeki sıvının sıcaklığı  $z \approx 0.40$  m'de doyma sıcaklığına ( $T_{sat}=608.68$  K), erişir ancak boru merkezindeki sıvı hala aşırı soğutulmuş sıvıdır (Şekil 7). Isıtılan boru uzunluğun sonuna doğru ( $z \approx 0.42$  m), buhar hacim oranı kritik değeri (0.90) aşar, duvar sıcaklığı aniden yükselir, buhar kızgın buhar olur. Duvar sıcaklığındaki ani artış, buhar hacim oranı ile doğrudan bağlantılıdır.



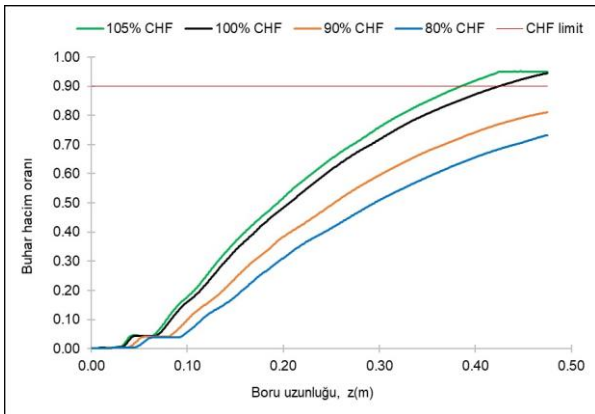
Şekil 6. Boru uzunluğu boyunca hesaplanan sıvı ve duvar sıcaklığı.





Şekil 7. CHF değerinde buhar kesri dağılımı

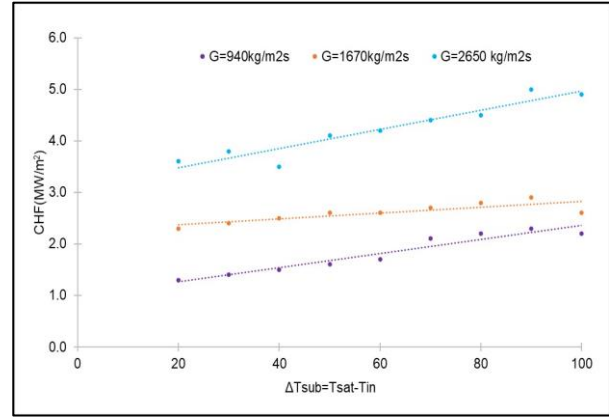
Uygulanan farklı ısı akılarında buhar hacim oranının boru uzunluğu boyunca değişimi Şekil 8'de verilmiştir. %100 CHF için hesaplanan kritik ısı akısını ( $CHF=2.6 \text{ MW/m}^2$ ), %105 CHF ısı akısının  $1.05 \times CHF$  olduğu değeri, %90 CHF ısı akısının  $0.9 \times CHF$  olduğu değeri ve %80 CHF ısı akısının  $0.8 \times CHF$  olduğu değeri göstermektedir. Hesaplanan buhar hacim oranının uygulanan ısı akısına bağlı olduğu ve CHF tahmini için bir parametre olarak kullanılabilceği görülmektedir (Vyskocil and Macek 2012). Hesaplanan buhar hacim oranı kritik değeri (0.90), %100 CHF değerinde  $z \approx 0.43 \text{ m}$ 'de, %105 CHF değerinde  $z \approx 0.40 \text{ m}$ 'de aşmaktadır. Uygulanan ısı akısı  $\leq 90\%$  CHF olduğunda ise hesaplanan buhar hacim oranı kritik değerin (0.90) altında kalmaktadır.



Şekil 8. Farklı ısı akıları için ısıtılmış duvar boyunca buhar hacim oranı.

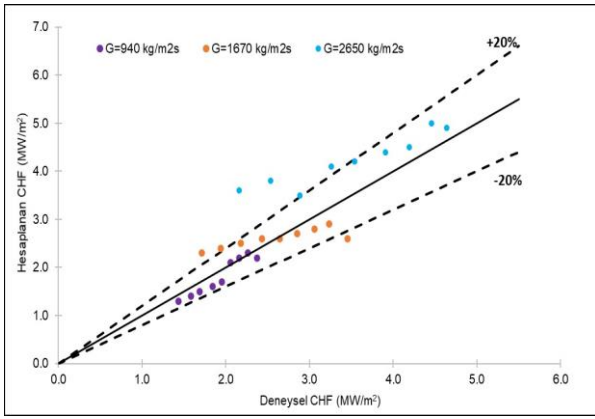
CHF tahmininin duvara yakın bölgede buhar hacim oranı ile ilgili olduğuna dikkat edilmelidir. Duvara yakın bölgede hesaplanan buhar hacim oranını etkileyen kaldırma kuvveti ve türbülanslı dağılım kuvveti gibi sayısal modeller değiştirilirse buhar hacim oranı değerleri farklı olabilir.

Sabit basınçta farklı kütle akısı ve giriş sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilen 27 test için kütle akısına ve suyun boruya giriş sıcaklığındaki değişime bağlı olarak hesaplanan CHF değerleri Şekil 9'da verilmiştir. Buna göre, belirli bir kütle akısı değerinde suyun giriş sıcaklığı arttıkça CHF değeri azalır. Belirli bir giriş sıcaklığı değerinde ise artan kütle akısı ile CHF değerinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 9. Kütle akısına ve giriş sıcaklığına bağlı olarak CHF değişimi.

HAD simülasyonundan elde edilen sonuçlar Waterhead (1963) tarafından yayınlanan yukarı akışlı bir dikey borudaki CHF deney verileri ile karşılaştırılmıştır. Hesaplanan CHF değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması Şekil 10'da verilmiştir. Düşük kütle akısında ( $G=940 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ) hesaplanan CHF değerleri deneysel değerler ile uyumludur ve %20'den daha az bir sapma ile belirlenmiştir.  $G=1670 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 'de  $\Delta T_{sub}=20 \text{ K}$  ve  $30 \text{ K}$ 'de hesaplanan ve deneysel CHF arasında sapma %20'den daha yüksektir.  $G=2650 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 'de  $\Delta T_{sub}=20 \text{ K}$ ,  $30 \text{ K}$  ve  $50 \text{ K}$ 'de hesaplanan ve deneysel CHF arasında sapma %20'den daha yüksektir. CHF değerleri ile deneysel değerler karşılaştırıldığında ortalama %16'lık bir sapma hesaplanmıştır. Aşırı soğutulmuş akış koşullarında, karmaşık duvar kaynama olgusu dikkate alındığında genellikle yaklaşık %50 sapma ile elde edilen sonuçlar kabul edilir (Kim *et al.* 2016).



**Şekil 10.** Hesaplanan CHF değerlerinin deneysel değerler ile karşılaştırılması.

Hesaplanan CHF'sı deneysel değerden daha yüksek olması, hesaplanan buhar hacim oranının daha küçük olduğunu veya kritik buhar hacim oranının gerçek değerden daha yüksek olduğunu göstermektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, RPI duvar kaynama modeline dayalı CHF modelinin hesaplamalı akışkanlar dinamiği simülasyonu, dikey bir boruda aşırı soğutulmuş akışta çekirdekli kaynamadan ayrılmayı incelemek ve kritik ısı akısını hesaplamak için ANSYS Fluent 2019 R3 yazılımı ile uygulanmıştır. Gerçekleştirilen 27 test için hesaplanan sonuçlar, mevcut çalışmada kullanılan modelin belirtilen çalışma koşullarında CHF'ni tahmin etmeye uygun olduğunu göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Homojen ısıtılan borular için, kaynama eğrisi yöntemi ve buhar hacim oranı hesabı kritik ısı akısını tahmin etmek için kullanılabilir.
- Duvar sıcaklığındaki artış, kritik buhar hacim oranından daha yüksek olan duvara yakın bölgedeki buhar hacim oranı tarafından tetiklenir.
- CHF değeri, sabit kütle akısında azalan giriş sıcaklığı ve sabit giriş sıcaklığında artan kütle akısı ile artmıştır.
- CHF tahmini doğruluğu çalışma koşullarından etkilenir.
- Uygulanan modelin düşük kütle akısında ve düşük giriş sıcaklıklarında yüksek doğrulukla CHF tahmini yaptığı gösterilmiştir.

- Yüksek kütle akılarında giriş sıcaklığı doyma sıcaklığını yaklaştıkça hesaplanan ve deneysel CHF arasındaki sapmanın arttığı gözlemlenmiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, İstanbul Bilgi Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (BAP) tarafından 2019.01.010 numaralı proje ile maddi olarak desteklenmiştir. Doç. Dr. Elif Aslı Yetkin'e çalışmadaki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

#### 5. Kaynaklar

- Azhar, M., 2019. Numerical Study of Nucleate Boiling Flows Using ANSYS Fluent. Proceedings of the 4th World Congress on Momentum, Heat and Mass Transfer. Paper No ICMFHT 114.
- Bartolemei, G.G. and Chanturiya, V.M., 1967. Experimental study of true void fraction when boiling subcooled water in vertical tubes. *Thermal Engineering*, **14**, 123-128.
- Bartolemei, G.G. and Gorburov, V.I., 1969. Experimental study of vapour phase condensation in liquid subcooled below saturation temperature. *Heat Production*, **12**, 58-62.
- Becker, K.M., Ling, C.H., Hedberg S. and Strand G., 1983. An experimental investigation of post dryout heat transfer. KTH-NEL-33.
- Burns, A. D., Frank, T., Hamill, I. and Shi, J. M., 2004. The Favre averaged drag model for turbulent dispersion in Eulerian multi-phase flows. 5th International Conference on Multiphase Flow. Paper No 392.
- Celata, G. P., Cumo, M. and Mariani, A., 1993. Burnout in highly subcooled water flow boiling in small diameter tubes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **36(5)**, 1269–1285.
- Chen, Y., 2012. An Overview of Heat Transfer Phenomena. Kazi, S.N., InTechOpen, 193-218.
- Cole, R., 1960. A photographic study of pool boiling in the region of the critical heat flux. *AIChE Journal*, **6(4)**, 533–538.

- Del Valle, V. H. and Kenning, D. B. R., 1985. Subcooled flow boiling at high heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **28**, 1907–1920.
- Dong, X., Zhang, Z., Liu, D., Tian, Z. and Chen, G., 2018. Numerical Investigation of the Effect of Grids and Turbulence Models on Critical Heat Flux in a Vertical Pipe. *Frontiers in Energy Research*, **6(58)**, 1-11.
- Filho, F. A. B., Ribeiro, G. B. and Caldeira A. D., 2015. A verification and validation of the new implementation of subcooled flow boiling in a CFD code. International Nuclear Atlantic Conference.
- Guerrero, E., Muñoz, F. and Ratkovich, N. (2017). Comparison between Eulerian and VOF models for two-phase flow assessment in vertical pipes. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, **7(1)**, 73 - 84.
- Ishii, M., 1987. Two-fluid model for two phase flow. International Workshop on Two-phase Flow Fundamentals.
- Kim, S. J., Rao, D. V., Okhuysen, B., Johns, R. and Baglietto, E., 2016. A CFD simulation effort on the Departure from Nucleate Boiling ( DNB ) in sub-cooled flow. OECD/NEA & IAEA Workshop on Computational Fluid Dynamics for Nuclear Reactor Safety.
- Kim, S. J., 2018. A status review on DNB prediction using CASL baseline boiling model and possible suggestions regarding wall boiling closures. United States.
- Kurul, N. and Podowski, M. Z., 1991. On the modeling of multidimensional effects in boiling channels. Proceedings of the 27th National Heat Transfer Conference.
- Lavieville, J., Quemerais, E., Mimouni, S., Boucker, M. and Mechtoua, N., 2006. NEPTUNE CFD V1.0 Theory Manual, EDF.
- Lemmert, M. and Chawla, L. M., 1977. Heat Transfer Boiling. Hahne, E. and Grigull, U., Academic Press.
- Moraga, F. J., Bonetto, F. J. and Lahey, R. T., 1999. Lateral forces on spheres in turbulent uniform shear flow. *International Journal of Multiphase Flow*, **25(6-7)**, 1321–1372.
- Pope, S. B., 2000. Turbulent Flows. Cambridge: Cambridge University Press. 802.
- Ranz, W. E. and Marshall, W. R., 1952. Evaporation from drops. *Chemical Engineering Progress*, **48**, 141–146.
- Tentner, A., Lo, S., Loilev, A., Melnikov, V., Samigulin, M., Ustinenko, V. and Kozlov, V., 2006. Advances in computational fluid dynamics modeling of two-phase flow in a boiling water reactor fuel assembly. Proceedings of International Conference on Nuclear Engineering.
- Tolubinski, V. I. and Kostanchuk, D. M., 1970. Vapor bubbles growth rate and heat transfer intensity at subcooled water boiling. Proceedings of the 4th International Heat Transfer Conference.
- Tong, L. S., 1967. Prediction of departure from nucleate boiling for an axially non-uniform heat flux distribution. *Journal of Nuclear Energy*, **21(3)**, 241–248.
- Tong, L. S. and Tang, Y.S., 1997. Boiling Heat Transfer and Two-Phase Flow, Second Edition. Hewitt, G.F. and Tien, C.L., Taylor and Francis, 1-5.
- Vyskocil, L. and Macek, J., 2012. CFD simulation of critical heat flux in a tube. Computational Fluid Dynamics (CFD) for Nuclear Reactor Safety Applications - Workshop Proceedings.
- Vyskocil, L. and Macek, J., 2015. CFD simulation of the departure from nucleate boiling. International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics, 3915–3927.
- Waterhead, R. J., 1963. Nucleate Boiling Characteristics and the Critical Heat Flux Occurrence in Subcooled Axial-Flow Water Systems. United States.
- Weisman, J. And Pei, B. S., 1983. Prediction of Critical Heat Flux in Flow Boiling at Low Qualities. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **26(10)**, 1463–1477.
- Yakhot, V. and Orszag, S. A., 1986. Renormalization group analysis of turbulence I Basic theory. *Journal of Scientific Computing*, **1(1)**, 3–51.

#### İnternet kaynakları

- 1-  
[https://ansyshelp.ansys.com/account/secured?returnurl=/Views/Secured/corp/v201/en/flu\\_th/flu\\_th.html](https://ansyshelp.ansys.com/account/secured?returnurl=/Views/Secured/corp/v201/en/flu_th/flu_th.html), (14.03.2022).