



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXII

SAYI / NUMBER: 3

HAZİRAN / JUNE 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 3

e – ISSN: 2149-3367

HAZİRAN 2022

JUNE 2022



## **Derginin Amacı ve İçeriği**

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

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

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

Ocak 2015 itibaren dergimiz; yayınlanma 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 evrimii 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

#### BİYOLOJİ / BIOLOGY (10)

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> TiO <sub>2</sub> , Ag ve TiO <sub>2</sub> @Ag Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kök Hücreler Üzerindeki Etkilerinin in vitro Değerlendirilmesi Synthesis and Characterization of TiO <sub>2</sub> , Ag and TiO <sub>2</sub> @Ag Nanoparticles via Assessing the Effects on Stem Cells in vitro Serap YEŞİLKIR BAYDAR, Melahat BAĞIROVA, Adil ALLAHVERDİYEV, Emrah Şefik ABAMOR	<b>031001 (454-464)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Karate Zeon Pestisitinin Mutajenik Aktivitesinin Ames Testi ile Değerlendirilmesi Assessment of Mutagenic Activity of Karate Zeon Pesticide by Ames Test Arzu ÖZKARA	<b>031002 (465-469)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> <i>Azotobacter vinelandii</i> CA6 FeS1 Proteininin Klonlanması, İfadesi ve Karakterizasyonu Cloning, Overexpression and Characterization of the FeS1 Protein from <i>Azotobacter vinelandii</i> CA6 Burak Veli KABASAKAL	<b>031003 (470-476)</b>

#### FİZİK / PHYSICS (11)

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> In, Ag, Al Katkılı Kurşunsuz Sn-Zn Lehim Alaşım Sistemlerinin Mekanik ve Mikroyapısal Özellikleri Mechanical and Microstructural Properties of In, Ag, Al Doped Lead-Free Sn-Zn Solder Alloy Systems Esra ÖZTÜRK	<b>031101 (477-485)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Özel ve Genel Görelilik Teorilerine Alternatif Görelilik Teorisi Alternative Theory of Relativity to Theories of Special and General Relativity İsmail Tunahan ŞAHİN	<b>031102 (486-497)</b>



*KİMYA / CHEMISTRY (12)*

<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Bakır(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Atık Portakal Kabuğu İle Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar</p> <p>Studies on the Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Properties of Waste Orange Peel in the Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions</p> <p>Mutlu CANPOLAT, Yalçın ALTUNKAYNAK, Ömer YAVUZ</p>	<p><b>031201 (498-507)</b></p>
<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Farklı Amin Grupları İçeren Yeni 1,2,3-Triazol bileşikleri: Sentez, Karakterizasyon ve Ksantin Oksidaz üzerine in Siliko Çalışmalar</p> <p>Novel 1,2,3-Triazole Compounds Containing Different Amine Groups: Synthesis, Characterization and in Silico Studies on Xanthine Oxidase</p> <p>Ayşe TAN</p>	<p><b>031202 (508-516)</b></p>
<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Pirazol Temelli Yeni Bir Kopolimerin [poli(1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat-ko-stiren)] Termal Bozunma Kinetiği</p> <p>Thermal Degradation Kinetics of a Novel Pyrazole Based Copolymer [poly(1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate-co-styrene)]</p> <p>Adnan KURT, Murat KOCA</p>	<p><b>031203 (517-527)</b></p>
<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Bitkisel Esaslı Boyarmaddelerle Boyanmış Cerrahi Maskelerin Renk Haslık Değerlerinin İncelenmesi</p> <p>Investigation of the Color Fastness Values of Surgical Masks Dyed With Herbal-Based Natural Dyes</p> <p>Nazan AVCIOĞLU KALEBEK, Tuğçe ÇOKAN</p>	<p><b>031204 (528-535)</b></p>

*MATEMATİK & İSTATİSTİK / MATHEMATICS & STATISTICS (13)*

<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Genelleştirilmiş 1-Tipinden Gauss Tasvirine Sahip Minkowski Uzayının Yarı-Riemann Alt Manifoldları</p> <p>Pseudo-Riemannian Submanifolds of Minkowski Space with Generalized 1-Type Gauss Map</p> <p>Burcu BEKTAŞ DEMİRCİ</p>	<p><b>031301 (536-551)</b></p>
--	--------------------------------

<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Büyük Veride Hiyerarşik Kümeleme Yöntemlerinin Kofenetik Korelasyon Katsayısı ile Karşılaştırılması</p> <p>Comparison of Hierarchic Clustering Methods with Cophenetic Correlation Coefficient in Big Data</p> <p>Sinan SARAÇLI, Murat AKŞİT</p>	<p><b>031302 (552-559)</b></p>
<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Tamamlanmış Blok ve Tamamen Rasgele Tasarımdan Oluşan Bir Karma Tasarımda Genel Alternatif için Önerilen Testler</p> <p>Proposed Tests for The General Alternative in A Mixed Design Consist of Completely Randomized and Randomized Block Design</p> <p>Hasan Hüseyin GÜL, Hülya BAYRAK</p>	<p><b>031303 (560-569)</b></p>

## MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

### *BİLGİSAYAR & BİLİŞİM / COMPUTER & INFORMATICS (51)*

<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Tıbbi Verilerde Heinz Ortalamasına Dayalı Yeni Sentetik Veriler Üreterek Veri Kümesini Dengeleme</p> <p>Balancing the Dataset by Generating New Synthetic Data Based on Heinz Mean in Medical Data</p> <p>İbrahim Halil GÜMÜŞ, Serkan GÜLDAL</p>	<p><b>035101 (570-576)</b></p>
<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Boruta Öznitelik Seçimi Algoritması ve Derin Öğrenme Yöntemleri Kullanılarak Covid-19 Hastalığının Prognozunun Tahmini</p> <p>Prediction of the Prognosis of Covid-19 Disease Using Deep Learning Methods and Boruta Feature Selection Algorithm</p> <p>Nedim MUZOĞLU, Melike KAYA KARAASLAN, Ahmet Mesrur HALEFOĞLU, Bekir Sıddık Binboğa YARMAN</p>	<p><b>035102 (577-587)</b></p>

### *ELEKTRİK & ELEKTRONİK / ELECTRICAL & ELECTRONICS(52)*

<p><b>Araştırma Makalesi / Research Article</b></p> <p>Güneş Işınım Tahmini için Farklı Güneşlenme Durumlarından Faydalanan Hibrit Bir Yöntem Tasarımı</p> <p>Design of a Hybrid Method Exploiting Different Insolation States for Solar Radiation Forecasting</p> <p>Fatimetou H'meinde MAHAM, Emre AKARSLAN</p>	<p><b>035201 (588-596)</b></p>
---	--------------------------------

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Kağıt Tabanlı Kolorimetrik Yöntemle Askorbik Asit (Vitamin C) Tayini Determination of Ascorbic Acid (Vitamin C) with Paper Based Colorimetric Method Akif Göktuğ BOZKURT	<b>035401 (597-606)</b>
--	-------------------------

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> HGM Küre Uygulamasının Dijital Harita Arşivlemede Kullanılabilirliği: Pervititch Haritaları Örneği The Utility of GDM Globe Application in Digital Map Archiving: Case of Pervititch Maps Abdulgafur ÇAPADIŞ, Ömer Gökberk NARİN, Mustafa YILMAZ, Mevlüt GÜLLÜ	<b>035501 (607-614)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> GNSS Tekniği ile Düşey Yöndeki Deformasyonların Araştırılması Investigation of Vertical Deformations with GNSS Technique Burhaneddin BİLGEN, Cevat İNAL	<b>035502 (615-625)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Gerçek-Zamanlı GNSS VADASE Yaklaşımının Düşey Yönlü Dinamik Hareketleri Yakalayabilme Kabiliyetinin İncelenmesi Investigation of Real-Time GNSS VADASE Approach Capability of Capturing Vertical Dynamic Movements Barış KARADENİZ, Mert Bezciolu, Cemal Özer Yiğit, Ahmet Anıl DİNDAR, Özgür AVCI	<b>035503 (626-636)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Deprem Sonrası Kadastral Noktaların Koordinatlarının Güncellenmesi: 20.07.2017 Bodrum Kos Depremi Örneği Updating the Coordinates of the Cadastral Sites After the Earthquake: Example of the 20.07.2017 Bodrum-Kos Earthquake Fuat ÇINAR, İbrahim TIRYAKIOĞLU	<b>035504 (637-644)</b>

*İNŞAAT & ULAŞTIRMA / CIVIL ENGINEERING & TRANSPORTATION (56)*

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b>  Tarihi Yapıların Restorasyonunda Taşıyıcı Duvar İmalatlarının Numerik Olarak Modellenmesi: Duvar Katmanı Analizi  Numerical Modeling Of Bearing Wall Manufacturing In The Restoration Of Historic Buildings: Wall Layer Analysis  Ahmet Sertaç KARAKAŞ, Tarık Serhat BOZKURT	<b>035601 (645-653)</b>
--	-------------------------

*KİMYA & METALURJİ VE MALZEME / CHEMISTRY & METALLURGY AND MATERIALS (57)*

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b>  Elektroçirime Yöntemi ile Antitüberkülostatik İlaç Yüklü Nanofiber Üretimi ve Karakterizasyonu  Production and Characterization of Antituberculostatic Drug-Loaded Nanofibers by Electrospinning Method  Hilal İrem ONURLU, Dilek BİLGİÇ ALKAYA, Serap AYAZ SEYHAN, Sümeyye CESUR, Oğuzhan GÜNDÜZ	<b>035701 (654-661)</b>
<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b>  Muz Yalancı Gövde Atıklarından NH <sub>4</sub> OH-KOH Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretim Olanaklarının Araştırılması  Investigation of the NH <sub>4</sub> OH-KOH Pulping Possibilities of Banana Pseudo-stem Wastes  Meryem ONDARAL, Evren ERSOY KALYONCU	<b>035702 (662-674)</b>

*MADEN & JEOLJİ / MINES, & GEOLOGICAL (58)*

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b>  Suluova Havzasındaki (Amasya, K-Türkiye) Gömülü Sedimanter Birimlerin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri  Geological, Mineralogical and Geochemical Properties of Burried Sedimentary Units in the Suluova Basin (Amasya, N-Turkey)  Tülay ALTAY, Murat ŞENTÜRK	<b>035801 (675-688)</b>
---	-------------------------

<b>Araştırma Makalesi / Research Article</b> Seryum Oksit (CeO <sub>2</sub> ) Nanopartikülü İlave Edilen Biyodizel-Dizel (B20) Karışımının Performans ve Emisyonlara Etkisinin Araştırılması Investigation of Performance and Emissions Effect of Biodiesel-Diesel (B20) Mixture Added Cerium Oxide (CeO <sub>2</sub> ) Nanoparticle Berkan AYDIN, Mehmet ÇELİK	<b>035901 (689-702)</b>
--	-------------------------

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 031001 (454-464)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 031001 (454-464)

DOI: 10.35414/akufemubid.1030781

Araştırma Makalesi / Research Article

## Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>, Ag and TiO<sub>2</sub>@Ag Nanoparticles via Assessing the Effects on Stem Cells in vitro

Serap YEŞİLKIR BAYDAR<sup>1,2,\*</sup>, Melahat BAĞIROVA<sup>3</sup>, Adil ALLAHVERDİYEV<sup>4</sup>, Emrah Şefik ABAMOR<sup>5</sup><sup>1</sup> Istanbul Gelisim University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Biomedical Engineering, Istanbul.<sup>2</sup> Istanbul Gelisim University, Life Sciences and Biomedical Engineering Application and Research Centre, Istanbul.<sup>3</sup> V.Akhundov Scientific Research Medical Preventive Institute, Baku.<sup>4</sup> Yıldız Technical University, Faculty of Chemistry and Metallurgical, Department of Bioengineering, Istanbul.

e-posta: \*Corresponding Author: syesilkir@gelisim.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6311-4302>  
 dr.melahatb@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6018-832X>  
 adilmoglu@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7031-5986>  
 esabamor@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9174-4528>

Geliş Tarihi: 07.12.2021

Kabul Tarihi: 09.06.2022

### Abstract

Stem cells and nanotechnology are two of the most talented research areas and a new area called stem cell nanotechnology has emerged. With knowledge of nanoparticles's inter- and intra-cellular transport abilities, developments on stem cell nanotechnology increases. The aim of this study is to investigate the effects of different featured nanoparticles silver, titaniumdioxide and titaniumdioxide-silver combination on human adipose tissue derived mesenchymal stem cells (ADMSCs), for the first time. Cell culture experiments and characterization parameters were practiced for ADMSCs. Moreover, nanoparticles were synthesized, Zeta and SEM characterization protocols were performed. MTT assay was performed for cytotoxicity. Cells were differentiated into adipocytes and osteocytes. The effects of nanoparticles on ADMSC differentiation were studied by staining protocols. Results showed effects of nanoparticles differ from each other. TiO<sub>2</sub> NPs were non-toxic up to 20 µg/mL. Ag NPs have a significant proliferative effect at 1 µg/mL. TiO<sub>2</sub>@Ag NPs showed a high proliferative effect at all concentrations that applied. Evaluation of TiO<sub>2</sub>@Ag NPs particularly showed that, effects of combination of TiO<sub>2</sub> and Ag NPs are different for same cell line. Results also support further investigation of nanoparticles solely and combinations on stem cell viability, cellular functions and cell fates, and also advantages for tissue engineering as an extra cellular matrix unit.

### Keywords

Nanoparticle synthesis;  
TiO<sub>2</sub>@Ag;  
Scanning electron  
microscopy;  
Stem cells;  
Tissue engineering

## TiO<sub>2</sub>, Ag ve TiO<sub>2</sub>@Ag Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kök Hücreler Üzerindeki Etkilerinin in vitro Değerlendirilmesi

### Öz

Kök hücre ve nanoteknoloji son yılların en hızlı gelişen araştırma alanlarından ve bu iki önemli alanın birleşmesi ile kök hücre nanoteknolojisi adı verilen yeni bir branş ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmalar ile nanoparçacıkların hücre içine girebildiği ve hücreler arası taşınabildiğinin belirlenmesinin ardından kök hücre nanoteknolojisindeki gelişmeler arttığı görülmektedir. Bu çalışmanın amacı, ilk kez olarak, farklı karakteristik özelliklere sahip olduğu bilinen gümüş ve titanyumdioksit nanopartikülleri ile bu nanopartiküllerin kombinasyonu ile elde edilen titanyumdioksit-gümüş nanopartikülünün insan yağ dokusu kaynaklı mezenkimal kök hücreler (hADMKH'ler) üzerindeki etkilerini araştırmaktır. hADMKH'ler hücre kültürü yapılarak çoğaltılmıştır. Diğer taraftan nanopartiküller sentezlenmiş, elde edilen nanopartiküller için Zeta potansiyeli tayin edilip SEM ile görüntüleme yapılmıştır. Üç farklı nanopartikül türünün farklı konsantrasyonlarının hücreler üzerindeki toksisitesi MTT testi ile belirlenmiştir. Ayrıca nanopartiküllere maruz bırakılan hücrelerin adipojenik ve osteojenik farklılaşma potansiyelleri Oil Red O ve Alizarin Red S boyama ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aynı hücre hattı üzerinde her bir nanopartikül türünün farklı konsantrasyonlarının etkilerinin birbirinden farklı olduğunu göstermiştir. TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri 20 µg/mL'ye kadar toksik değilken Ag nanopartiküllerinin 1 µg/mL'de hücreler üzerinde önemli bir proliferatif etkisi vardır. TiO<sub>2</sub>@Ag nanopartikülleri ise tüm konsantrasyonlarda

### Anahtar kelimeler

Nanopartikül sentezi;  
TiO<sub>2</sub>@Ag;  
Taramalı elektron  
mikroskopisi;  
Kök hücreler;  
Doku mühendisliği

proliferatif etkide artış göstermiştir. Sonuç olarak tek başına kullanılan nanopartiküllerin hücreler üzerinde gösterdikleri etkilerinin yanı sıra nanopartikül kombinasyonlarının da ayrıca incelenmesine ve nanopartiküllerin kök hücre canlılığı, hücresel fonksiyonlar üzerindeki etkileri ve hücrelerin akıbeti üzerinde araştırmalar yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca nanopartiküllerin ve kombinasyonlarının özellikle doku mühendisliği uygulamaları için hücre dışı bir matris elemanı olarak etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışmaların artırılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

## 1. Introduction

Nanotechnology is one of the most popular research areas of recent years and has a working area with talented particles of 1-100 nm size. Nanoparticles may have several shapes and their unique and small size give these particles the properties of both bulk materials and molecular structures (Donaldson *et al.* 2004, Radomska *et al.* 2016, Sauer 2009). Nanoparticles enable to develop particular physical and chemical characteristics and enhance their performance. Their small size also provides them one of their most attractive intrinsic properties such as a high surface to volume ratio and high mobility when they are in a free state. All these properties gain them benefits for a wide range of applications (Hasan *et al.* 2018). Thus, the importance of nanotechnology increases day by day (Donaldson *et al.* 2004, Sauer 2009).

As reported in some studies, there are several kinds of metallic nanoparticles used in research areas. Especially metal nanoparticles, Ag, Cr, Fe, Mo, Ni, Ta, Cr, Co and Sb and were seemed to be applied in biomedical engineering and bioengineering (Hasan *et al.* 2018). Reviewing literature has revealed that Ag and TiO<sub>2</sub> nanoparticles are used commonly in bioengineering applications such as healing wounds, contraceptives, surgery materials, and bone prosthesis (Donaldson *et al.* 2004, Kuppusamy *et al.* 2016, Sauer 2009, Zou *et al.* 2014). Ag NPs, with the antimicrobial effects, are used in medical, surgical and dental products (Oberdorster *et al.* 2005), and also started to be used as a drug carrier for targeted cells and organs by their optic diversity properties for imaging (Moss and Wong 2006). TiO<sub>2</sub> NPs takes places in personal care products (Greish *et al.* 2012). While single metal formed nanoparticles are synthesized for nanotechnology applications, in recent years', in addition to existing NPs, composites (two or more kind of materials) are

started to be produced / synthesized. Effectiveness of nanoscale composites are started to be investigated (Khang *et al.* 2007). These nano compositions show different physico-chemical characteristics and effect with a different way from solely of the nanoparticles (El-Sadik *et al.* 2010). In our previous study, we showed that TiO<sub>2</sub>@Ag, (a combination of Ag and TiO<sub>2</sub> NPs) is a highly effective antimicrobial agent (Allahverdiyev *et al.* 2013). Therefore, the use of nanocomposites can have an important place in similar areas.

With the current knowledge of nanoparticles, new and functional nanomaterials are generated each day. Developments in nanoparticles' science lead their use at medical fields as nanoparticle based transport-systems, cancer treatments and vaccine developments. However, the intracellular localization of nanoparticles, in a living cell, is not cleared and fate of stem cells after NP internalization is unpredictable. While using NPs as a daily product ingredient, it should be in mind that exposure to new nanomaterials and their combinations are the point in question (Chithrani *et al.* 2009, Schafer 2002).

Stem cells and nanotechnology are two of the most talented research areas and a new area called *stem cell nanotechnology* was raised. Stem cells are undifferentiated and renewable cells and they are used successfully in regenerative medicine to repair damaged or non-functional tissues and organs (Freitas 2005, Hu *et al.* 2011, Hyung *et al.* 2008, Larsen *et al.* 2010, Medintz *et al.* 2008), in immunotherapies for anti-inflammatory effects, (Boverhof *et al.* 2015, Swai *et al.* 2009, Ullah and Dutta 2008), at targeted systems (Pan *et al.* 2009) and cellular therapies (Sauer 2009, Xu *et al.* 2007). In regenerative medicine, it is known that stem cells are in a relationship with the niche. Cell-cell interaction, secretion factors, extracellular matrix

(ECM) and mechanic conditions are essential as the micro components of tissue engineering. In recent years, it is detected that nanoparticles may be useful for the enrichment of microenvironment for cell proliferation and differentiation.

While stem cells have secured an important place in regenerative medicine and tissue engineering, nanoscale structures have recently become prominent in tissue engineering, as well as various industrial and medical areas (such as cosmetics, texture, food, pharmacy and microbiology) (Donaldson *et al.* 2004). With the knowledge of nanoparticles' inter- and intra-cellular transport abilities because of their ultra-small size and wide surface area, developments on stem cell nanotechnology increases (Chen *et al.* 2007, Lansdown 2002, Muller *et al.* 2010, Nepple *et al.* 2012, Oberdorster 2010, Taylor *et al.* 2005). And, investigation of nanoparticle interaction on stem cells gains an extreme importance (Accomasso *et al.* 2016, Allahverdiyev *et al.* 2013, Asharani *et al.* 2008, Morones *et al.* 2005, Panacek *et al.* 2006, Sakthivel *et al.* 2004). Nanoparticles are highly mobile when they are in a free state (Hasan *et al.* 2018), and the effect of NPs in stem cell metabolism and the futurity of cells are not clearly known. Thus, while the interaction between stem cells and NPs is a mystery, studies about this subject are vital.

While concerns about the nanoparticle exposure for the human raised in public and scientific society, cytotoxicology researches gained a great importance (also for Ag and TiO<sub>2</sub>). Some studies on nanotoxicology warn about exposure. It is reported that Ag NPs, used in cosmetics and textile, get through into the cells by perspiration (Khare *et al.* 2015). In another study, keratinocytes and fibroblasts are exposed by NPs used in healing materials and their toxic effects were observed. In a study, some concentrations ( $\leq 0,5 \mu\text{g/ml}$ ) of Ag NPs are reported as non-toxic for human hepatoma cells (HepG2), but these concentrations cause oxidative stress in these cells and also they are toxic for mesenchymal stem cells. Thus it is understood that non-toxic concentrations of Ag also pose a threat for some somatic cell types (Angeli *et al.* 2008, Iavicoli *et al.* 2011). On the other hand, studies

on TiO<sub>2</sub> NPs used in food, pharmacy and cosmetics stated the ultrafine structure of this NP causes cytotoxic effects such as inflammation, fibrosis and DNA damages (Asharani *et al.* 2009) for cells by dermal contact and inhalation (Nielsen *et al.* 2008). Jin *et al.* (2008) reported that fibroblast cells showed different characteristics according to dose and time (this is a time and dose depended reaction) (Braydich-Stolle *et al.* 2005). Also effects of TiO<sub>2</sub> NPs depends on type of cells such as inflammation on endothelial cells (Asharani *et al.* 2009), DNA damage on lymphoblastic cells (Greulich *et al.* 2011) and apoptosis in hamster embryo fibroblasts (Berry *et al.* 2004). TiO<sub>2</sub> NPs synthesized for tissue engineering applications were reported that NPs showed negative effects on mesenchymal stem cell proliferation, migration and differentiation according to dose, size and conditions (de la Fuente *et al.* 2006).

Adipose tissue derived stem cells are one of the most talented stem cells used in researches because of easily obtaining and large number of MSC amount. As mentioned above nano compositions show different physico-chemical characteristics and effect with a different way from solely of the nanoparticles (El-Sadik *et al.* 2010).

Considering our previous results, we hypothesize that mesenchymal stem cells can be also directed by silver-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles since the differentiation mechanism of action of TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles. It can be also estimated that nanoparticle combinations may further provide more effective applications for tissue engineering based on stem cell nanotechnology. However, to the best of our knowledge, there is no study on the proliferation and differentiation effects of TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles in literature. Therefore, the aim of the present study was to explore the cytotoxicity effects of Ti@Ag NPs on the biological properties of hADMSCs, and to suggest their potential role in tissue engineering as an extracellular matrix unit.



## **2. Materials and Methods**

### **2.1 Preparation of Adipose Derived Mesenchymal Cell Culture**

Cells, isolated, characterized and cryopreserved from previous study (Allahverdiyev *et al.* 2011b) were thawed and cultured in 10% FBS (Biochrom AG, 1038K), anti-anti (Gibco Invitrogen, 100X, 15240), and Glutamax (Gibco Invitrogen 35050) containing DMEM (Allahverdiyev *et al.* 2011b, Allahverdiyev *et al.* 2012). Cells were cultured at 37 °C in %5 CO<sub>2</sub> humidified incubator for 3-4 days. During incubation period, proliferated cells were observed and it was understood that cells have adapted to cell culture conditions. By the time cell amount is enough for characterization repetition and experiments, cell culture continued. After cells in culture flasks reached 70-80% confluence, cells were washed with PBS. Cells were deattached using Trypsin/EDTA (Gibco Invitrogen, 1X, %0.05, 25300) into several and passaged flasks and continued incubation.

### **2.2 Characterization of ADMSC**

Histochemical analysis for adipogenic and osteogenic differentiation period, confluent ADMSC culture were passaged and harvested into 6-well plates with an amount of 50.000 cells/well. Plates were grouped as adipogenic, osteogenic and control groups. Adipogenic and osteogenic groups were induced to undergo adipogenesis (ThermoFisher Scientific, StemPro™ Adipogenesis Differentiation Kit, A1007001, USA) and osteogenesis (ThermoFisher Scientific, StemPro™ Osteogenesis Differentiation Kit, A1007201, USA) by replacing the stromal media with adipocyte induction medium and osteogenic induction medium respectively according to manufacturers'. Control group was treated with stromal media (Allahverdiyev *et al.* 2012). Cells were maintained in culture for 14 days for adipogenesis, 21 days for osteogenic and control groups. Each group's media was replaced every 3 days. After adipogenic incubation, cells were washed with PBS for three times, fixed in a 10 % solution of formaldehyde for 1 hour. Following fixation, cells washed with 60 % isopropanol and stained with Oil Red O solution for

10 minutes. Stained cells were washed with tap water, and finally destined in 100 % isopropanol for 15 min (Allahverdiyev *et al.* 2011b, Ogawa *et al.* 2004). Osteogenic differentiation has been performed Alizarin Red S stain according to previously published protocols (Allahverdiyev *et al.* 2011b, Kroeze *et al.* 2011). After washing the cells with PBS, Alizarin Red S stain was added onto cells and reaction between 30s - 5min was performed at room temperature. Cells were washed and covered with acetone. After that, acetone was removed, acetone/xylene (1/1) mixture was added. Finally, cells were covered with xylene. After removing the xylene, cells were dried in RT and observed under microscope with glycerol.

### **2.3 Synthesis of Nanoparticles**

Synthesis of Ag Nanoparticles. 300 mL of sodium hydroxide (NaOH) solution (1 mol/L, Merck, Darmstadt, Germany) and 500 mL of silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) solution (0.5 mol/L) were mixed using magnetic stirring. After mixing, a brown precipitate (pH 10) was observed. Following this, 5 mL of sodium dodecyl sulphate solution (Merck, Darmstadt, Germany) 1 mol/L was added and mixed until a homogeneous solution was obtained. Consequently, 3 mL of hydrazine hydrate (Merck, Hohenbrunn, Germany) was added drop-wise. After the washing step with distilled water, the solution was dried at 80 °C for 48 h and finally was calcined at 350 °C for 2 h. The solution of Ag NPs (1 mg.mL<sup>-1</sup>) was prepared in distilled water. The solution was mixed by vortexing for 1–2 min and sonicated for 30 min in order to disperse aggregates. After sonication, the solution was autoclaved and was again mixed by vortexing before each use.

Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. 20 mL of 2-propanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) and 10 mL of TTIP (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti - Titanium (IV) isopropoxide) were mixed. On the other hand, pure water and nitric acid were mixed in a container. 2-propanol-TTIP is added dropwise to the mixture until the pH reaches 1.5. The mixture was stirred with magnetic stirrer for 24 h. Obtained transparent solution is washed with pure water and powders were precipitated. Powders were dried and calcined at 500 °C for 1 h. Synthesis of TiO<sub>2</sub>@Ag Nanoparticles. Synthesis of TiO<sub>2</sub>@Ag NPs were

practiced according to Allahverdiyev and Abamor's studies (Abamor and Allahverdiyev 2016, Abamor et al. 2017, Allahverdiyev et al. 2013). 10 mL Titanium isopropoxide (TTIP) was mixed with 20 mL 2-propanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) and the mixture was dropped into a 400 mL distilled water. This mixture was stirred with magnetic stirrer for 24 hours. On the other hand, at the same time AgNO<sub>3</sub> solution consisted of 10% Ag and 6% PVP by weight were prepared. Afterwards this solution was put into the TiO<sub>2</sub> including suspension, drop by drop. The hydrothermal synthesis was carried out by autoclaving the prepared solution for 2 h. Then the solution was rinsed with the deionized water and dried at 80 °C for 72 h. Finally obtained powder was calcined at 500°C for 1 hour.

#### **2.4 Characterization of Nanoparticles**

Characterization of synthesized Ag, TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>@Ag nano-powders were maintained by using Transmission Electron Microscope (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM) and Zeta-Sizer Analysis which were mentioned in details in previous paper (Abamor et al. 2017, Allahverdiyev et al. 2013, Allahverdiyev et al. 2011a). SEM analysis were verified with Zeta sizer Nano ZS (Malvern, ZEN3600) in Yildiz Technical University Science and Technology Application and Investigation Laboratory. Collected Ag, TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>@Ag NPs were characterized by transmission electron microscopy and their size and morphology were assessed. For characterization assays, nanoparticle powders were diluted in pure acetone and the prepared suspension was ultrasonicated. The suspension was put drop-wise on carbon-coated copper grids and dried. Transmission electron microscopy characterization of the Ag, TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>@Ag were performed using a JEOL-1010 microscope (Jeol Korea Ltd, Korea). To measure the hydrodynamic size of the nanoparticles in dynamic light scattering (DLS), 100 µL of each particle solution were diluted with 1.5 mL of water and placed into the cuvette of a Zetasizer Nano instrument (Malvern Instruments Ltd, Philadelphia, PA). Experiments were conducted in triplicate to obtain an average number-size distribution. The same device was used to measure zeta potentials.

#### **2.5 Determination of the Effect of Nanoparticles on Stem Cell Proliferation**

ADMSC culture was harvested into microplates with 20.000 cells in each well and incubated in 37 °C, %5 CO<sub>2</sub> for 24 hours. After incubation period, different concentrations of TiO<sub>2</sub>, Ag and TiO<sub>2</sub>@Ag NPs ranging from 1 µg/mL to 250 µg/mL were put into each wells of the microplate. The control group was not exposed to any nanoparticles. After 72 hours of incubation of the cells with nanoparticles, MTT assay was conducted on ADMSCs to previous study (Allahverdiyev et al. 2013) and optical density was read at 570 nm by using ELISA-reader.

#### **2.6 Determination of the Effect of Nanoparticles on Stem Cell Differentiation**

Continuous cell culture was exposed to chemically synthesized Ag, TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles (1 µg/mL– 100 µg/mL) for adipogenic and osteogenic differentiation periods were observed.

#### **2.7 Statistical Analysis**

Experiments were triplicated. GraphPad Prism 5 program was used. Homogeneity of variants was determined by ANOVA one-way. Values were  $p < 0.005$  and they were statistically meaningful.

### **3. Results**

#### **3.1 Stem Cell Culture**

ADMSCs were taken from cryobank where isolated, characterized and cryopreserved cells were kept, in previous study (Allahverdiyev et al. 2012), thawed and incubated. Adhered cells showed intact and healthy morphologies, continued proliferation and passaged every 3-4 days when they get 70-80 % of cell confluence. The shape and adherence of cells conformed to fibroblast like cells as mesenchymal stem cells characteristic (Figure 1).

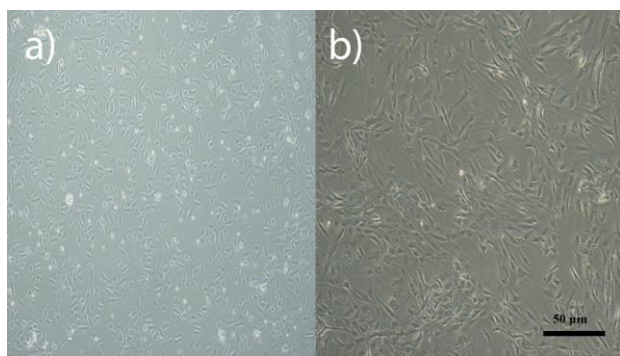


Figure 1. ADMSC culture at day a) 7, b) 10 (x40)

### 3.2 Stem Cell Characterization

Characterization repetition studies were performed for thawed ADMSCs to see if cryopreservation period affected stem cell properties. Cells showed a healthy morphology in culture and after that, characterization assays were applied. On the other hand, differentiation characterization of ADMSCs were performed by using differentiation media for adipogenesis and osteogenesis using StemPro™ Differentiation Kit, (USA) according to manufacturer’s recommendations at passage 5. After 10 days of adipogenic differentiation, lipid-rich cells were observed and stained by Oil Red O (Figure 2).

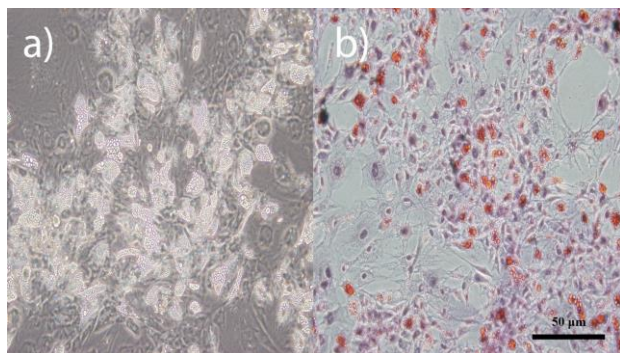


Figure 2. Adipogenic differentiation of hADMSCs (a) culture (b) Oil Red O staining

### 3.3 Nanoparticle Characterization

The characterization of synthesized TiO<sub>2</sub>, Ag and TiO<sub>2</sub>@Ag nano-powder species were maintained by using Scanning Electron Microscope (SEM) (Figures 3 and 4), Dynamic Light Scattering (DLS) and Zeta-Sizer Analysis. Size measurement analysis results were detailed at Table. Zeta potency and average size of nanoparticles by DLS and SEM were also showed in the Table. Distribution of nanoparticles SEM pictures are mentioned below.

Table 1. SEM and characterization of TiO<sub>2</sub>, Ag and TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles.

Nanoparticles	DLS / Zeta Potency	SEM Analysis
TiO <sub>2</sub> NPs	-34,2 mV	40-86 nm
Ag NPs	-24 mV	76-220 nm
TiO <sub>2</sub> @Ag NPs	-31,2 mV	35-65 nm

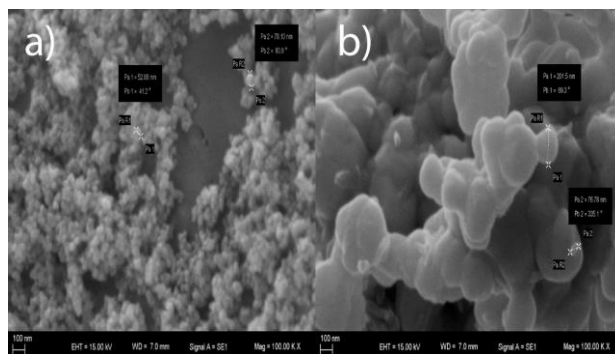


Figure 3. Scanning electron microscopy of (a) TiO<sub>2</sub> and (b) Ag NPs (100,00K X)

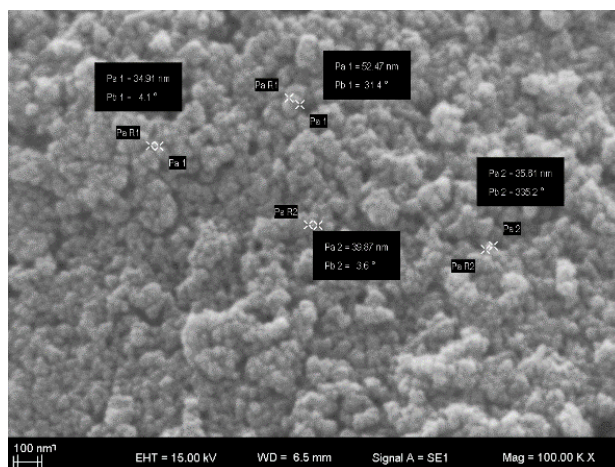


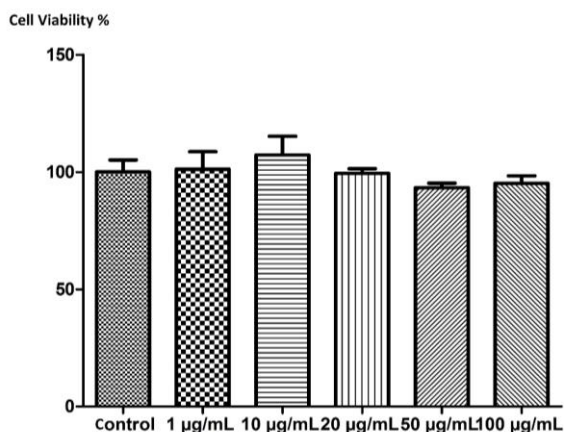
Figure 4. Scanning electron microscopy observation of TiO<sub>2</sub>@Ag NPs (100,00K X)

According to nanoparticle characterization results, TiO<sub>2</sub>, Ag and TiO<sub>2</sub>@Ag are all negatively charged. Nanoparticles suspension of each type is seen that they have a size of less than 100 nm. Thus, synthesis of nanoparticles was successful as we expected.

### 3.4 Effect of Nanoparticles on Stem Cells

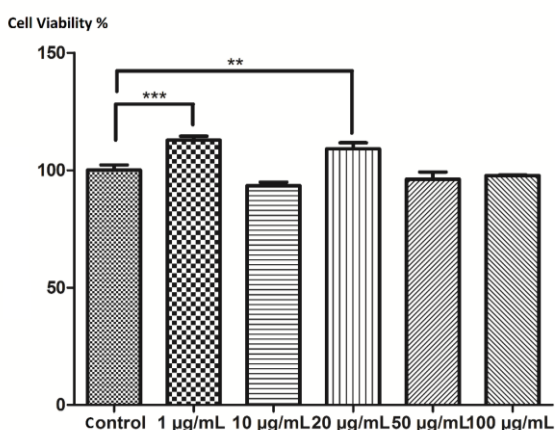
Metabolic activities of ADMSCs that were treated with all the concentrations of three NPs, were first determined by microscopic observation after formazan crystal formation. It is the absolute signature of cell viability and metabolic activity. Effects of each nanoparticle on ADMSCs were measured by spectrophotometer with MTT assay.

Results were showed in Figure 5. As seen in the figure, each concentration of TiO<sub>2</sub> NP was effective on cell proliferation. There is no decrease on viability of cells. But the most significant effect on cell proliferation was at the concentration of 10 µg/mL of TiO<sub>2</sub>. But while the concentration of NPs increases, viability of cells decreases to thereabouts the control group. Cells showed a healthy morphology in culture and after.



**Figure 5.** MTT results of TiO<sub>2</sub> NP on ADMSC proliferation

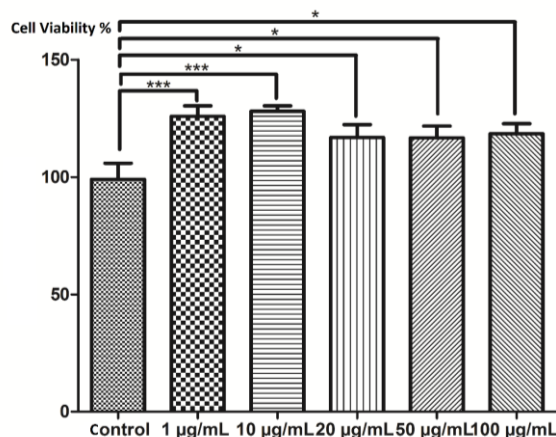
Ag nanoparticles caused differently viability effects on ADMSC according to concentration. As seen in the Figure 6 two concentrations are effective on cell viability (1 and 20 µg/mL (p<0,005) at a rate of average 15%), and other concentrations (10, 50 and 100 µg/mL) were non-effective, in fact they show similarity to control's.



**Figure 6.** MTT results of Ag NP on ADMSC proliferation

TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles stimulate the proliferation of ADMSC at any concentrations. The most significant increase was seen at lower concentrations for 1 and 10 µg/mL (~25 %)

respectively. Other higher concentrations proliferated cell division about 15% higher than control's (Figure 7).

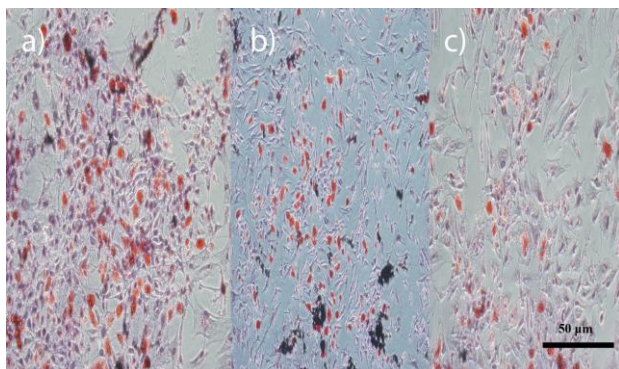


**Figure 7.** MTT results of TiO<sub>2</sub>@Ag NP on ADMSC proliferation

### 3.5 Stem Cell Characterization

Differentiation capacity of stem cells is the main property that is needed to be investigated after any interaction with materials. Not only proliferation, differentiation potency is also a key for stem cell fate for identification and characterization.

Adipogenic and osteogenic differentiation capacity of nanoparticle-effected ADMSCs were performed. All results were observed and estimated under microscopy. Effects of TiO<sub>2</sub> NPs on ADMSCs were observed. After adipogenic differentiation period, at the 14<sup>th</sup> day, it is observed that 20 µg/mL concentrations of TiO<sub>2</sub> NPs shows same signs like the control group (non-treated ADMSCs) and this concentration has the most simulative effect by comparison of others. On the other hand, it is noted that 10 µg/mL of the concentration inhibits adipogenic differentiation rate (Figure 8).



**Figure 8.** Adipogenic differentiation of a) TiO<sub>2</sub> b) Ag and c) TiO<sub>2</sub>@Ag exposed hADMSCs (Oil Red O staining, 20 μg/mL)

Adipogenic and osteogenic differentiation capacity of nanoparticle Osteogenic effect of TiO<sub>2</sub> for cell groups at the 21<sup>st</sup> day, concentration of 1 μg/mL and 10 μg/mL of NPs showed similar differentiation properties with control group. As the concentration of nanoparticle increase, degeneration of cells occurs. (Data not shown).

While observing the adipogenic differentiation effect of Ag NPs on ADMSCs, it is determined that lower concentrations show similar differentiation with comparison of control although concentrations of 50 μg/mL and 100 μg/mL inhibited differentiation substantially (Figure 8).

Osteogenic differentiation of ADMSCs exposed to Ag NPs followed a leisurely period than the control group at the concentration of 100 μg/mL but at lower concentrations cell death occurred (Data not shown).

On the other side, it is determined that TiO<sub>2</sub>@Ag NPs stimulated the adipogenic differentiation at 1 μg/mL, 10 μg/mL, 20 μg/mL and 50 μg/mL concentrations a little bit much than the control group, but inhibited cell viability at concentration of 100 μg/mL as seen at the Figure 10a and b. Osteogenic differentiation was observed just for the concentrations of 20 μg/mL and 50 μg/mL. Because at the 14<sup>th</sup> day of the culture, cell death was observed in the wells. Group at the 50 μg/mL concentration showed similar morphology with the control group during osteogenic differentiation (Data not shown).

#### 4. Conclusion

Since nanoparticles are started to be used in medical fields such as an alternative for tissue engineering agents, it is important to reveal their properties. Thus, effects of nanoparticles (type, size, concentration and surface charge) and their combinations are needed to be examined, because they are physicochemical different from each other. There is restricted knowledge about usage of nanoparticles for tissue engineering and also less about TiO<sub>2</sub>@Ag NPs.

For the first time in this study we investigated the effects of Ag, TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles on hADMSCs comparing. The results support further investigation of nanoparticles solely and their combinations on stem cell viability, cellular functions and cell fates such as differentiation, and also advantages for tissue engineering as an extra cellular matrix unit.

#### Acknowledgement and/or disclaimers, if any

We thank to Prof. Dr. Cengiz Kaya and Prof. Dr. Figen Kaya for their nanoparticle support for this study. The authors gratefully acknowledge the Scientific Research Council of Yildiz Technical University (Project No: 2011-07-04-KAP06) for financial support. There is no conflict of interest.

#### 5. Kaynaklar

- Abamor, E.S., Allahverdiyev, A.M., 2016. A nanotechnology based new approach for chemotherapy of Cutaneous Leishmaniasis: TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles - Nigella sativa oil combinations. *Experimental Parasitology*, **166**, 150-163.
- Abamor, E.S., Allahverdiyev, A.M., Bagirova, M., Rafailovich, M., 2017. Meglumine antimoniate-TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticle combinations reduce toxicity of the drug while enhancing its antileishmanial effect. *Acta Tropica*, **169**, 30-42.
- Accomasso, L., Gallina, C., Turinetto, V., Giachino, C., 2016. Stem Cell Tracking with Nanoparticles for Regenerative Medicine Purposes, An Overview. *Stem Cells International*. **2016** 7920358.
- Allahverdiyev, A.M., Abamor, Em.S., Bagirova, M., Yesilkar Baydar, S., Canim Ates, S., Kaya, F., Kaya, C., Rafailovich, M., 2013, Investigation of antileishmanial activities of Tio2@Ag nanoparticles on biological properties of L. tropica and L. infantum parasites, in vitro *Experimental Parasitology*. **135**, 55-63.

- Allahverdiyev, A.M., Abamor, E.S., Bagirova, M., Rafailovich, M., 2011a. Antimicrobial effects of TiO<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites. *Future Microbiology*, **6**, 933-940.
- Allahverdiyev, A.M., Bagirova, M., Elcicek, S., Koc, R.C., Baydar, S.Y., Findikli, N., Oztel, O.N., 2011b. Adipose tissue-derived mesenchymal stem cells as a new host cell in latent leishmaniasis. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, **85**, 535-539.
- Allahverdiyev, A.M., Baydar, S.Y., Bagirova, M., Findikli, N., 2012. Microcapillary culture method: a novel tool for in vitro expansion of stem cells from scarce sources. *Archives of Medical Research*, **43**, 23-430.
- Angeli, E., Buzio, R., Firpo, G., Magrassi, R., Mussi, V., Repetto, L., Valbusa, U., 2008. Nanotechnology applications in medicine. *Tumori Journal*, **94**, 206-215.
- Asharani, P.V., Hande, M.P., Valiyaveetil, S., 2009. Anti-proliferative activity of silver nanoparticles. *BMC Cell Biology*, **10**, 65.
- Asharani, P.V., Lian, Wu, Y., Gong, Z., Valiyaveetil, S., 2008. Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. *Nanotechnology*, **19**, 255102.
- Berry, C.C., Wells, S., Charles, S., Aitchison, G., Curtis, A.S., 2004. Cell response to dextran-derivatised iron oxide nanoparticles post internalisation. *Biomaterials*, **25**, 5405-5413.
- Boverhof, D.R., Bramante, C.M., Butala, J.H., Clancy S.F., Lafranconi, M., West, J., Gordon, S.C. 2015. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **73**, 137-150.
- Braydich-Stolle, L., Hussain, S., Schlager, J.J., Hofmann, M.C., 2005. In vitro cytotoxicity of nanoparticles in mammalian germline stem cells. *Toxicological Sciences*, **88**, 412-419.
- Chen, H., Titushkin, I., Stroschio, M., Cho, M., 2007. Altered membrane dynamics of quantum dot-conjugated integrins during osteogenic differentiation of human bone marrow derived progenitor cells. *Biophysical Journal*, **92**, 1399-1408.
- Chithrani, B.D., Stewart, J., Allen, C., Jaffray, D.A., 2009. Intracellular uptake, transport, and processing of nanostructures in cancer cells. *Nanomedicine*, **5**, 118-127.
- de la Fuente, J.M., Berry, C.C., Riehle, M.O., Curtis, A.S., 2006. Nanoparticle targeting at cells. *Langmuir*, **22**, 3286-3293.
- Donaldson, K., Stone, V., Tran, C.L., Kreyling, W., Borm, P.J., 2004. Nanotoxicology. *Occupational and Environmental Medicine*, **61**, 727-728.
- El-Sadik, A.O., El-Ansary, A., Sabry, S.M., 2010. Nanoparticle-labeled stem cells: a novel therapeutic vehicle. *Clinical Pharmacology*, **2**, 9-16.
- Freitas, R.A. Jr., 2005. What is nanomedicine?. *Nanomedicine*, **1**, 2-9.
- Greish, K., Thiagarajan, G., Herd, H., Price, R., Bauer, H., Hubbard, D., Burckle, A., Sadekar, S., Yu, T., Anwar, A., Ray, A., Ghandehari, H., 2012. Size and surface charge significantly influence the toxicity of silica and dendritic nanoparticles. *Nanotoxicology*, **6**, 713-723.
- Greulich, C., Diendorf, J., Simon, T., Eggeler, G., Epple, M., Koller, M., 2011. Uptake and intracellular distribution of silver nanoparticles in human mesenchymal stem cells. *Acta Biomaterial*, **7**, 347-354.
- Hasan, A., Morshed, M., Memic, A., Hassan, S., Webster, T.J., Marei, H.E., 2018. Nanoparticles in tissue engineering: applications, challenges and prospects. *International Journal of Nanomedicine*, **13**, 5637-5655.
- Hu, Y., Fine, D.H., Tasciotti, E., Bouamrani, A., Ferrari, M., 2011. Nanodevices in diagnostics. *Wiley Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **3**, 11-32.
- Hyung, W., Ko, H., Park, J., Lim, E., Park, B.S., Park, Y.J., Yoon, H.G., Suh, J.S., Haam, S., Huh, Y.M., 2008. Novel hyaluronic acid (HA) coated drug carriers (HCDCs) for human breast cancer treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, **99**, 442-454.
- Iavicoli, I., Leso, V., Fontana, L., Bergamaschi, A., 2011. Toxicological effects of titanium dioxide nanoparticles: a review of in vitro mammalian studies. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, **15**, 481-508.
- Khang, D., Kim, S.Y., Liu-Snyder, P., Palmore, G.T., Durbin, S.M., Webster, T.J., 2007. Enhanced fibronectin adsorption on carbon nanotube/poly(carbonate) urethane: independent role of surface nano-roughness and associated surface energy. *Biomaterials*, **28**, 4756-4768.
- Khare, P., Sonane, M., Nagar, Y., Moin, N., Ali, S., Gupta, K.C., Satish, A., 2015. Size dependent toxicity of zinc oxide nano-particles in soil nematode *Caenorhabditis elegans*. *Nanotoxicology*, **9**, 423-432.
- Kroeze, R.J., Knippenberg, M., Helder, M.N., 2011. Osteogenic differentiation strategies for adipose-

- derived mesenchymal stem cells. *Methods in Molecular Biology*, **702**, 233-248.
- Kuppusamy, P., Yusoff, M.M., Maniam, G.P., Govindan, N., 2016. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications - An updated report. *Saudi Pharmacology Journal*, **24**, 473-484.
- Lansdown, A.B., 2002. Metallothioneins: potential therapeutic aids for wound healing in the skin. *Wound Repair and Regeneration*, **10**, 130-132.
- Larsen, S.T., Roursgaard, M., Jensen, K.A., Nielsen, G.D., 2010. Nano titanium dioxide particles promote allergic sensitization and lung inflammation in mice. *Basic and Clinical Pharmacology and Toxicology*, **106**, 114-117.
- Medintz, I.L., Mattoussi, H., Clapp, A.R., 2008. Potential clinical applications of quantum dots. *International Journal of Nanomedicine*, **3**, 151-167.
- Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramirez, J.T., Yacaman, M.J., 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, **16**, 2346-2353.
- Moss, O.R., Wong, V.A., 2006. When nanoparticles get in the way: impact of projected area on in vivo and in vitro macrophage function. *Inhalation Toxicology*, **18**, 711-716.
- Muller, L., Riediker, M., Wick, P., Mohr, M., Gehr, P., Rothen-Rutishauser, B., 2010. Oxidative stress and inflammation response after nanoparticle exposure: differences between human lung cell monocultures and an advanced three-dimensional model of the human epithelial airways. *Journal of The Royal Society Interface* **1**, 27-40.
- Nepple, K.G., Yang, L., Grubb, R.L., Strobe, S.A., 2012. Population based analysis of the increasing incidence of kidney cancer in the United States: evaluation of age specific trends from 1975 to 2006. *Journal of Urology*, **187**, 32-38.
- Nielsen, G.D., Roursgaard, M., Jensen, K.A., Poulsen, S.S., Larsen, S.T., 2008. In vivo biology and toxicology of fullerenes and their derivatives. *Basic Clinical Pharmacology and Toxicology*, **103**, 197-208.
- Oberdorster, G. 2010. Safety assessment for nanotechnology and nanomedicine: concepts of nanotoxicology. *Journal of International Medicine*, **267**, 89-105.
- Oberdorster, G., Oberdorster, E., Oberdorster, J., 2005. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspective*, **113**, 823-839.
- Ogawa, R., Mizuno, H., Watanabe, A., Migita, M., Hyakusoku, H., Shimada, T., 2004. Adipogenic differentiation by adipose-derived stem cells harvested from GFP transgenic mice-including relationship of sex differences. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **319**, 511-517.
- Pan, Z., Lee, W., Slutsky, L., Clark, R.A., Pernodet, N., Rafailovich, M.H., 2009. Adverse effects of titanium dioxide nanoparticles on human dermal fibroblasts and how to protect cells. *Small*, **5**, 511-520.
- Panacek, A., Kvitek, L., Pucek, R., Kolar M., Vecerova, R., Pizurova, N., Sharma, V.K., Nevecna, T., Zboril, R., 2006. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 16248-16253.
- Radomska, A., Leszczyszyn, J., Radomski, M.W., 2016. The Nanopharmacology and Nanotoxicology of Nanomaterials: New Opportunities and Challenges. *Advances in Clinical and Experimental Medicine*, **25**, 151-162.
- Sakthivel, S., Shankar, M.V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D.W., Murugesan, V., 2004. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst. *Water Research*, **38**, 3001-3008.
- Sauer, U.G., 2009. Animal and non-animal experiments in nanotechnology - the results of a critical literature survey. *Altex*, **26**, 109-128.
- Schafer, D.A., 2002. Coupling actin dynamics and membrane dynamics during endocytosis. *Current Opinion in Cell Biology*, **14**, 76-81.
- Swai, H., Semete, B., Kalombo, L., Chelule, P., Kisich, K., Sievers, B. 2009. Nanomedicine for respiratory diseases. *Wiley Interdisciplinary Review Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **1**, 255-263.
- Taylor, P.L., Ussher, A.L., Burrell, R.E., 2005 Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. *Part I: Chemical and Biological Properties Biomaterials*, **26**, 7221-7229.
- Ullah, R., Dutta, J., 2008. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 194-200.
- Xu, J., Sun, Y., Huang, J., Chen, C., Liu, G., Jiang, Y., Zhao, Y., Jiang, Z., 2007. Photokilling cancer cells using

highly cell-specific antibody-TiO<sub>2</sub> bioconjugates and electroporation. *Bioelectrochemistry*, **71**, 217-222.

Zou, X., Shi, J., Zhang, H., 2014. Coexistence of silver and titanium dioxide nanoparticles: enhancing or reducing environmental risks? *Aquatic Toxicology*, **154**, 168-175.



## Assessment of Mutagenic Activity of Karate Zeon Pesticide by Ames Test

Arzu ÖZKARA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe University, Faculty of Science and Literature, Department of Molecular Biology and Genetics, Afyonkarahisar, Turkey

e-posta: arzuozkara@gmail.com. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7815-5366>

Geliş Tarihi: 08.02.2022 Kabul Tarihi: 28.06.2022

### Abstract

Pesticides widely used in the agricultural market led to an increase in the quality and yield of crops. However, pesticides are a major concern in the environment as they also harm non-target creatures, because of pesticide resistance, and mutagenic and carcinogenic effects. In this study, we aimed to research the potential mutagenicity of Karate Zeon which is a synthetic pyrethroid insecticide. *Salmonella typhimurium* mutagenicity assay (Ames test) was used to evaluate the mutagenicity of Karate Zeon insecticide in the absence and presence of the S9 fraction on two strains (TA98 and TA100). In this study, doses of 250, 25, 2.5, 0.25, 0.025 µg/plate of Karate Zeon were used. Karate Zeon pesticide showed mutagenic activity at 250 µg/plate concentration on both TA98 and TA100 with and without metabolic activation.

### Keywords

Ames test; Karate zeon; Mutagenicity; Pesticide

## Karate Zeon Pestisitinin Mutajenik Aktivitesinin Ames Testi ile Değerlendirilmesi

### Öz

Pestisitler, ürünlerin kalitesi ve veriminin artmasında tarımda yaygın olarak kullanılırlar. Ancak pestisitler, hedef olmayan organizmalar üzerinde pestisit direnci, mutajenik ve karsinojenik etkilerinden dolayı çevre için büyük bir endişe kaynağı haline gelmiştir. Bu çalışmada, sentetik bir piretroid insektisit olan Karate Zeon'un potansiyel mutajenitesinin araştırılması amaçlanmıştır. *Salmonella typhimurium* mutajenite testi (Ames testi), S9 fraksiyonunun varlığı ve yokluğunda Karate Zeon insektisitinin iki suş (TA98 ve TA100) üzerindeki mutajenitesini değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu çalışmada, Karate zeonun 250, 25, 2.5, 0.25, 0.025 µg/plak dozları kullanılmıştır. Karate Zeon pestisiti, hem TA98 hem de TA100 üzerinde metabolik aktivasyon varlığı ya da yokluğunda 250 µg/plak konsantrasyonunda mutajenik aktivite göstermiştir.

### Anahtar kelimeler

Ames Testi; Karate zeon; Mutajenite; Pestisit

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Introduction

Insecticides are produced to eliminate pests and enhance the quality and quantity of crops in agricultural soils. Although the use of insecticides increases day by day, their use is of concern due to their cytotoxic/mutagenic and carcinogenic effects and they can damage non-target organisms or cause pest resistance (Asita and Mokhobo 2013). The mutagenic effect of pesticides on non-target organisms and their unfavorable effect on the world's environment is a serious problem (Pimental

*et al.* 1998). In addition, the residues from pesticides are understood to accumulate in the water, soil, (Medina *et al.* 1999) and further fruits and vegetables (Osman *et al.* 2010, Ahouangninou *et al.* 2012) which create a threat to the environment and living health.

Pyrethroids are one of the commonly used pesticides in cultivation. They have been also used in pet shampoo, insect repellent, and louse cure (Saillenfait *et al.* 2015). These chemicals are synthetic derivatives of pyrethrins which are

botanical insecticides and have been utilized for many years. However, The World Health Organization (WHO, 2009) has identified most of the pyrethroids as moderately dangerous (Class II) (Jensen *et al.* 2011, Özkara 2019). Pyrethroids affect the nervous system of insects by inhibiting the activity of acetylcholinesterase enzyme found at postsynaptic neuromuscular junctions. This action results in continued nerve signaling in overstimulation of the nerve cells. The insects exposed to pyrethroids show tremors and convulsions and eventually die (Atsdr 2003, Valles and Koehler 2003). Additionally, this pesticide is also important in terms of human health as it is only slightly effective on mammals. (Oulhote and Bouchard 2013, Viel *et al.* 2015).

Lambda-cyhalothrin (50 g/L) is a synthetic pyrethroid insecticide, sold by Syngenta Limited with trade names Karate Zeon in the local market. Except for the present paper, there is no other mutagenicity study of Karate Zeon found in the literature. *In vitro* studies on mutagenic tests allow us to investigate the toxicity of various substances. For this reason, this research aimed to examine the mutagenic effects of different doses of Karate Zeon by using the Ames test with or without a metabolic activation system in *S. typhimurium* TA98 and TA100 strains.

## 2. Material and Method

### 2.1. Chemicals

Karate Zeon pesticide was purchased from a local market in Afyonkarahisar, Turkey and dissolved in sterile distilled water. The test chemicals were obtained from Riedel and Merck.

### 2.2. Test strains

The histidine-dependent strains (TA100 and TA98) of *S. typhimurium* were obtained from Prof. B. N. Ames (California University, Berkeley). These strains were incubated for 16 h in liquid nutrient broth and kept at -80°C. Their genetic markers and other properties, such as the number of spontaneous revertants and responses to positive controls, were controlled as defined by Maron and Ames (1983).

### 2.3. Ames Salmonella/Microsome Assay

The mutagenic effects of the Karate Zeon on *S. typhimurium* strains were determined by the standard plate incorporation method (Ames *et al.* 1975, Maron and Ames 1983).

The cytotoxic concentrations of the Karate Zeon (250, 25, 2.5, 0.25, 0.025 µg/plate) for Salmonella strains used in this study were evaluated according to Dean *et al.* (1985). Karate Zeon stock solutions were prepared by dissolving it in sterile distilled water and keeping the solutions at 4°C. The test strains were maintained in nutrient broth at 37°C for 16 h with shaking. In the presence of S9, the positive controls 2-aminoanthracene (2-AA) and 2-aminofluorene (2-AF) were used for TA100 and for TA98, respectively. Additionally, sodium azide (SA) and 4-nitro-o-phenylenediamine (NPD) were used in the absence of S9.

The plates without the S9 mix consisted of 0.1 mL bacterial suspension from overnight culture, 0.1 mL of each concentration of Karate Zeon, and 0.5 mL phosphate buffer to 2 ml top agar. The mixture was shaken with the help of a vortex and then discharged into the minimal agar. Instead of phosphate buffer, the petri dishes with the S9 mix were consisted of 0.5 mL of S9 mix. All petri dishes used in the experiment were incubated for 72 h at 37°C, and the revertant colonies on each petri dish were numbered at the end of the assay. All the experiments were carried out in the absence and presence of S9 fractions, and each dose was examined with three parallel plaques, and these were replicated at different times.

### 2.4. Statistical analysis

The significant differences between the experimental groups were determined statistically by the SPSS ver. 15.0. In the analyses, the Dunnett's-t test (2-sided) was performed for Ames tests.

## 3. Results

Table 1 summarizes the results of the Ames method. The numbers of spontaneous revertant colonies were within the normal amounts in both two strains

examined. All of the doses with and without S9 mix slightly increased the revertant colonies in both two strains as compared to the negative control. However, the positive control substances significantly increased the numbers of revertant

colonies in both strains. In the present experiment, only the 250 µg/plate doses of the Karate Zeon pesticide resulted in an increase in the mutation rate in both the TA98 and TA100 strains with or without S9 mix ( $P < 0.05$ ).

**Table 1.** Plaque incorporation test results of *S. typhimurium* TA98 and TA100 strains were examined with Karate Zeon pesticide in the presence and absence of S9.

Test Material	Dose (µg/plate)	Revertant colony number			
		TA98		TA100	
		- S9	+ S9	- S9	+ S9
Karate Zeon	250	72.51±5.7*	118.56±6.58*	176.65±7.32*	263.21±10.41*
	25	56.27±3.16	89.28±5.45	157.20±6.28	238.13±9.71
	2.5	48.25±3.51	80.41±3.65	155.21±5.58	214.09±7.27
	0.25	44.52±2.71	67.21±3.54	126.81±3.42	201.14±6.11
	0.025	33.41±2.67	52.24±2.53	106.26±2.53	181.12±5.41
Negative Control (dH <sub>2</sub> O)	100	29.21±4.11	46.18±6.31	79.09±7.24	117.20±6.31
SA	10	2654.13±40.41*			
2-AA	5	2237.24±25.40*			
2-AF	200	1285.11±14.17*			
NPD	200	1240.25±32.72*			

\* Mean statistically significant at  $p < 0.05$  (Dunnnett t-test), NC: Negative control, SA: Sodium azide, 2-AA: 2-aminoanthracene, 2-AF: 2-aminofluorene, NPD: 4-nitro-o-phenylenediamine.

#### 4. Discussion

Pyrethroid insecticides are highly toxic for insects and cause a low degree of toxicity in mammals. These insecticides are often used in both agriculture and veterinary medicine, and to control pests in confined spaces (Casida and Quistad 1998). In addition, these substances have been replaced by organophosphorus pesticides because of their effective role in most areas of applications (Ministry of the Environment in Japanese 2011). Due to their many advantages, it is very important to research the biological effects of pyrethroid insecticides, which are included the Karate Zeon. Previous studies have reported their toxicity on living organisms (Grossman 2007, Surralles *et al.* 1995).

The Ames test is a test system used to understand both the mutagenic and anti-mutagenic effects of various chemicals and provides over 90% correlation in predicting genotoxicity (Weisburger 2001). In the Ames test, *S. typhimurium* strains that

have a mutation in the *his*-operon are used to detect the mutagenicity of substances (Maron and Ames 1983). The prokaryotic bioassays give information about primary DNA damage and the gene mutations induced by any agent (Leme and Marin-Morales 2009). In this study, the mutagenic activity of Karate Zeon was determined by the Ames test and results showed that Karate Zeon pesticide induces mutations in the TA98 and TA100 strains at 250 µg/plate doses with or without S9 mix. This result is consistent with the findings of Özkara (2017) who reported a significant increase in the mutagenic activity at only 250 µg/plate dose of Siperkor (a pyrethroid group pesticide) in both strains in the presence and absence of S9. In contrast, Deltamethrin has no genotoxic effects on *S. typhimurium* and V79 Chinese hamster ovary cells (Pluijmen *et al.* 1984). Depending on the genetic system or the assay, data on the Deltamethrin carcinogenicity and genotoxicity are quite controversial (Shukla and Taneja 2000). Basri *et al.* (2008) investigated the mutagenicity of Cyfluthrin, a

pyrethroid insecticide with a wide spectrum on harmful insects used in agriculture and homes, on TA98 and TA100 strains, and they did not find any mutagenic effects in the presence and absence of S9. Moreover, Miadokova *et al.* (1992) investigated the mutagenicity of Superspermetrin, an insecticide included in the pyrethroid group, and concluded that this substance was not mutagenic in the presence and absence of S9 on TA1535, TA1538, TA97, TA98 and TA100 strains. In addition, pyrethroid group pesticides have been searched by many investigators with different test systems (Taju *et al.* 2014, Song *et al.* 2015, Vardavas *et al.* 2016, Yun *et al.* 2017).

## 6. References

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids. Atlanta, GA: Department of Health and Human Services, Public Health Service, Toxicology (2003).

Ahouangninou, C., Martin, T., Edoth, P., Bio-Bangana, S., Samuel, O., St-Laurent, L. and Fayomi, B., 2012. Characterization of health and environmental risks of pesticide use in market-gardening in the rural city of Tori-Bossito in Benin, West Africa. *Journal of Environmental Protection*, **3**, 241-248.

Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E., 1975. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella/mammalian-microsome* mutagenicity test. *Mutation Research*, **31**, 347-364.

Asita, A.O. and Mokhobo, M.M., 2013. Clastogenic and cytotoxic effects of four pesticides used to control insect pests of stored products on root meristems of *Allium cepa*. *Environment and Natural Resources Journal*, **3(2)**, 133-145.

Basri, H., Topaktaş, M., Rencüzoğulları, E., Kayraldız, A., Dönbak, L., Dağlıoğlu, Y.K., 2008. Genotoxic potential of cyfluthrin. *Mutation Research*, **1(2)**, 49-50.

Casida, J., Quistad, G., 1998. Golden age of insecticide research: past, present, or future? *Annual Review of Entomology*, **43**, 1-16.

Grossman, N., 2007. Influence of pyrethroids and piperonylbutoxide on histamine release from isolated

## 5. Conclusion

In conclusion, studies on pesticides reveal very different results. The safety of a pesticide on other non-target organisms is as important as its effectiveness. For this reason, it is of great importance to have information about the reliability of short-time test systems and pesticides and to make risk assessments. Therefore, pesticides should be used in accordance with their prospects, it should not be forgotten that unconscious use and excessive consumption will harm the environment and all living things. In addition, pesticide accumulations should also be eliminated from the environment by biological methods. For this reason, improvement studies (bioremediation) are also important today.

rat mast cells. *Journal of Inflammation Research*, **56**, 473-478.

Jensen, H.K., Konradsen, F., Dalsgaard, A., 2011. Pesticide use and self-reported symptoms of acute pesticide poisoning among aquatic farmers in Phnom Penh, Cambodia. *International Journal of Toxicology*, 639814.

Leme, D.M. and Marin-Morales, M.A., 2009. *Allium cepa* test in environmental monitoring: A review on its application. *Mutation Research*, **682**, 71-81.

Maron, D.M., Ames, B.N., 1983. Revised methods for the *Salmonella* mutagenicity test. *Mutation Research*, **113**, 173-215.

Medina, D., Prieto, A., Ettiene, G., Buscema, I. and Abreu de, V.A., 1999. Persistence of Organophosphorus Pesticide Residues in Limón River Waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **63(1)**, 39-44.

Miadokova, E., Vickova, V., Duhova, V., Trebaticka, M., Garajova, K., Grolmus, J., Podstavkova, S., Vicek, D., 1992. Effects of supercypermethrin, a synthetic developmental pyrethroid, on four biological test systems. *Mutation Research*, **3**, 161-168.

Ministry of the Environment Compilation of pollutant release and transfer register data Ministry of the Environment; in Japanese, 2011.

Osman, K.A., Al-Humaid, A.M., Al-Rehiyani, S.M. and Al-Redhaiman, K.N., 2010. Monitoring of pesticide residues in vegetables marketed in Al-Qassim region, Saudi Arabia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **73(6)**, 1433-1439.

- Oulhote, Y., Bouchard, M.F., 2013. Urinary metabolites of organophosphate and pyrethroid pesticides and behavioral problems in Canadian children. *Environmental Health Perspectives*, **121**, 1378-1384.
- Özkara, A., 2017. Evaluation of Siperkor Pesticide Mutagenicity with Ames Test. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, **17**, 393-398.
- Özkara, A., 2019. Assessment of cytotoxicity and mutagenicity of insecticide Demond EC25 in *Allium cepa* and Ames Test. *Caryologia*, **72(2)**, 21-27.
- Pimentel, D., Greiner, A. and Bashore, T., 1998. Economic and environmental costs of pesticides use, *Environmental Toxicology, Current Developments*, London UK, Gordon and Breach Science Publisher, 121-187.
- Pluijmen, M., Drevon, C., Montesano, R., Malaveille, C., Hautefeuille, A., Bartsch, H., 1984. Lack of mutagenicity of synthetic pyrethroids in *Salmonella typhimurium* strains and in V79, Chinese hamster ovary cells. *Mutation Research*, **137**, 7-15.
- Saillenfait, A.M., Ndiaye, D., Sabaté, J.P., 2015. Pyrethroids: exposure and health effects an update. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **218(3)**, 281-92.
- Shukla, Y., Taneja, P., 2000. Mutagenic evaluation of deltamethrin using rodent dominant lethal assay. *Mutation Research*, **467**, 119-127.
- Song, Y., Kai, J., Song, X., Zhang, W., Li, L., 2015. Long-term toxic effects of deltamethrin and fenvalerate in soil. *Journal of Hazardous Materials*, **289**, 158-164.
- Surralles, J., Xamena, N., Creus, A., Catalan, J., Norppa, H., Marcos, R., 1995. Induction of micronuclei by five pyrethroid insecticides in whole-blood and isolated human lymphocyte cultures. *Mutation Research*, **341**, 169-184.
- Taju, G., Abdul Majeed, S., Nambi, K.S.N., Farook, M.A., Vimal, S., Sahul Hameed, A.S., 2014. In vitro cytotoxic, genotoxic and oxidative stress of cypermethrin on five fish cell lines. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **113**, 15-24.
- Valles, S.M. Koehler, P.G., 2003. Insecticides used in the urban environment: mode of action (ENY282) Gainesville, FL: Department of Entomology and Nematology University of Florida.
- Vardavas, A.I., Stivaktakis, P.D., Tzatzarakis, M.N., Fragkiadaki, P., Vasilaki, F., Tzardi, M., Datseri, G., Tsiaoussis, J., Alegakis, A.K., Tsitsimpikou, C., Rakitskii, V.N., Carvalho, V., Tsatsakis, A.M., 2016. Long-term exposure to cypermethrin and piperonyl butoxide cause liver and kidney inflammation and induce genotoxicity in New Zealand white male rabbits. *Food and Chemical Toxicology*, **94**, 250-259.
- Viel, J.F., Warembourg, C., Le Maner-Idrissi, G., Lacroix, A., Limon, G., Rouget, F., Monfort, C., Durand, G., Cordier, S., Chevrier, C., 2015. Pyrethroid insecticide exposure and cognitive developmental disabilities in children: the PELAGIE mother child cohort. *Environment International*, **82**, 69-75.
- Weisburger, J.H., 2001. Antimutagenesis and anticarcinogenesis, from the past to the future. *Mutation Research*, **480**, 23-35.
- Yun, X., Huang, Q., Rao, W., Xiao, C., Zhang, T., Mao, Z., Wan, Z.A., 2017. Comparative assessment of cytotoxicity of commonly used agricultural insecticides to human and insect cells. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **137**, 179-185.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 031003 (470-476)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 031003 (470-476)

DOI: 10.35414/akufemubid.1124731

Araştırma Makalesi / Research Article

# Cloning, Overexpression and Characterization of the FeSI Protein from *Azotobacter vinelandii* CA6

Burak Veli KABASAKAL<sup>1</sup><sup>1</sup> Turkish Accelerator and Radiation Laboratory (TARLA), Gölbaşı, 06830, Ankarae-mail: [bvkabasakal@tarla.org.tr](mailto:bvkabasakal@tarla.org.tr)ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3001-9282>

Geliş Tarihi: 01.06.2022

Kabul Tarihi: 23.06.2022

## Abstract

The [2Fe-2S] protein from *Azotobacter vinelandii* CA6, also known as Shethna protein I or FeSI protein, was cloned and overexpressed in *E. coli* and purified. SDS-PAGE analysis showed a band at ~11 kDa, the monomeric size of the protein, at each stage of the purification. Gel filtration profile of FeSI indicates it forms a dimer in its native state. The UV-visible spectrum showed absorbances at signature wavelengths, 344, 418 and 464 nm, due to the iron-sulfur cluster. The sequence of *A. vinelandii* CA6 FeSI protein are similar to the sequences of [2Fe-2S] ferredoxins from nitrogen-fixing *Clostridium pasteurianum* and *Aquifex aeolicus*, which is not a nitrogen fixer, including conserved cysteine residues. These suggest that FeSI may or may not be involved in nitrogen fixation as there is no evidence although the FeSI gene is present in the major *nif* gene cluster in *Azotobacter vinelandii* CA6. This study will be beneficial for understanding the function of FeSI in nitrogen fixation and the relations with other [2Fe-2S] proteins.

### Keywords

Iron-sulfur protein;  
Nitrogen fixation;  
Nitrogenase;  
*Azotobacter vinelandii*  
CA6

## *Azotobacter vinelandii* CA6 FeSI Proteininin Klonlanması, İfadesi ve Karakterizasyonu

### Öz

Bu çalışmada, *Azotobacter vinelandii* CA6'dan Shethna protein I veya FeSI proteini olarak da bilinen [2Fe-2S] proteini izole edilmiş, *E. coli*'de aşırı ifade edilmiş ve saflaştırılmıştır. SDS-PAGE analizi, saflaştırmanın her aşamasında proteinin monomer boyutu olan ~11 kDa'da bir bant göstermiştir. FeSI jel filtrasyon profili, doğal halde dimer olduğunu işaret etmektedir. UV-görünür spektrumunda, demir-kükürt kümesine özgü 344, 418 ve 464 nm dalga boylarında absorpsiyonlar ölçülmüştür. *A. vinelandii* CA6 FeSI proteininin dizisi, korunmuş sistein rezidüleri dahil olmak üzere, nitrojen sabitleyici *Clostridium pasteurianum* ve bir nitrojen sabitleyici olmayan *Aquifex aeolicus*'tan elde edilen [2Fe-2S] ferredoksinlerin dizilerine benzemektedir. Bu bulgular, FeSI geninin *Azotobacter vinelandii* CA6'daki majör *nif* gen kümesinde bulunmasına rağmen hiçbir kanıt olmadığı için FeSI'nin nitrojen fiksasyonuna dahil olabileceğini veya olmayabileceğini düşündürmektedir. Bu çalışma, FeSI'nin nitrojen fiksasyonundaki işlevini ve diğer [2Fe-2S] proteinleri ile olan ilişkilerini anlamak için faydalı olacaktır.

©Afyon Kocatepe Üniversitesi.

### Anahtar kelimeler

Demir-kükürt proteini;  
Azot fiksasyonu;  
Nitrojenaz;  
*Azotobacter vinelandii*  
CA6

## 1. Introduction

*Azotobacter vinelandii* CA6 has been studied for years as a model organism for nitrogen fixation (Shethna *et al.* 1968, Dean *et al.* 1993, Peters *et al.* 1995). Shethna *et al.* particularly isolated two iron-sulfur cluster containing proteins, called FeSI and FeSII, also known as Shethna proteins I and II, from *A. vinelandii* CA6, among the other iron-sulfur proteins (Shethna *et al.* 1968, Shethna *et al.* 1964).

FeSII is determined to be protecting nitrogenase against inactivation by oxygen, by forming a complex with nitrogenase which does not possess a catalytic activity, but resilient to oxygen (Moshiri *et al.* 1994, Robson 1979, Schlesier *et al.* 2016). This is called the conformational protection whereas *A. vinelandii* CA6 has also a respiratory protection which occurs with a high respiratory rate to remove oxygen (Rapson *et al.* 2020, Zehr and Capone 2021). Besides FeSII, there is no study indicating the

relation of *A. vinelandii* CA6 FeS1 with nitrogenase, despite its homology to the *Clostridium pasteurianum* [2Fe-2S] ferredoxin, which is known to be an interaction partner of the nitrogenase MoFe protein (Chatelet and Meyer 1999). Moreover, *Aquifex aeolicus* [2Fe-2S] ferredoxin is another homologue protein of *A. vinelandii* CA6 FeS1 (Chatelet *et al.* 1999). All these three proteins are homodimers, have similar sequences and reveal a conservation of the four cysteine residues of the [2Fe-2S] cluster, which has also been confirmed by UV-visible and EPR spectroscopy and X-ray crystallography (Chatelet *et al.* 1999, Chatelet and Meyer 1999, Kabasakal *et al.* 2021, Shethna *et al.* 1964, Yeh *et al.* 2000). FeS1 along with other homologue ferredoxins belong to the thioredoxin-like ferredoxin family. Thioredoxins can reduce/oxidize disulphide bonds with no iron-sulfur clusters (Saarinen *et al.* 1995). The sequences corresponding to the thioredoxin-like ferredoxin domains of multimeric hydrogenases (Appel and Schulz 1996, De Luca *et al.* 1998) and NADH-ubiquinone oxidoreductase of respiratory chains (Yano *et al.* 1994) are similar to the sequences of these iron-sulfur proteins. Among these three iron-sulfur cluster proteins, *C. pasteurianum* [2Fe-2S] protein has an additional cysteine residue apart from the four conserved cysteines. However, the importance of this cysteine residue is unknown, as it does not form a ligand with iron (Chatelet and Meyer 1999).

The nitrogenase structural genes, including MoFe, dinitrogen reducing domain of nitrogenase and most of the nitrogenase assembly components, are found in the primary *nif* cluster of genes. FeS1 is found in the *nif* gene cluster, following the nitrogenase assembly factors *nifENX* (Setubal *et al.* 2009). The location of FeS1 gene also supports the idea of the FeS1 involvement in nitrogen fixation.

Here in this report, the recombinant production of *A. vinelandii* CA6 FeS1 in *E. coli* and its purification, biochemical and spectroscopic characterization, also comparison with other [2Fe-2S] ferredoxins from *C. pasteurianum* and *A. aeolicus* are given.

## 2. Material and Methods

### 2.1 Cloning, Expression and Purification

Cloning of the *fes1* gene into a pRSET-A vector (ThermoFisher) containing a 6xHis tag was performed by Gibson assembly method (Gibson 2011). First, the gene was isolated by PCR amplification from the *Azotobacter vinelandii* CA6 (NCBI:txid1283331) genomic DNA, purchased from DSMZ German Collection of Microorganisms and Cell Cultures, GmbH. Primers were designed for the vector and the *fes1* gene to be assembled with complementary ends. They are given in Table 1. A 50 µl PCR medium contains 10 µl 5X Q5 reaction buffer, 1 µl 10 mM dNTP mix, 2.5 µl of 10 µM primers, 10 µl 5X Q5 High QC enhancer (New England Biolabs), 0.5 µl Q5 Polymerase (New England Biolabs), 0.5 µl (average) of DNA template and 24.5 µl water. The following PCR conditions were used: Initial denaturation, 98 °C for 30 seconds, thermocycling (35 cycles), denaturation, 98 °C for 10 seconds, annealing, 72 °C for 30 seconds, extension, 72 °C for 2 minutes and final extension, 72 °C for 2 minutes.

**Table 1.** Primers designed for Gibson Assembly cloning.

Vector	Forward	5'-GGATCCACGCGGAACCAGACC-3'
	Reverse	5'-GCCCCAAAGGAAGCTGAGTTGGCT-3'
Genomic DNA	Forward	5'-GGTCTGGTTCCGCGTGGATCCATGGCC AAACCCGAGTTCATATC-3'
	Reverse	5'-AGCCAACCTCAGCTTCCTTCGGGCCTACC AGATCTCGGCAGGGGT-3'

The PCR products were run on agarose gel and the bands corresponding to the vector and *fes1* gene were cut. DNA samples were extracted using the protocol given by PEQLAB Gel Extraction Kit. 5 µl of solution containing 50-100 ng vector and 2-3 fold excess insert (*fes1* gene) was added into 15 µl Gibson reaction mixture (New England Biolabs). It was

incubated at 50 °C for one hour and 5 µl of the reaction product was transformed into NEB-10-beta cells. The purified plasmid sizes were checked by agarose gel analysis and confirmed by restriction enzyme digest at 37 °C using BamHI-HF enzyme and the plasmids with right sizes were sent to sequencing (Eurofins Sequencing).

The pRSET-A plasmid containing *fesI* gene was transformed into *E. coli* KRX (Promega) cells. Cells inoculated with a 10 ml starter culture were cultured in 1 L Terrific Broth at 37 °C until they reach an OD between 0.6-0.8. The induction was initiated with 0.1% (w/v) rhamnose at 18 °C. After 18 h induction, cells were centrifuged at 4,000 g for 20 min to remove supernatant and resuspended in 50 ml of 50 mM Tris-HCl, pH 7.9, 150 mM NaCl. Cell wall disruption was performed by sonication for 5 min with 1 sec pulses (Sonics VCX 130 Vibra-Cell Processor). Cell debris was removed by centrifugation at 20,000 g for 30 min and the supernatant was filtered through a 0.22 µm filter. Affinity purification of the FeSI protein was performed by loading the filtered cell lysate onto a 5 ml nickel-NTA column and eluting with 500 mM imidazole in the resuspension buffer. For the His-tag was removal from the N-terminal end of the protein, the eluted protein was incubated with 50 U of thrombin at 4 °C overnight. The cleaved and concentrated protein sample was filtered in a microfuge column (Proteus™ protein clarification mini spin-columns, Generon). Filtered protein (volume <1 ml) was loaded to an HPLC (High Performance Liquid Chromatography) system (Jasco HPLC systems, USA) with 1 ml injection loop onto a gel filtration column (Superdex200 HiLoad 16/600, GE Lifesciences, UK) pre-equilibrated with 50 mM Tris-HCl pH 7.9, 150 mM NaCl and a flow rate of 1 ml/min. The eluted samples were monitored at 280 nm and collected in 2 ml fractions. Finally, the fractions corresponding to the FeSI peak were pooled and concentrated to ~15 mg/ml with a 15 ml centrifugal filter concentrator (Millipore Amicon MWCO (molecular weight cut-off) 10 kDa) and kept in the -80 °C freezer for further experiments. Purification was monitored by analysing with SDS-PAGE.

## **2.2 Spectroscopic Measurements**

UV-visible spectra of the purified FeSI were recorded on a UV-Vis spectrophotometer (UV-1601, Shimadzu, Japan) for both oxidised and reduced proteins of 0.3 mg/ml. 1 mM sodium dithionite (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Sigma) was used for reducing 0.3 mg/ml purified FeSI.

## **2.3 Protein Sequence Alignments**

Protein sequences of [2Fe-2S] ferredoxins from *A. vinelandii* CA6, *C. pasteurianum* and *A. aeolicus* were accessed by their UniProtKB IDs, P82802, P07324 and O66511, respectively. The sequence alignment of three proteins were performed using online Clustal Omega tool of EMBL-EBI (European Molecular Biology Laboratory-European Bioinformatics Institute).

## **3. Results and Discussion**

### **3.1 Cloning and Purification of *A. vinelandii* CA6 FeSI**

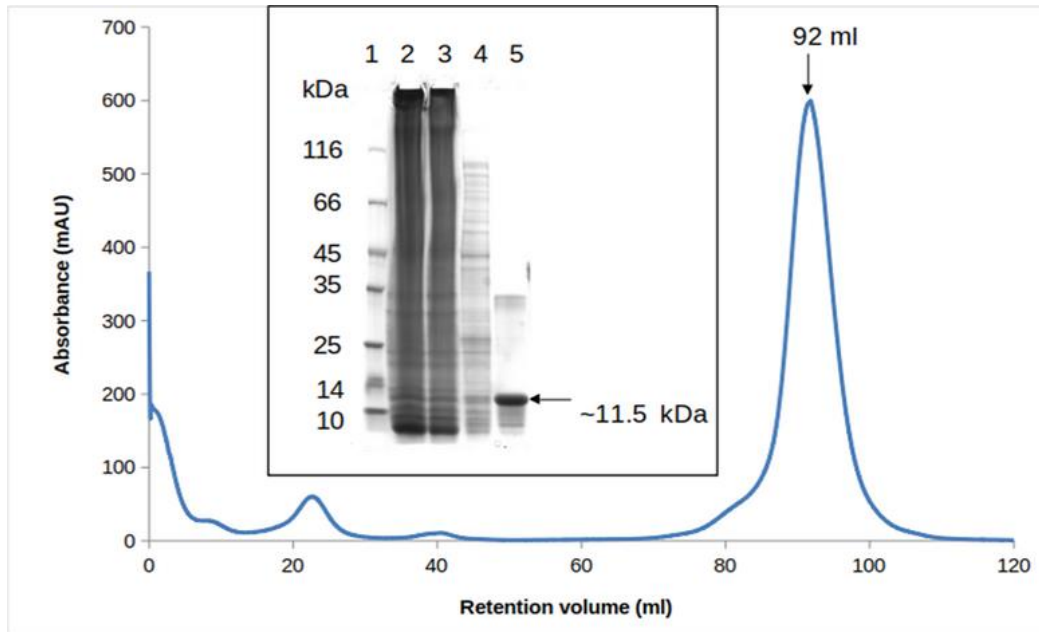
The FeSI encoding gene (~325 kb) was cloned into pRSET-A vector using a restriction enzyme-free method, namely Gibson assembly, from the *Azotobacter vinelandii* CA6 genomic DNA and first transformed into NEB-10-beta (New England Biolabs) cells. Plasmid size was checked by agarose gel analysis after digestion with the BamHI-HF restriction enzyme. Once the size of the plasmid was confirmed, it was sent to sequencing. The correct plasmid was then transformed into KRX cells and the protein was overexpressed.

According to the primary sequence of FeSI (UniProtKB - P82802) and previous studies, the monomeric size of the protein is 11.395 kDa (Chatelet and Meyer 1999). The elution volume of a single peak on the gel filtration column denotes that the native molecular weight of the protein is ~ 23 kDa (Figure 1) (The calibration curve for the gel filtration column is given in the Supplementary Material), so it points out the FeSI forms a dimer like [2Fe-2S] ferredoxins from *C. pasteurianum* and *A. aeolicus* (Meyer *et al.* 1994, Yeh *et al.* 2000). Also, a band corresponding to ~ 11.5 kDa was observed by SDS-PAGE (Figure 1). Along with the red colour

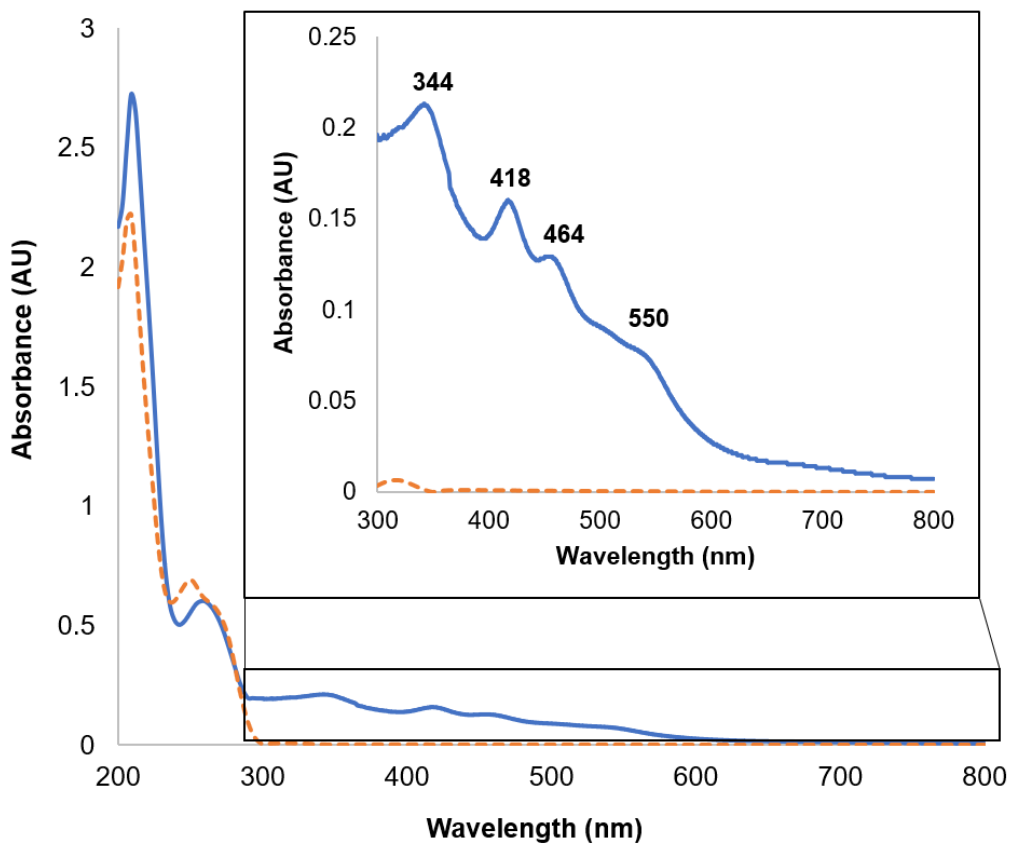


recognized by eye, the presence and purity of the protein was confirmed by absorbances at 344 nm, 418 nm and 464 nm in the spectrum of FeSI, caused

by the Fe-S chromophore. The pure FeSI protein has A<sub>344</sub>/A<sub>280</sub>, A<sub>418</sub>/A<sub>280</sub> and A<sub>464</sub>/A<sub>280</sub> ratios of 0.65, 0.49 and 0.38, respectively.



**Figure 1.** Gel filtration profile of the purified FeSI, measured at 280 nm. The elution volume of the peak indicates a dimer. Inset: SDS-PAGE gel of the purification stages, 1: Protein marker, 2: Cell lysate, 3: Flowthrough of the nickel affinity column, 4: Wash with 30 mM imidazole, 5: Elution with 500 mM imidazole.



**Figure 2.** UV-visible absorption spectra of oxidized (solid line) and reduced (dashed line) FeSI proteins. Inset: Close view of the 300-800 nm region where the FeSI has signature peaks at 344, 418, 464 and 550 nm wavelengths.

### 3.2 Spectroscopic Measurements

*A. vinelandii* CA6 FeSI has signature peaks in the UV-visible absorption spectrum, compared to its reduced form (Figure 2). It shows absorbances at characteristic wavelengths, 344, 418, 464 and 550 nm due to the [2Fe-2S] clusters, which are also consistent with the natively purified FeSI (Shethna *et al.* 1968). Moreover, the UV-visible spectrum of *A. vinelandii* CA6 FeSI is very similar to spectra of [2Fe-2S] proteins from the nitrogen-fixing bacterium *C. pasteurianum* and non-nitrogen-fixing bacterium *A. aeolicus* (Meyer *et al.* 1994, Yeh *et al.* 2000).

### 3.3 Comparison with other [2Fe-2S] Proteins

Shethna protein I may have evolutionary relations with both [2Fe-2S] ferredoxins from *C. pasteurianum* and *A. aeolicus*. These three proteins have highly similar sequences, with conserved four cysteine residues and iron-sulfur clusters (Fig. 3). *A. vinelandii* CA6 FeSI has a sequence similarity with the [2Fe-2S] ferredoxins from *C. pasteurianum* and *A. aeolicus* of 35 and 44%, respectively. *C. pasteurianum* ferredoxin has an additional cysteine (Cys14), however, it was shown that it does not

coordinate with the iron-sulfur cluster (Meyer *et al.* 1994). These similarities may explain both why *A. vinelandii* CA6 FeSI may not be involved in nitrogen fixation as *A. aeolicus* is not a nitrogen-fixing bacterium (Chatelet *et al.* 1999) and, on the contrary, *A. vinelandii* CA6 FeSI may be involved in nitrogen fixation due to the fact that [2Fe-2S] ferredoxin from *C. pasteurianum* interacts with nitrogenase specifically. The latter idea is supported with the presence of the FeSI-encoding gene within the *nif* gene cluster (Setubal *et al.* 2009). Three negatively charged residues (glutamates) play the role in the interaction between *C. pasteurianum* [2Fe-2S] protein and MoFe protein (Glu31, Glu34 and Glu38) and the reason for the non-interacting of *A. vinelandii* CA6 FeSI with nitrogenase may be the lack of these residues which are proposed to be essential for it (Golinelli *et al.* 1997). FeSI has Gly31, Asn34 and Gln38 at those positions. Apart from the sequential comparison and biochemical tests, there is no information about the structural similarity of these two proteins.



**Figure 3.** The sequence alignment of the *A. vinelandii* CA6 FeSI, [2Fe-2S] ferredoxins from *C. pasteurianum* and *A. aeolicus*. Stars and dots denote identities and similarities, respectively. Conserved cysteines (C11, C24, C56 and C60) are highlighted with boxes.

### 4. Conclusion

FeSI and FeSII proteins from *A. vinelandii* CA6 were discovered in the early years during the investigation of nitrogen fixation. FeSII has been shown to protect nitrogenase against oxygen damage. FeSI is different from FeSII by its cysteine ligand positions and according to sequential

similarities, it seems more related to [2Fe-2S] ferredoxins from either *C. pasteurianum* or *A. aeolicus*. It may play a role in nitrogen fixation due to its genomic location and transcript data, as well as similarity with the *C. pasteurianum* [2Fe-2S] protein whereas it lacks acidic residues proposed to be interacting with nitrogenase. Moreover, it has a

high similarity with the [2Fe-2S] protein from *A. aeolicus*, which is not a nitrogen fixer. Taken together, the real function of *A. vinelandii* CA6 FeSII is still unknown and further research is believed to be useful for elucidating its function and possible related functions of [2Fe-2S] proteins.

### Acknowledgements

The author wishes to thank Dr. James W. Murray from Imperial College London for the guidance during the research project. The author is supported by TUBITAK BİDEB 2232 International Outstanding Researchers Program (Project No: 118C225).

### 5. References

- Appel, J., and Schulz, R. 1996. Sequence analysis of an operon of a NAD(P)-reducing nickel hydrogenase from the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 gives additional evidence for direct coupling of the enzyme to NAD(P)H-dehydrogenase (complex I). *Biochimica et Biophysica Acta - Protein Structure and Molecular Enzymology*, **1298(2)**, 141-147. [https://doi.org/10.1016/S0167-4838\(96\)00176-8](https://doi.org/10.1016/S0167-4838(96)00176-8)
- Chatelet, C, Gaillard, J., Pétilot, Y., Louwagie, M., and Meyer, J. 1999. A [2Fe-2S] protein from the hyperthermophilic bacterium *Aquifex aeolicus*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **261(3)**, 885-889. <https://doi.org/10.1006/bbrc.1999.1138>
- Chatelet, Claire, and Meyer, J. 1999. The [2Fe-2S] protein I (Shethna protein I) from *Azotobacter vinelandii* is homologous to the [2Fe-2S] ferredoxin from *Clostridium pasteurianum*. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **4(3)**, 311-317. <https://doi.org/10.1007/s007750050317>
- De Luca, G., Asso, M., Bélaïch, J. P., and Dermoun, Z. 1998. Purification and characterization of the HndA subunit of NADP-reducing hydrogenase from *Desulfovibrio fructosovorans* overproduced in *Escherichia coli*. *Biochemistry*, **37(8)**, 2660-2665. <https://doi.org/10.1021/bi972474p>
- Dean, D. R., Bolin, J. T., and Zheng, L. 1993. Nitrogenase metalloclusters: Structures, organization, and synthesis. *Journal of Bacteriology*, **175(21)**, 6737-6744.
- Gibson, D. G. 2011. Enzymatic assembly of overlapping DNA fragments. In *Methods in Enzymology*, **498**, 349-361. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385120-8.00015-2>
- Golinelli, M. P., Gagnon, J., and Meyer, J. 1997. Specific interaction of the [2Fe-2S] ferredoxin from *Clostridium pasteurianum* with the nitrogenase MoFe protein. *Biochemistry*, **36(39)**, 11797-11803. <https://doi.org/10.1021/bi970528p>
- Kabasakal, B. V., Cotton, C. A. R., and Murray, J. W. 2021. Crystal structure of the [2Fe-2S] protein i (Shethna protein I) from *Azotobacter vinelandii*. *Acta Crystallographica Section F: Structural Biology Communications*, **77**, 407-411. <https://doi.org/10.1107/S2053230X21009936>
- Meyer, J., Fujinaga, J., Gaillard, J., and Lutz, M. 1994. Mutated Forms of the [2Fe-2S] Ferredoxin from *Clostridium pasteurianum* with Noncysteiny Ligands to the Iron-Sulfur Cluster. *Biochemistry*, **33(46)**, 13642-13650. <https://doi.org/10.1021/bi00250a014>
- Moshiri, F., Kim, J. W., Fu, C., and Maier, R. J. 1994. The FeSII protein of *Azotobacter vinelandii* is not essential for aerobic nitrogen fixation, but confers significant protection to oxygen-mediated inactivation of nitrogenase in vitro and in vivo. *Molecular Microbiology*, **14(1)**, 101-114.
- Peters, J. W., Fisher, K., and Dean, D. R. 1995. Nitrogenase structure and function: a biochemical-genetic perspective. *Annual Review of Microbiology*, **49**, 335-366. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.49.1.335>
- Rapson, T. D., Gregg, C. M., Allen, R. S., Ju, H. K., Doherty, C. M., Mulet, X., ... Wood, C. C. 2020. Insights into Nitrogenase Bioelectrocatalysis for Green Ammonia Production. *ChemSusChem*. **13 (18)**, 4856-4865. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001433>
- Robson, R. L. 1979. Characterization of an oxygen-stable nitrogenase complex isolated from *Azotobacter chroococcum*. *Biochemical Journal*, **181(3)**, 569-575. <https://doi.org/10.1042/bj1810569>
- Saarinen, M., Gleason, F. K., and Eklund, H. 1995. Crystal structure of thioredoxin-2 from *Anabaena*. *Structure*, **3(10)**, 1097-1108. [https://doi.org/10.1016/S0969-2126\(01\)00245-3](https://doi.org/10.1016/S0969-2126(01)00245-3)
- Schlesier, J., Rohde, M., Gerhardt, S., and Einsle, O. 2016. A Conformational Switch Triggers Nitrogenase Protection from Oxygen Damage by Shethna Protein II (FeSII). *Journal of the American Chemical Society*, **138(1)**, 239-247. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10341>
- Setubal, J. C., Dos Santos, P., Goldman, B. S., Ertesvåg, H., Espin, G., Rubio, L. M., ... Wood, D. 2009. Genome sequence of *Azotobacter vinelandii*, an obligate aerobic specialized to support diverse anaerobic

metabolic processes. *Journal of Bacteriology*, **191(14)**, 4534-4545. <https://doi.org/10.1128/JB.00504-09>

Shethna, Y. I., DerVartanian, D. V., and Beinert, H. 1968. Non heme (iron-sulfur) proteins of *Azotobacter vinelandii*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **31(6)**, 862-868. [https://doi.org/10.1016/0006-291X\(68\)90531-7](https://doi.org/10.1016/0006-291X(68)90531-7)

Shethna, Y. I., Wilson, P. W., Hansen, R. E., and Beinert, H. 1964. Identification by Isotopic Substitution of the EPR signal at  $g = 1.94$  in a non-heme iron protein from *Azotobacter*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **52(5)**, 1263-1271. <https://doi.org/10.1073/pnas.52.5.1263>

Yano, T., Yagi, T., Sled', V. D., and Ohnishi, T. 1994. Expression of the 25-Kilodalton Iron-Sulfur Subunit of the Energy-Transducing NADH-Ubiquinone Oxidoreductase of *Paracoccus denitrificans*. *Biochemistry*, **33(2)**, 494-499. <https://doi.org/10.1021/bi00168a014>

Yeh, A. P., Chatelet, C., Soltis, S. M., Kuhn, P., Meyer, J., and Rees, D. C. 2000. Structure of a thioredoxin-like [2Fe-2S] ferredoxin from *Aquifex aeolicus*. *Journal of Molecular Biology*, **300(3)**, 587-595. <https://doi.org/10.1006/jmbi.2000.3871>

Zehr, J. P., and Capone, D. G. 2021. Fundamentals of N<sub>2</sub> Fixation. In *Marine Nitrogen Fixation*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-67746-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-67746-6_2), 9-29.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 031101 (477-485)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 031101 (477-485)

DOI: 10.35414/akufemubid.1075864

Araştırma Makalesi / Research Article

# Mechanical and Microstructural Properties of In, Ag, Al Doped Lead-Free Sn-Zn Solder Alloy Systems

Esra ÖZTÜRK

Kocaeli University, Department of Physics, 41380 Kocaeli, Turkey.

e-posta: esra.ozturk@kocaeli.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3531-7564>

Geliş Tarihi: 18.02.2022

Kabul Tarihi: 09.05.2022

## Keywords

Lead-free solder systems; Mechanical properties; Microstructure; Differential Scanning Calorimetry; Microhardness

## Abstract

Sn-Zn based lead free alloys are considered for replacing lead containing alloy systems for soldering. In this paper, In, Ag, Al doped Sn-Zn based systems were produced and investigated for mechanical and microstructural properties to obtain the most suitable system. Microstructures were observed by using an optic microscope. The samples' existing phases were investigated by using Energy Dispersive X-Ray analysis (EDX). Melting temperatures, the enthalpy of fusion and the specific heat change between the liquid and solid phases in the systems were determined with Differential Scanning Calorimetry (DSC). Also, microhardness values were measured at room temperature.

## In, Ag, Al Katkılı Kurşunsuz Sn-Zn Lehim Alaşım Sistemlerinin Mekanik ve Mikroyapısal Özellikleri

### Anahtar kelimeler

Kurşunsuz Lehim Sistemleri; Mekanik Özellikler; Mikroyapı; Diferansiyel Taramalı Kalorimetre; Mikrosertlik

### Öz

Sn-Zn bazlı kurşunsuz alaşımlar, lehimleme için kurşun içeren alaşım sistemlerinin yerine kullanılmak üzere düşünülmektedir. Bu çalışmada, In, Ag, Al katkılı Sn-Zn esaslı sistemler üretilmiş ve en uygun sistemin elde edilmesi için mekanik ve mikro yapısal özellikler incelenmiştir. Mikro yapılar bir optik mikroskop kullanılarak gözlemlenmiştir. Numunelerin mevcut fazları Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX) kullanılarak araştırılmıştır. Sistemlerdeki erime sıcaklıkları, füzyon entalpisi ve sıvı ve katı fazlar arasındaki özgül ısı değişimi Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Ayrıca oda sıcaklığında mikrosertlik değerleri de ölçülmüştür.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

### 1. Introduction

Solder systems are used in many fields of industry and electronic technology all over the world for hundreds of years. After serious harmful effects of lead on human health and environment had been proven, scientists were performed considerable number of studies (Mc Cormack *et al.* 1993, Ghosh *et al.* 1994, Mc Cormack and Jin 1994, Lee *et al.* 1997, Abtewa and Selvaduray 2000, Suganuma 2001, Xing and Qiu 2015, Xing *et al.* 2015, Doğan and Arslan 2018, Doğan and Arslan 2019, Doğan and Arslan 2018, Li *et al.* 2020, Rashidi and Naffakh-Moosavy 2021) about lead-free systems. Besides, soldering research continued to be up to date

because of their usage area in junctions, metal works, many parts of electronic devices etc. Related to this, lead-free systems were gain importance in soldering technology. However, efforts to obtain lead-free solder that can replace the traditional Tin-Lead (Sn-Pb) system are continuing. At this point it is thought that Sn-9Zn (Tin-9Zinc) solder system may be a good candidate for soldering because of their similar mechanical properties and especially similar melting temperature.

In soldering technology, Sn component is useful for making stronger bonds during soldering process. Besides, Sn-Zn system has perfect mechanical

properties (Mc Cormack *et al.* 1993, Ghosh *et al.* 1994, Mc Cormack and Jin 1994, Mc Cormack *et al.* 1994, Kattner and Boettinger 1994, Loomans *et al.* 1994, Artaki *et al.* 1994, Kang and Sarkhel 1994, Mc Cormack and Jin 1994, Wood and Nimmo 1994). Indium (In) addition is providing many advantages such as good wettability, fatigue resistance to the system (Mei and Morris 1992). In addition, small amount of Ag addition affects the mechanical properties positively by dispersing. Al prevents the atmospheric corrosion and assists the system in many ways like strength, formability, conductivity. For these purposes the aim of this study was to investigate the microstructural and mechanical properties of 1 wt.% In, Ag, Al doped Sn-9Zn lead-free solder alloy systems and to find the most proper system for the next research. Additionally, this will be good for scientists and engineers who will use this alloy systems.

## 2. Experimental Process

### 2.1. Sample production

In, Ag, Al doped Sn-9Zn solder systems were obtained by using metals that have 99.99 wt.% purity. For tensile strength measurements 50x6 mm graphite sample pots and for microstructure and DSC analysis and microhardness measurements, 50x12 mm graphite pots were used. About 25 cm<sup>3</sup> of metal was melted in a graphite crucible by using a vacuum melting furnace which provided no oxidations in melting process. After melting process, the molten alloy was stirred well and filled to another crucible for directionally solidification in a special filling furnace (Gündüz and Hunt 1985, and Maraşlı and Hunt 1996). After solidification, the samples were left for cooling. After cooling process, they were removed from the crucible and cut transversally into 5 mm in length and 8 mm in diameter with a Micracut 151 cutting device. By using a transparent thermoplastic resin, the cut samples were mounted. The samples were ground flat with 180 grit SiC gritting paper and polished by using a Struers TetraPol-15 automatic machine. Before each polishing step the samples were washed with a soap solution and then cleaned ultrasonically for 5 minutes. After all, the samples

were cleaned by using ethanol and etched with 20 ml Glyserin, 2.5 ml Acetic Acid and 2.5 ml Nitric Acid solution for 10 seconds to see the microstructure clearly.

### 2.2. Microstructure and chemical composition

Microstructure analyses were performed by using a Nikon Eclipse MA 100 type optical microscope. The existing phases were identified by Energy Dispersive X-Ray (EDX) analysis. EDX determines the elemental composition of an area, with a sensitivity of perhaps 0.1 to 1 percent composition. EDX is commonly used for elements with atomic number greater than 11 (Marshall 1991). Quantitative chemical composition analysis results and microstructure photographs were given in Fig. 1 together.

### 2.3 Measurement of Microhardness

Microhardness measurement is one of the most important techniques applied to understand the mechanical properties of materials. Since the measurement of microhardness is harmless and simple for the material, it contributes to a preliminary study of which processes can be applied without spending the amount of sample (Callister and Rethwisch 2008).

In this paper, Vickers method was used for the microhardness measurements. Vickers Pyramid Number (HV) is calculated from the equation below which is known as the unit of microhardness.

$$HV = 1.8544 \left( \frac{F}{D^2} \right) \quad (1)$$

Here F (kgf) is the applied load and D (mm) is the area of the indentation (Callister and Rethwisch 2008). In this study the measurements were made by using a Future-Tech FM-700 model hardness measuring device using a 10 g to 50 g load and dwell time of 10 s, giving a typical indentation depth of about 40 to 60 µm. Microhardness values of the samples were found with calculating the average of 10 measurements on the transverse sections and given in Fig. 2 and Table 1.

### 2.4 The enthalpy of fusion and the specific heat change for liquid to solid transformation

Differential scanning calorimetry (DSC) is a thermoanalytical method used for the thermal analysis. DSC measures the amount of absorbed or released energy, when the sample is heated, cooled, or kept at a constant temperature. In the method, the temperature difference coming or away from the sample is measured depends on the process temperature and time (Aksöz et.al. 2021).

In the present study, In, Ag, Al doped Sn-Zn based lead free solder systems were heated with a Perkin Elmer Diamond model DSC with a heating rate of 10 K/min up to 573 K. In Fig. 3, the variations of heat flow with temperature are shown.

The specific heat of a material at a constant pressure can be given as

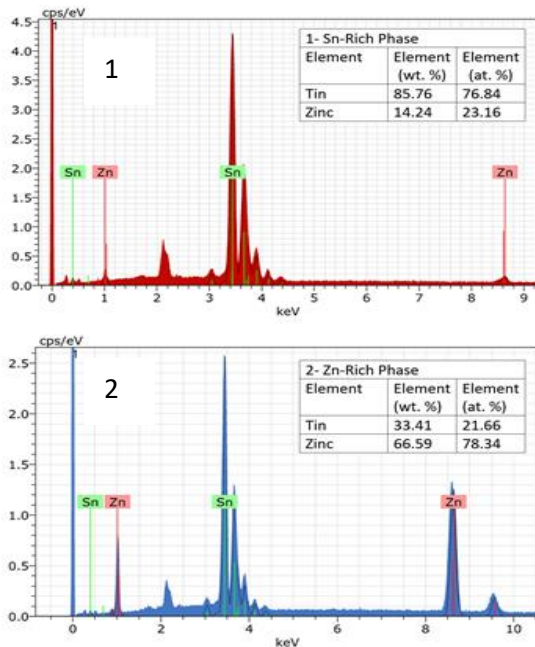
$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

By integration of Eq. (2), the enthalpy of a material, by defining H=0 at 298 K, can be obtained as

$$H = \int_{298}^T C_p dT \quad (3)$$

The heat given to the system at the melting point will not raise its temperature. This heat has called enthalpy of fusion or latent heat of melting and used to transform from solid to liquid. The enthalpy of fusion can be given as;

$$\Delta H \approx \Delta C_p T_M \quad (4)$$



where  $T_M$  is the melting temperature,  $\Delta C_p$  is the specific heat difference between liquid and solid phases (Powers 2010).

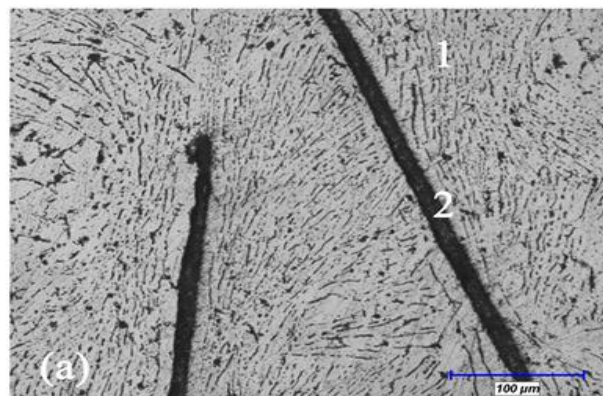
### 3. Results and discussion

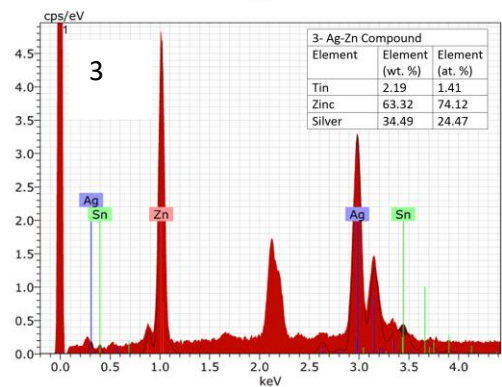
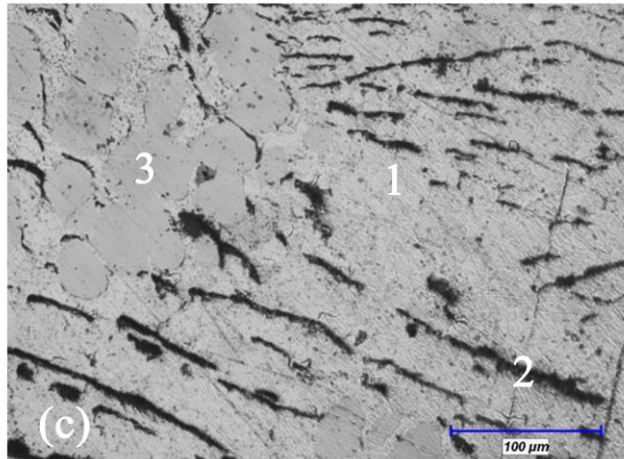
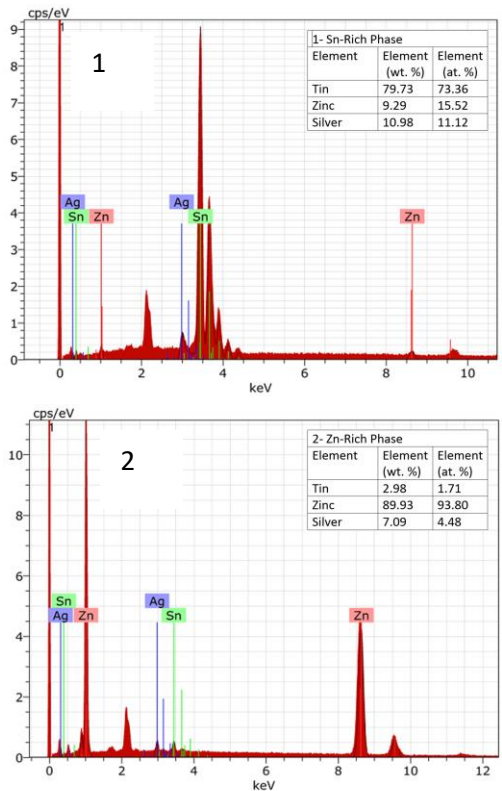
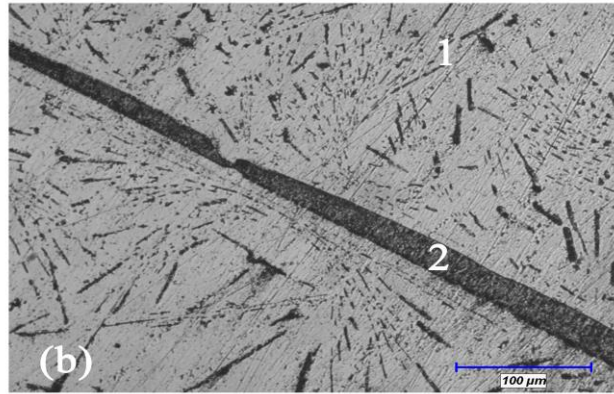
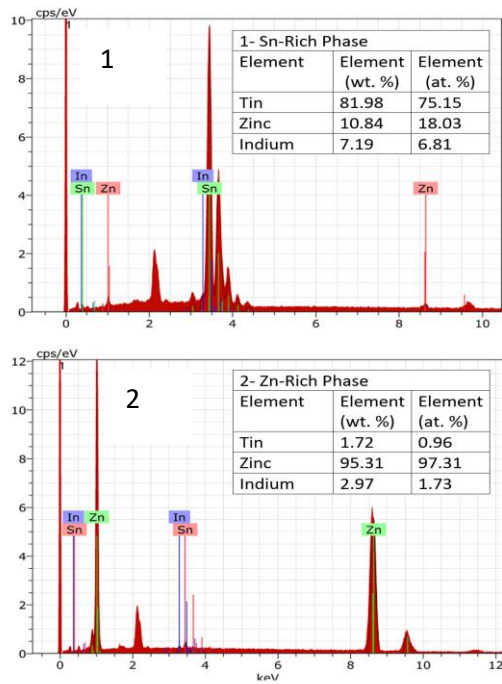
#### 3.1. The Microstructure of the Samples

Fig. 1 shows the optical microscope images taken to examine the microstructures of each alloy system and EDX spectrometer graphics used to determine the elemental composition analysis of Sn-9Zn and In, Ag, Al doped Sn-9Zn solder systems. As in the Sn-9Zn alloy system, two different phases, Sn-rich and rod-shaped Zn-rich, were observed in In and Al doped Sn-9Zn alloy systems. In addition to the Sn-rich and Zn-rich phases, a third phase was obtained in the Ag doped Sn-9Zn alloy system called Ag-Zn compound (Hung et al. 2006). In addition, when the microstructure photographs were examined, it was seen that these contributions to the Sn-9Zn alloy system did not cause much change in the structure of the phases as seen in Fig. 1.

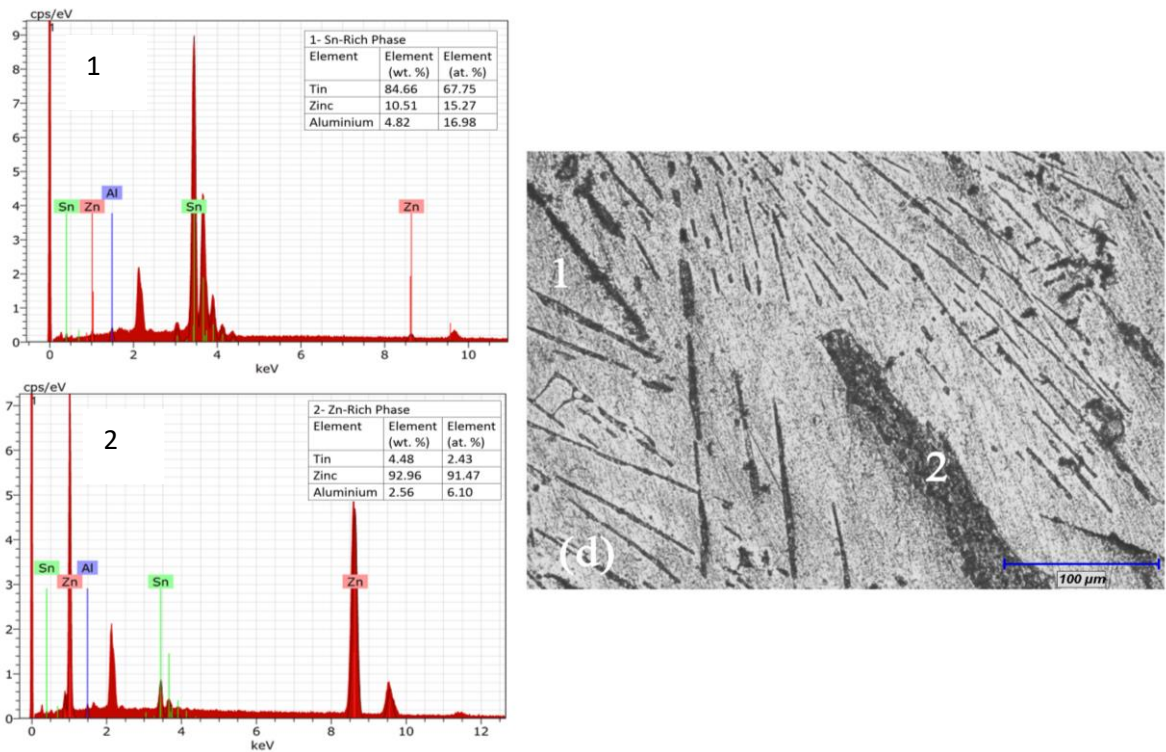
#### 3.2. Change of Microhardness Value According to Doping Material

In solder systems, dislocation motion, growth, and configuration of the grains effect microhardness value directly. In Sn-based solder systems microhardness is strongly dependent on the alloying elements (Kang et al. 2021). In this study, microhardness test was performed to observe the change of mechanical properties with microstructural changes. The results of microhardness as a function of alloy composition were given in Fig. 2 and the values were given in Table 1.





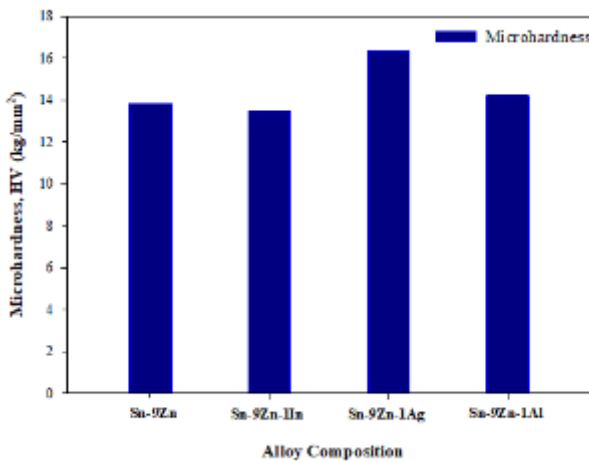




**Figure 1.** Optic microscope photographs and EDX analysis results of (a) Sn-9Zn (b) In-doped Sn-9Zn, (c) Ag-doped Sn-9Zn and (d) Al-doped Sn-9Zn alloy systems.

In the tin-dominated matrix phase, microhardness values were taken from 10 different regions for 10 seconds with 50 g load. The microhardness values of In, Ag and Al, metals doped to the Sn-9Zn alloy system are 8.83 kg/mm<sup>2</sup> (Samsonov 1968), 94.57 kg/mm<sup>2</sup> (El-Bahay *et al.* 2004) and 30.05 kg/mm<sup>2</sup> (Sivasankaran *et al.* 2021) respectively.

For Sn-9Zn and 1 wt.% In, Ag, Al doped Sn-9Zn alloy systems, the microhardness values were obtained as 13.83 kg/mm<sup>2</sup>, 13.49 kg/mm<sup>2</sup>, 16.36 kg/mm<sup>2</sup> and 14.26 kg/mm<sup>2</sup> respectively. As seen from the results, the average microhardness value increased by Ag and Al doping for Sn-9Zn alloy system but decreased by In, as expected. Thus, it was concluded that Sn-9Zn-1Ag system, might be a candidate as an alternative solder system, has better mechanical properties.



**Figure 2.** Microhardness values of Sn-9Zn, Sn-9Zn-1In, Sn-9Zn-1Ag, Sn-9Zn-1Al solder alloys.

**Table 1.** Results of microhardness tests of Sn-9Zn, Sn-9Zn-1In, Sn-9Zn-1Ag, Sn-9Zn-1Al solder alloy systems.

Composition (wt.%)	Microhardness HV (kg/mm <sup>2</sup> )
Sn-9Zn	13.83
Sn-9Zn-1In	13.49
Sn-9Zn-1Ag	16.36
Sn-9Zn-1Al	14.26

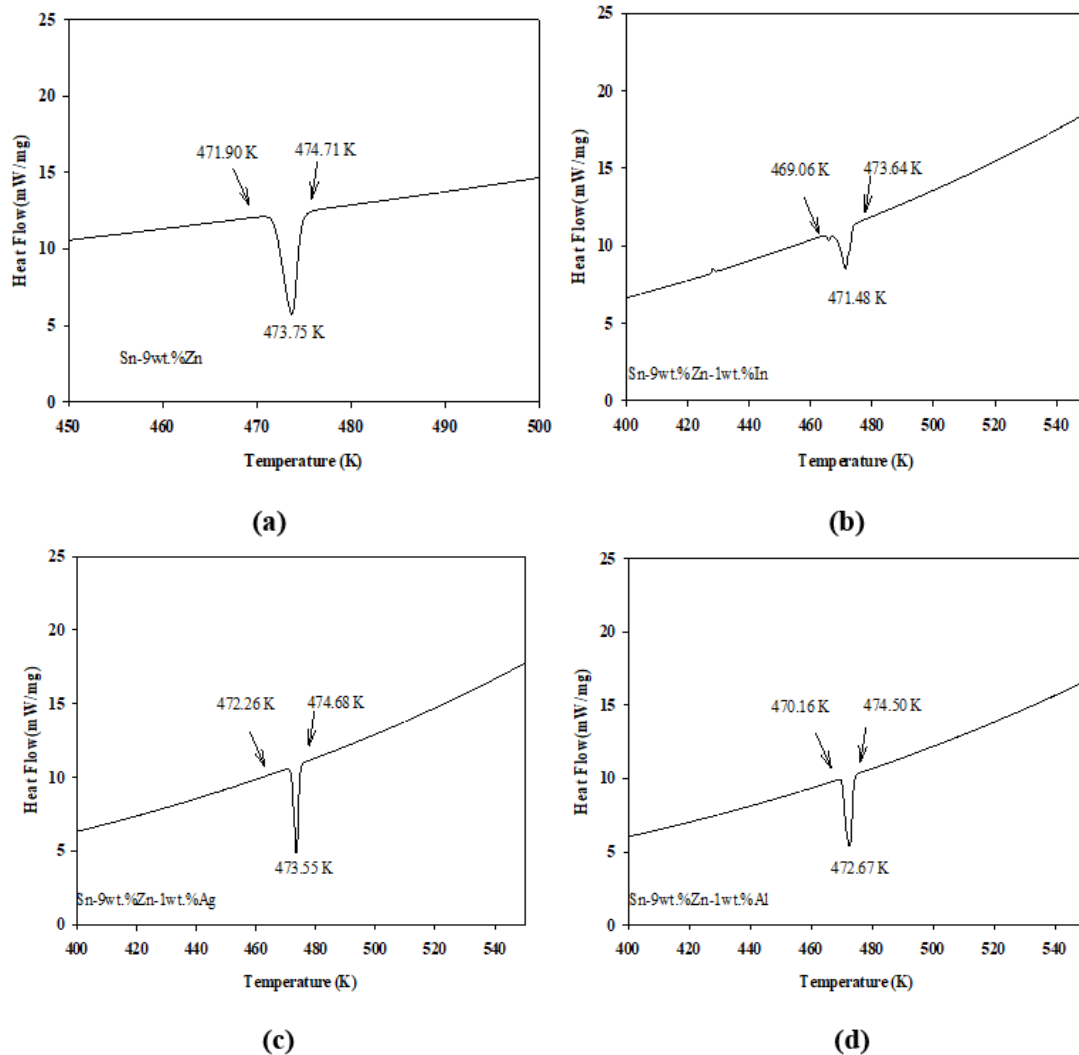
### 3.3. The Enthalpy of Fusion and The Specific Heat Change of Material

Heating curves are very practical to determine the reaction temperatures of the materials. The peaks in the reactions indicate endothermic reactions associated with heat absorption during melting. Initial temperature of the reaction is  $T_{onset}$ , the starting point of the endothermic peak.  $T_{end}$  is the final temperature of the endothermic peak. After heating, the  $T_{onset}$  is solidification temperature and  $T_{end}$  point is liquidus temperature of the alloys [Chou and Chen 2006]. The heating curves of Sn-9Zn and 1 wt.% In, Ag, Al doped Sn-9Zn alloy systems during heating with heating rate 10 K/min. obtained by Differential Scanning Calorimetry (DSC) are shown in Fig. 3 and the values obtained from the graphs are given in Table 2.

From Fig. 3 the solidus temperature  $T_S$ , liquids temperature  $T_L$  and enthalpy ( $\Delta H$ ) are calculated and presented in Table 2.

Another significant issue is the heat fusion of the alloy systems. From Table 2, it is seen that the enthalpy values are 69.12, 46.27, 60.75 and 72.84 J/g for Sn-9Zn and 1 wt.% In, Ag, Al doped Sn-9Zn alloy systems, respectively. The specific heat values calculated from the DSC peaks of the alloys were given in Table 2.

From the results, the intermetallic compound with the lowest energy storage capacity is Sn-9Zn-1In alloy system with the value of 0.2331 J/g°C. Also, as can be seen from Table 2, doped elements decreased the melting temperature of Sn-9Zn alloy system.



**Figure 3.** DSC thermogram of (a) Sn-9Zn, (b) 1 wt. % In doped Sn-9Zn, (c) 1 wt.% Ag doped Sn-9Zn, (d) 1wt.% Al doped Sn-9Zn lead-free solder alloy system at heating rates of 10 °C/min.

**Table 2.** The specific heat and the enthalpy values for the 1 wt. % In, Ag, Al doped Sn-9Zn lead-free solder alloy systems.

Composition (wt. %)	Solidus Temperature (K)	Liquids Temperature (K)	Peak Temperature (K)	Enthalpy (J/g)	Specific Heat (J/gK)
Sn-9Zn	471.90	474.71	473.75	69.12	0.3443
Sn-9Zn-1In	469.06	473.64	471.48	46.27	0.2331
Sn-9Zn-1Ag	472.26	474.68	473.55	60.75	0.3029
Sn-9Zn-1Al	470.16	474.50	472.67	72.84	0.3648

#### 4. Conclusions

For many reasons, explained in the previous parts, four different compositions, Sn-9Zn and 1 wt.% In, Ag, Al doped Sn-9Zn alloy systems' thermal, microstructural, and mechanical properties were investigated by using the described methods to find the alternative solder alloy system. The results were explained and commented in the whole paper. The study was focused more than one point to obtain the optimal soldering alloy system. From the results and comparisons with the studies in the literature, it is clearly seen that this system will be useful and hopeful in the usage area. After experiments it was aimed to provide convenience to the scientists and engineers in choosing materials in further studies. The results are listed below. As a summary, the results are listed below.

1. From composition analysis results, two different phases, Sn-rich and Zn-rich, were obtained for all systems except Ag doped system. In Ag doped Sn-9Zn system, in addition to these two phases, a third phase, Ag-Zn compound, was also observed. From the microstructure photographs, it was seen that the additions made to the Sn-9Zn alloy system did not cause much change in the structure of the phases.

2. Microhardness values of the alloys systems were examined; it was observed that average

microhardness value increases by Ag and Al doping for Sn-9Zn alloy system but decreased by In. Thus, it was determined that the mechanical properties of Sn-9Zn-1Ag system was more suitable than the other doped systems.

3. The melting temperatures, the enthalpy of fusion and the specific heat change of Sn-9Zn and 1 wt.% In, Ag, Al doped Sn-9Zn alloy systems were determined by using DSC. From the results, the intermetallic compound with the lowest energy storage capacity is Sn-9Zn-1In alloy system with the value of 0.2331 J/g°C. As seen from Table 2, doped elements decreased the melting temperature of Sn-9Zn alloy system.

#### Acknowledgments

I'd like to thank to Scientific Research Project Unit of Nevsehir Hacı Bektas Veli University for their funding.

#### References

Abtewa M., Selvaduray G., 2000. Lead-free Solders in Microelectronics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **27(5)**, 95-141.

Aksöz S., Ata Esener P., Öztürk E., Maraslı N., 2021. Effects of Bi content on thermal, microstructure and mechanical properties of Sn-Bi-In-Zn solder alloy

- systems. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **33(9)**, 11-26.
- Artaki I., Jackson A.M., Vianco P.T., 1994. Evaluation of Lead- Free Solder Joints in Electronic Assemblies. *Journal Of Electronic Materials*, **23(8)**, 757-764.
- Callister W.D., Rethwisch D.G., 2008. *Materials Science and Engineering an Introduction*, 8th ed., John Wiley & Sons, Inc., 175.
- Chou C.Y., Chen S.W., 2006. Phase equilibria of the Sn–Zn–Cu ternary system. *Acta Materialia*. **54**, 2393–2400.
- Doğan A., Arslan H., 2019. An investigation of influencing of Sb and Bi contents on surface tensions associated with Pb-free Sn-Zn-Sb-Bi quaternary and sub-quaternary solder alloys. *Philosophical Magazine*. **99(15)**, 1825-1848.
- Doğan A., Arslan H., 2018. Assessment of Thermodynamic Properties of Lead-Free Soldering Co-Sb-Sn, Ag-In-Pd-Sn, and Ni-Cr-Co-Al-Mo-Ti-Cu Alloys. *Physics of Metals and Metallography*. **119(10)**, 976-992.
- Doğan A., Arslan H., 2018. Thermophysical properties of Cu–In–Sn liquid Pb-free alloys: viscosity and surface tension. *Philosophical Magazine*. **98(1)**, 37-53.
- El-Bahay M.M., El Mossalamy M.E., Mahdy M., Bahgat A.A., 2004. Some Mechanical Properties of Sn-3.5Ag eutectic alloy at different temperatures, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **15**, 519-526.
- Ghosh G., Loomans M., Fine M.E., 1994. An Investigation of Phase Equilibria of the Bi-Sb-Sn System. *Journal Of Electronic Materials*, **23(7)**, 619-624.
- Gündüz M., Hunt J.D., 1985. The measurement of solid–liquid surface energies in the Al–Cu, Al– Si and Pb–Sn systems. *Acta Metallurgica*, **33**, 1651–1672.
- Hung Y., Wang C.J., Huang S.M., Chen L.H., Lui T.S., 2006. Thermoelectric characteristics and tensile properties of Sn–9Zn–xAg lead-free solders. *Journal of Alloys and Compounds*, **420**, 193–198.
- Kang H., Rajendran S.H., Jung J.P., 2021. Low melting temperature Sn-Bi solder: effect of alloying and nanoparticle addition on the microstructural, thermal, interfacial bonding, and mechanical characteristics. *Metals*, **11**, 364-388.
- Kang S.K., Sarkhel A.K., 1994. Lead (Pb)-free solders for electronic packaging. *Journal Of Electronic Materials*, **23(8)**, 701-707.
- Kattner U.R., Boettinger W.J., 1994. On the Sn-Bi-Ag Ternary Phase Diagram. *Journal Of Electronic Materials*, **23(7)**, 603-610.
- Lee B.J., Hwang N.M., Lee H.M., 1997. Prediction of interface reaction products between Cu and various solder alloys by thermodynamic calculation. *Acta Materialia*, **45(5)**, 1867-1874.
- Li Y., Chen C., Yi R., Ouyang Y., 2020. Review: Special brazing and soldering. *Journal of Manufacturing Processes*, **60**, 608-635.
- Loomans M.E., Vaynman S., Ghosh G., Fine M.E., 1994. Investigation of Multi-Component Lead-free Solders. *Journal Of Electronic Materials*, **23(8)**, 741-746.
- Maraşlı N., Hunt J.D., 1996. Solid–liquid surface energies in the Al–CuAl<sub>2</sub>, Al–NiAl<sub>3</sub> and Al– Ti systems, *Acta Metallurgica*, **44**, 1085–1096.
- Marshall J.L., 1991. *Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX) Characterization of Solder Solderability and Reliability*, Springer Science+Business Media, New York, 173.
- Mc Cormack M., Jin S., 1994. New Lead-Free Solders *Journal of Electronic Materials*, **23(7)**, 635-640.
- Mc Cormack M., Jin S., 1994. Improved mechanical properties in new Pb-free solder alloys. *Journal Of Electronic Materials*, **23(8)**, 715-720.
- Mc Cormack M., Jin S., Kammlott G.W., Chen H.S., 1993. New Pb-free solder alloy with superior mechanical properties. *Applied Physics Letters*, **63**, 15.
- Mc Cormack M., Jin S., Chen H.S., Machusak D.A., 1994. New Lead-Free, Sn-Zn-In Solder Alloys. *Journal Of Electronic Materials*, **23(7)**, 687-690.
- Mei Z., Morris J.W., 1992. Superplastic Creep of Low Melting Point Solder Joints. *Journal Of Electronic Materials*, **21(4)**, 401-407.
- Powers J.M., 2010. Department of Aerospace and Mechanical Engineering University of Notre Dame, USA, 124, 130, 135.
- Rashidi R., Naffakh-Moosavy H., 2021. Metallurgical, physical, mechanical and oxidation behavior of lead-free chromium dissolved Sn–Cu–Bi solders. *Journal of Materials Research and Technology*, **13**, 1805-1825.
- Samsonov G.V., 1968. *Mechanical Properties of the Elements, Handbook of the physicochemical properties of the elements*. IFI-Plenum, New York, USA.

- Sivasankaran S., Ramkumar K.R., Ammar H.R., Al-Mufadi F.A., Alaboodi A.S., Irfan O. M., 2021. Microstructural evolutions and enhanced mechanical performance of novel Al-Zn die-casting alloys processed by squeezing and hot extrusion, *Journal of Materials Processing Technology*, **292**, 117063.
- Suganuma K., 2001. Advances in lead-free electronics soldering. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **5**, 55–64.
- Wood E.P., Nimmo K.L., 1994. In search of new lead-free electronic solders. *Journal Of Electronic Materials*, **23(8)**, 709-713.
- Xing F., Qiu X., 2015. Thermal Properties, Electrochemical Behavior, and Microstructure of Zn-5Sn-2Cu-1.5Bi-xRE High-Temperature Solder. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **24**, 1679-1686.
- Xing F., Qiu X.M., Li Y.D., 2015. Effects of Sn element on microstructure and properties of Zn–Cu–Bi–Sn high-temperature solder. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25(3)**, 879-884.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 031102 (486-497)

AKU J. Sci.Eng. 22 (2022) 031102 (486-497)

DOI: 10.35414/akufemubid.1068157

Araştırma Makalesi / Research Article

## Özel ve Genel Görelilik Teorilerine Alternatif Görelilik Teorisi

İsmail Tunahan ŞAHİN<sup>1</sup><sup>1</sup>Yusuf Kemalettin Perin Fen Lisesi, Bergama, İzmire-posta: isotoni1983@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1181-6561>

Geliş Tarihi: 23.02.2022

Kabul Tarihi: 29.06.2022

### Öz

#### Anahtar kelimeler

Görelilik; Uzay-zaman;  
Einstein; Modelleme

Bu makale, Einstein'ın özel ve genel görelilik teorilerini tek başlık altında toplayan yeni bir uzay-zaman modellemesini anlatan yeni bir genelleştirilmiş teori niteliğindedir. Einstein'ın iki teorisine göre de bazı fiziksel olaylar zaman kısalmasına sebep olur fakat sadece genel görelilik teorisinde uzay-zaman değişir. Bu değişim uzay-zamanın bükülmesidir. Özel görelilik teorisine de uzay-zamanın bükülmesi uyarlansaydı gözlemcinin bulunduğu noktasal konumun bükülmesi gerekirdi. Tek bir noktanın bükülmesi uzay-zaman sürekliliğini bozardı. Bu yüzden iki teoriye de uyan yeni bir modellemeye ihtiyaç duyulur. Bu modelleme kısalmış uzay-zaman modellemesidir.

## Alternative Theory of Relativity to Theories of Special and General Relativity

### Abstract

#### Keywords

Relativity; Space-time;  
Einstein; Modeling

This article is a new generalized theory describing a new space-time modeling that gathers Einstein's special and general relativity theories under a single title. According to both of Einstein's theories, some physical events cause time shortening, but only in the theory of general relativity, space-time changes. This change is the warping of space-time. If the bending of space-time were applied to the theory of special relativity, the point position of the observer would have to be bent. The bending of a single point would break the continuity of space-time. Therefore, a new modeling that fits both theories is needed. This modeling is a shortened space-time modeling.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Einstein'ın özel ve genel görelilik teorilerinde zaman kısalması vardır. Bu iki görelilik teorisi benzer mantıkta olsa da Einstein'a göre, genel görelilik teorisinde fiziksel olaylar uzay-zamanı doğrudan etkilerken özel görelilikte fiziksel olayların uzay-zamana bir etkisi yoktur. Yani Einstein'a göre özel görelilik teorisi ile genel görelilik teorisinin ele alındığı uzaylar farklıdır. Bu yanlış bir düşüncedir çünkü fizikte benzer iki olayın ele alındığı uzaylar aynıdır. Yani özel ve genel görelilik teorilerindeki uzay-zaman kavramı aynı şeyler olmalıdır.

İki teori için de bükülme modellemesi kullanmak denenebilir. Genel görelilik teorisinde bu modellemede işlerken özel görelilik teorisinde işlemez. Çünkü özel görelilik teorisinde hızı olan bir cismin noktasal konumu ele alınır. Bu teoride

Minkowski uzay-zamanı yerine bükülen uzay-zaman modellemesi kullanılmak istenirse, hızı olan cismin noktasal konumu hıza bağlı olarak aşağıya inmesi gerekir. Tek bir nokta aşağı doğru ineceği için uzay-zaman sürekliliğini yitirir. Genel görelilik teorisindeki gibi bükülme olmaz çünkü küre değil nokta üzerinden düşünülür. Bu yüzden bükülme modellemesi yanlış bir modellemedir.

Bükülme modellemesinin yanlış olmasının diğer sebebi ise hem uzayın hem zamanın bükülmesidir. Genel görelilik teorisinde zaman gibi uzayın da bükülmesi, Dünya'daki gözlemcinin Güneş'e daha yakın bir gezegeni olduğundan farklı görmesini gerektirir çünkü o gezegenin bulunduğu konumda uzay-zaman daha çok bükülmüştür. Teleskoplardan görüleceği üzere böyle bir durum yoktur. Bu da bükülme modellemesinin yanlışlığının ispatıdır.

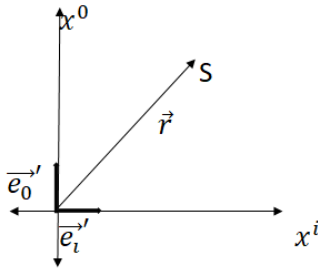
Einstein'in teorilerine uygun, zaman birimlerinin değiştiği yeni bir uzay-zaman modellenmelidir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Kısalma Skalari

İhtiyaç duyulan alternatif yeni uzay-zaman modellemesi birimleri kısalmış uzay-zamandır. Bu uzay-zaman modellemesi hem özel hem genel hem de henüz bilinmeyen görelilik teorilerine uygun bir uzay-zaman modellemesi olmalıdır.

Uzay-zamanda bir "S" gözlemcisi olsun.



Şekil 1. Uzay-zamanda bir gözlemci. (" $\vec{e}_\mu$ " invariant birim baz vektörlerdir, " $\vec{e}_\mu$ " ise birim baz vektörlerdir.)

"S" gözlemcisinin konumu " $\vec{r}$ " konum vektörü ile gösterilir. Birim baz vektörlerinin " $\vec{r}$ " konum vektörünce taşınması şöyle gösterilir:

$$\nabla_{\vec{r}} \vec{e}_\mu \quad (1)$$

Bu ifade sıfıra eşitse birim baz vektörlerinin değişmeden paralel taşındığı anlaşılır. Sıfıra eşit değilse, " $\vec{r}$ " vektörü boyunca taşınırken birim baz vektörlerinin değiştiği anlaşılır. Paralel taşıma, kovaryant türevden türeyen bir işlemdir ve taşıdığı vektörün ne miktarda değiştiğini ifade eder. Değişim olmadığında da sonuç sıfırdır. Böylelikle; değişebilen birim baz vektörleri, invariant birim baz vektörleri ile invariant birim baz vektörlerinin paralel taşınmasının toplamıdır, diye tanımlanabilir.

$$\vec{e}_\mu = \vec{e}_\mu + \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_\mu \quad (2)$$

Bu ifade limit ile diferansiyel boyuta indirgenebilir.

$$\vec{e}_\mu = \lim_{\|\vec{e}_\mu\| \rightarrow 0} \vec{e}_\mu + \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_\mu \quad (3)$$

Uzay-zamanın sadece zaman birimleri değişebilir, uzay birimleri değişmeden kalır. Yani, uzay

bileşenlerinin birim baz vektörleri paralel taşınır ( $\nabla_{\vec{r}} \vec{e}_i' = 0$  yani  $\vec{e}_i' = \vec{e}_i$ ).

Birim baz vektörlerinin uzay-zaman koordinatlarına göre değişimi yani türevi, uzay-zamandaki zaman birim baz vektörlerinin yani zaman birimlerinin ne miktarda kılacağını ifade eder.

$$\frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} \quad (\mu, \nu = 0, 1, 2, 3) \quad (4)$$

Bu ifade, skaler yaparak tüm terimlerin toplamını sayı olarak bulmak için metrik tensör ile çarpılır ve o da şuna eşittir:

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} = g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^\sigma \vec{e}_\sigma \quad (5)$$

" $\sigma$ " indisini açarak şu sonuç elde edilir:

$$\begin{aligned} g^{\mu\nu} \frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} &= g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^0 (\vec{e}_0' + \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_0') + g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^i \vec{e}_i' \\ &= g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^0 \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_0' + g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^0 \vec{e}_0' + g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^i \vec{e}_i' \quad (6) \end{aligned}$$

Invariant birim baz vektörleri asla değişmeyeceği için türevleri sıfırdır.

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} = g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^\sigma \vec{e}_\sigma = 0 \quad (7)$$

Bu ifade (6) ifadesinin son iki terimine yani sıfıra eşittir. Birim baz vektörlerinin türevi şöyle olur:

$$g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^0 \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_0' = g^{\mu\nu} \frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} = g^{00} \frac{\partial \vec{e}_0}{\partial x^0} + g^{ii} \frac{\partial \vec{e}_i}{\partial x^i} \quad (8)$$

Bu ifadenin son terimindeki uzay bileşenlerinin türevi sıfırdır. Bu yüzden son terim sıfıra eşittir. Christoffel gama sembolü ifadede " $\mu$ " ve " $\nu$ " indisleri sıfıra eşit olduğunda (5) ifadesine eşit olur.

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} = g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}^0 \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_0' = g^{00} \Gamma_{00}^0 \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_0' \quad (9)$$

Christoffel gama sembolü şuna eşittir:

$$\Gamma_{\mu\nu}^\sigma = \frac{1}{2} g^{\sigma\tau} \left( \frac{\partial g_{\mu\tau}}{\partial x^\nu} + \frac{\partial g_{\nu\tau}}{\partial x^\mu} - \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\tau} \right) \quad (10)$$

(9) ifadesindeki Christoffel gama sembolünün metrik tensörler ile yazılımı şöyledir:

$$\Gamma_{00}^0 = \frac{1}{2} g^{0\tau} \left( \frac{\partial g_{0\tau}}{\partial x^0} + \frac{\partial g_{0\tau}}{\partial x^0} - \frac{\partial g_{00}}{\partial x^\tau} \right) \quad (11)$$

Metrik tensör köşegen bir matris olduğu için indislerinin aynı olmadığı durumlarda sıfırdır. Bu yüzden ( $\tau=0$ ) olmalıdır. Yani (11) ifadesi şöyle olur:

$$\Gamma_{00}^0 = \frac{1}{2} g^{00} \left( \frac{\partial g_{00}}{\partial x^0} + \frac{\partial g_{00}}{\partial x^0} - \frac{\partial g_{00}}{\partial x^0} \right) \quad (12)$$

Parantez içinde 2 terim birbirini yok eder.

$$\Gamma_{00}^0 = \frac{1}{2} g^{00} \frac{\partial g_{00}}{\partial x^0} \quad (13)$$

(5) ifadesi şuna eşit olmuş olur:

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} = \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_0' g^{00} g^{00} \frac{\partial g_{00}}{\partial x^0} \quad (14)$$

Bu ifadedeki indislere sıfır yerine şu harfleri koyarsak indislerin sıfır olduğu duruma eşit çıkar:

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} = \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_\sigma' g^{\sigma\tau} g^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\tau} \quad (15)$$

Birim baz vektörlerinin uzay-zaman koordinatlarına göre türevi ( $\frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu}$ ) rank-2 özel bir tensör ( $B_{\mu\nu}$ ) olarak tanımlanabilir. Bu, "Kısalma Tensörü"dür.

$$B_{\mu\nu} = \frac{\partial \vec{e}_\mu}{\partial x^\nu} = \partial_\nu \vec{e}_\mu \quad (16)$$

Kısalmayı ifade eden skaler şöyle olmuş olur:

$$\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_\sigma' g^{\sigma\tau} g^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\tau} = B_{\mu\nu} g^{\mu\nu} = B_\mu^\mu = B \quad (17)$$

(17) ifadesindeki  $B$ , "Kısalma Skaleri"dir. Kısalma skaleri, birim baz vektörlerinin gözlemcinin konum vektörünce taşınması ile değişiminin miktarını veren bir ifadedir. Kısalma skalerinin ve tensörünün birimleri yoktur yani sayıdır.

## 2.2 Metrik Tensör

Göreliliğin olduğu bir durumda birimleri kısaltmış uzay-zamanın metrik tensörü ile Minkowski uzay-zamanının metrik tensörü eşit olmaz ( $g_{\mu\nu} \neq \eta_{\mu\nu}$ ).

$$g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + \beta_{\mu\nu} \quad (18)$$

" $\beta_{\mu\nu}$ ", kısalma metrik tensörüdür. Uzay-zamanın sadece zaman birimleri kısalır. Yani uzay birimleri değişmeden kalır.

$$\beta_{ij} = 0 \text{ yani } g_{ij} = \eta_{ij} (i, j = 1, 2, 3) \quad (19)$$

Göreliliğin olduğu bir sistemde " $\beta_{00} \neq 0$ " durumu gözlemlenir. Yani birimleri kısaltmış uzay-zamanın metrik tensörü şöyledir:

$$g_{\mu\nu} = \begin{bmatrix} 1 + \beta_{00} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (20)$$

## 2.3 Uygun Zaman

Uygun zaman şöyle tanımlanır:

$$d\tau^2 = \frac{ds^2}{c^2} = \frac{1}{c^2} dx^\mu dx^\nu g_{\mu\nu} \quad (21)$$

Bu metrik tensör, kısaltmış uzay-zamanın metrik tensörü ( $g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + \beta_{\mu\nu}$ ) olarak yazılabilir.

$$d\tau^2 = \frac{1}{c^2} dx^\mu dx^\nu \eta_{\mu\nu} + \frac{1}{c^2} dx^\mu dx^\nu \beta_{\mu\nu} \quad (22)$$

Bu şuna eşittir:

$$d\tau^2 = dt^2 - \frac{(dx^i)^2}{c^2} + \beta_{00} dt^2 \quad (23)$$

Lorentz faktörü şöyledir:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{d\tau}{dt} = \frac{1}{dt} \sqrt{(1 + \beta_{00}) dt^2 - \frac{(dx^i)^2}{c^2}} \quad (24)$$

" $dt$ " kök içine alınabilir.

$$\frac{1}{\gamma} = \sqrt{(1 + \beta_{00}) \left( \frac{dt}{dt} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left( \frac{dx^i}{dt} \right)^2} \quad (25)$$

Uzay koordinatlarının zamana göre türevi hızdır.

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{d\tau}{dt} = \sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2/c^2} \quad (26)$$

Lorentz faktörü şöyle olmuş olur:



$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2/c^2}} \quad (27)$$

## 2.4 Lorentz Dönüşümleri

Lorentz dönüşümleri, uzay-zamandaki hareketli ve farklı referans sistemlerinin zamanı ve uzay koordinatlarını nasıl ölçtüğünü hesaplayan dönüşümlerdir. Lorentz dönüşümlerinden anlaşılacağı üzere uzay-zamandaki konumları farklı referans sistemleri, zamanı farklı ölçebilir ve farklı ölçme miktarları uzay-zamandaki konumundan konumuna farklılık gösterebilir.

Lorentz dönüşümleri Minkowski uzay-zamanından türer. Ama görelilik varsa uzay-zaman invariant kalmaz, birimleri kısalır. Lorentz dönüşümlerinin uzay-zaman üzerinde olması gerekir. Birimleri kısalmış uzay-zaman için de Lorentz dönüşümleri değişmelidir.

Bilinen Lorentz dönüşümleri şöyledir:

$$t' = \frac{t - \frac{vx}{c^2}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z \quad (28)$$

Göreliliğin olduğu durumdaki uzay-zamanın zaman birimleri kısalır. Bu kısalmayı hesaba katmak için Lorentz faktörü olmayan terime " $\beta_{00}$ " eklenir.

$$t' = \gamma \left( t - \frac{vx}{c^2} + \beta_{00} \right), \quad x' = \gamma (x - vt + \beta_{00}), \quad y' = y, \quad z' = z \quad (29)$$

Boyutların uyması için ışık hızının katlarıyla ve dönüşümü yapılan değişkenle aynı birimde olmayan değişkenlerle çarpılır. Bunun sebebi; hareketli gözlemcinin ölçtüğü zaman ve koordinatların sıfır olduğu durumda ( $t' = 0, x' = 0$ ), hareketli gözlemcinin ölçtüğü zaman ve uzunluk ( $t = \frac{vx}{c^2} - k\beta_{00}$  ve  $x = vt - k\beta_{00}$ ) Lorentz dönüşümlerinde yerine konduğunda sonsuza kadar yerine koyma imkanının ortaya çıkmasıdır. Bu imkan bazı çelişkilere yol açabilir.

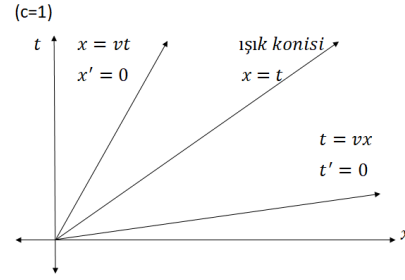
Yani, birimleri kısalmış uzay-zaman için Lorentz dönüşümleri şöyle olmalıdır:

$$t' = \gamma \left( t - \frac{vx}{c^2} + \frac{x}{c} \beta_{00} \right), \quad x' = \gamma (x - vt + ct\beta_{00}), \dots \quad (30)$$

Bu dönüşümlerin de göreliliğin olmadığı durumda Galileo dönüşümlerine indirgenbilmesi gerekir.

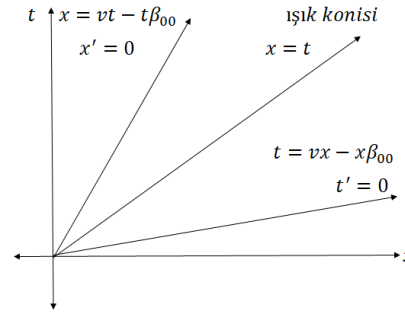
Göreliliğin olmadığı durumda ( $\beta_{00} = 0$ ) ve ( $\frac{v}{c} = 0$ )'dır. Yani Lorentz faktörü 1'e eşit olur ve Galileo dönüşümlerine indirgenmiş olur.

Lorentz dönüşümlerinin yapıldığı uzay-zaman grafiği şöyledir:



Şekil 2. Minkowski uzay-zaman grafiği

Birimleri kısalmış uzay-zaman için grafik şöyledir:



Şekil 3. Kısalmış uzay-zaman grafiği

Hareketli gözlemci için geçen zamanın ve konumun sıfır olduğu ( $t' = 0$  veya  $x' = 0$ ) durumlarda, hareketli gözlemcinin ölçtüğü zaman ve uzunluk ( $t = \frac{vx}{c^2} - \frac{x}{c} \beta_{00}$ ,  $x = vt - ct\beta_{00}$ ) Lorentz dönüşümlerinde yerine koyulduğunda şöyle olur:

$$\begin{aligned} t' &= \gamma \left( t - \frac{v}{c^2} (vt - ct\beta_{00}) + \frac{1}{c} \beta_{00} (vt - ct\beta_{00}) \right) \\ &= \gamma \left( t - \frac{v^2}{c^2} t + \frac{v}{c} t\beta_{00} + \frac{v}{c} t\beta_{00} - t\beta_{00}\beta_{00} \right) \\ &= t\gamma \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} + \frac{v}{c} \beta_{00} + \frac{v}{c} \beta_{00} - \beta_{00}\beta_{00} \right) \\ &= t \cdot \gamma [1 - (v/c - \beta_{00})^2] \quad (31) \end{aligned}$$

Bu, zaman kısalmasıdır.

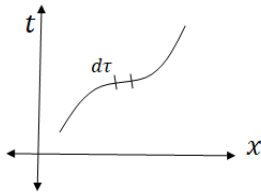
Aynı işlem " $x'$ " için de yapılabilir.

$$\begin{aligned}
 x' &= \gamma \left( x - v \left( \frac{vx}{c^2} - \frac{x}{c} \beta_{00} \right) + c \beta_{00} \left( \frac{vx}{c^2} - \frac{x}{c} \beta_{00} \right) \right) \\
 &= \gamma \left( x - \frac{v^2}{c^2} x + \frac{v}{c} x \beta_{00} + \frac{v}{c} x \beta_{00} - x \beta_{00} \beta_{00} \right) \\
 &= x \gamma \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} + \frac{v}{c} \beta_{00} + \frac{v}{c} \beta_{00} - \beta_{00} \beta_{00} \right) \\
 x' &= x \cdot \gamma [1 - (v/c - \beta_{00})^2] \quad (32)
 \end{aligned}$$

Bu da boy kısalmasıdır.

### 2.5 Rölativistik Parçacığın Dinamiği

Kısalmış uzay-zamandaki faz yörüngesi şöyledir:



Şekil 4. Kısalmış uzay-zamanda faz yörüngesi

Birimleri kısalmış uzay-zamanda eylem şöyledir:

$$S = k \int d\tau \quad (33)$$

Burada “ $k$ ” parçacığın özelliklerini ifade eder. Einstein’ın özel görelilik teorisinde ( $k = -m$ )’dir. Bu Minkowski uzay-zamanı için geçerlidir. Birimleri kısalmış uzay-zaman için şöyledir:

$$k = -m + m \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 \quad (34)$$

“ $-m$ ” parçacığın kütesidir. “ $m \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2$ ” ise kütleli parçacığın uzay-zamanda bulunduğu konumdaki birimlerin ne miktarda kısalacağını ifade eder.

$$\begin{aligned}
 S &= \int \left[ -m + m \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 \right] d\tau \\
 &= \int -m d\tau + \int m \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 d\tau \quad (35)
 \end{aligned}$$

Tüm eylemler şu formatta yazılmalıdır:

$$S = \int \mathcal{L} dt \quad (36)$$

Birimleri kısalmış uzay-zamandaki eylem de bu formatta yazılabilir. İlk terimde zincir kuralı uygulanabilir. İkinci terimde ise karesi alınan ifade açık yazılırsa şöyle olur:

$$\begin{aligned}
 S &= \int -m \frac{d\tau}{dt} dt + \int m \beta_{00} \frac{dt}{d\tau} dt \\
 &= \int \left( -m \frac{d\tau}{dt} + m \beta_{00} \frac{dt}{d\tau} \right) dt \quad (37)
 \end{aligned}$$

Parantez içindeki ifade lagranjiyendir. Yani, birimleri kısalmış uzay-zamanda rölativistik hızlarda hareket eden parçacıkların lagranjiyeni şöyledir:

$$\mathcal{L} = -m \frac{d\tau}{dt} + m \beta_{00} \frac{dt}{d\tau} \quad (38)$$

Bu lagranjiyenEuler-Lagrange denkleminde yerine koyularak hareket denklemi elde edilebilir.

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{x}^i} \left( m \beta_{00} \frac{dt}{d\tau} - m \frac{d\tau}{dt} \right) \right] \\
 = \frac{\partial}{\partial x^i} \left( m \beta_{00} \frac{dt}{d\tau} - m \frac{d\tau}{dt} \right) \quad (39)
 \end{aligned}$$

Uzun matematiksel işlemler sonucu şöyle bir sonuç çıkar:

$$\frac{d}{dt} \left[ m \frac{dx^\mu}{d\tau} \left( 1 - \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 \right) \right] = 0 \quad (40)$$

Parantez içindeki ifade korunumlu rölativistik momentumdur.

$$P^{\mu'} = m \frac{dx^\mu}{d\tau} \left( 1 - \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 \right), \frac{dP^{\mu'}}{dt} = 0 \quad (41)$$

Gerçek rölativistik momentum korunumlu olmamalıdır çünkü hız arttıkça sabit kütleli cismin momentumu artar ama rölativistik momentumda hız arttıkça momentum hem artar hem azalır. Azaldığı için rölativistik momentum korunumlu olmamalıdır. Rölativistik momentum, normal momentumun Lorentz faktörüyle çarpımı şeklinde yazılabilir.

$$P^\mu = \gamma m \frac{dx^\mu}{dt} \quad (42)$$

Hamiltoniye'nin bir sistemin toplam enerjisidir ve şöyle bulunur:

$$H = \sum_i P_i \dot{q}_i - \mathcal{L} \quad (43)$$

Burada momentum, korunumlu olmayan rölativistik momentumdur. Lagranjiyen, rölativistik parçacığın lagranjiyenidir. Yani şöyledir:

$$H = \frac{mv^2}{\sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2/c^2}} + m \sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2/c^2} - \frac{m\beta_{00}}{\sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2/c^2}} \quad (44)$$

(c=1) sisteminde hamiltonyen şuna eşittir:

$$E \equiv H = \frac{mv^2}{\sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2}} + \frac{m(\beta_{00} + 1 - v^2)}{\sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2}} - \frac{m\beta_{00}}{\sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2}} = \frac{m}{\sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2}} \quad (45)$$

Boyut analizi yapılnca enerji şuna eşit olur:

$$\frac{mc^2}{\sqrt{\beta_{00} + 1 - v^2/c^2}} = mc^2 \left( \beta_{00} + 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (46)$$

Değişken değiştirme metodu ile ( $u = v^2/c^2 - \beta_{00}$ ) denilebilir ve şöyle olmuş olur:

$$E = mc^2(1 - u)^{-1/2} \quad (47)$$

Bu ifade binom açılımı ile şöyle yazılabilir:

$$E = mc^2 + \frac{1}{2}umc^2 + \dots \quad (48)$$

"u" yerine yazılınca enerji şuna eşit çıkar:

$$E = mc^2 + \frac{1}{2}mc^2 \left( \frac{v^2}{c^2} - \beta_{00} \right) + \dots = mc^2 + \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{2}\beta_{00}mc^2 + \dots$$

$$= mc^2 \left( 1 - \frac{1}{2}\beta_{00} \right) + \frac{1}{2}mv^2 + \dots \quad (49)$$

2. terim kinetik enerjidir. 1. terim ise kütle'nin içindeki enerjidir.

$$E = mc^2 \left( 1 - \frac{1}{2}\beta_{00} \right) \quad (50)$$

Einstein'in kütle-enerji eşitliği formülünün tek hatası göreliliği ifade eden bir terimin olmamasıdır. Einstein bu eşitliğe ulaşmadan birkaç adım önce göreliliğe ulaşıyor ama sonda elde ettiği formülde görelilikle ilgili bir terim yok. Bu yüzden doğru kütle-enerji eşitliği formülü (50) denklemdir. Göreliliğin olmadığı bir durumda ( $\beta_{00} = 0$ )'dır ve Einstein'in kütle-enerji eşitliği formülüne indirgenir.

## 2.6 Alan Denklemleri

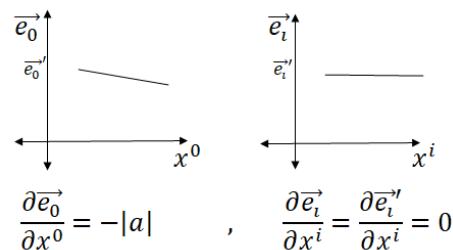
Birimleri kısaltmış uzay-zamanın birimlerinin ne miktarda kısaltıldığını ifade eden bir alan denklemi olmalıdır. Einstein'in denklemindeki gibi bu denklemin de bir tarafı uzay-zamandaki değişimi anlatan bir ifade olması gerekir. Diğer tarafı ise o sistemdeki fiziki olayın uzay-zamanı değiştirme miktarını anlatan bir ifade olması gerekir. Uzay-zamandaki değişim, birimlerinin kısaltılmasıdır. Yani, uzay-zamanı ve değişimini anlatan ifade kısaltma skaleridir. Yani, genelleştirilmiş alan denklemi şöyle olmalıdır:

$$B = \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_{\sigma}' g^{\sigma\tau} g^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\tau}} = -K \quad (51)$$

Bu eşitliğin sağ tarafındaki ifadenin negatif işaretli olmasının sebebi, uzay-zamanı ve değişimini anlatan ifadenin birim baz vektörlerinin koordinatlara göre türevinden türemesidir.

$$B = g^{\mu\nu} \frac{\partial \vec{e}_{\mu}}{\partial x^{\nu}} = \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}} \vec{e}_{\sigma}' g^{\sigma\tau} g^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\tau}} = -K \quad (52)$$

Birim baz vektörlerinin değişimi şematize edilebilir.



Şekil 5. Birim baz vektörlerinin değişim grafiği

### 2.6.1 Kurt İdentiti

Metrik tensörler ile Kronecker delta fonksiyonu arasında bir eşitlik vardır.

$$g_{\sigma\tau}g^{\rho\tau} = \delta_{\sigma}^{\rho} \quad (53)$$

İndisleri farklı 2 metrik tensörün çarpımı rank-4 bir ifade olsun.

$$g^{\mu\nu}g^{\sigma\tau} = A^{\mu\nu\sigma\tau} \quad (54)$$

İki taraf da “ $\delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\tau}$ ” ile çarpılırsa sonuç değişmez.

$$g^{\mu\nu}g^{\sigma\tau}\delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\tau} = A^{\mu\nu\sigma\tau}\delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\tau} \quad (55)$$

Bu şuna eşittir:

$$g_{\rho\tau}g^{\sigma\tau} = \delta_{\rho}^{\sigma} = A^{\mu\nu\sigma\tau}\delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\tau} \quad (56)$$

İki taraf da “ $\delta^{\mu\rho}\delta^{\nu\tau}$ ” ile çarpılırsa sonuç değişmez.

$$\delta_{\rho}^{\sigma}\delta^{\mu\rho}\delta^{\nu\tau} = A^{\mu\nu\sigma\tau}\delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\tau}\delta^{\mu\rho}\delta^{\nu\tau} \quad (57)$$

“ $\delta_{\mu\rho}\delta_{\nu\tau}\delta^{\mu\rho}\delta^{\nu\tau} = \delta_{\mu}^{\mu}\delta_{\nu}^{\nu} = 1$ ”dir ve eşitlik şöyle olur:

$$\delta_{\rho}^{\sigma}\delta^{\mu\rho}\delta^{\nu\tau} = A^{\mu\nu\sigma\tau} = \delta^{\mu\sigma}\delta^{\nu\tau} = g^{\mu\nu}g^{\sigma\tau} \quad (58)$$

Bu “Kurt İdentiti”dir.

“Kurt İdentiti” kullanılarak kısalma skaleri tekrardan yazılabilir.

$$\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}'g^{\sigma\tau}g^{\mu\nu}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\tau}} = \frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}'\delta^{\mu\sigma}\delta^{\nu\tau}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^{\tau}} \quad (59)$$

“ $\delta^{\mu\sigma}\delta^{\nu\tau}$ ” ifadesi koordinatlara bağlı olmadığından türevin içine girebilir.

$$B = \frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}'\frac{\partial(g_{\mu\nu}\delta^{\mu\sigma}\delta^{\nu\tau})}{\partial x^{\tau}} \quad (60)$$

Yani Kısalma Skaleri şöyle de yazılabilir:

$$B = \frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}'\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}} \quad (61)$$

### 2.6.2 Birimleri Kısalmış Uzay-zamanda Eylem

Birimleri kısalmış uzay-zamanda eylem şöyle tanımlanır:

$$S = \int_V \mathcal{L} d^4V \quad (62)$$

“ $d^4V = \sqrt{-g} d^4x$ ” olduğu biliniyor.

$$S = \int \mathcal{L} \sqrt{-g} d^4x \quad (63)$$

Lagranjiyen, uzay-zamanın kısalmış uzay-zaman olduğunu belirtmek için kısalma skaleri olmalıdır.

$$S = \int B \sqrt{-g} d^4x \quad (64)$$

Kısalma skaleri açık halde yazılabilir.

$$S = \frac{1}{2} \int \nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}'\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}} \sqrt{-g} d^4x \quad (65)$$

Minimum eylem prensibi kullanılır.

$$\delta S = \frac{1}{2} \int \delta \left( \nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}'\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}} \sqrt{-g} \right) d^4x = 0 \quad (66)$$

Bunun açık hali şöyledir:

$$\frac{1}{2} \int \left[ \left( \delta \nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}' \right) \frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}} \sqrt{-g} + \left( \delta \frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}} \right) \nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}' \sqrt{-g} + \left( \delta \sqrt{-g} \right) \nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}' \frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}} \right] d^4x \quad (67)$$

“ $\delta \nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}'$ ” ifadesinde delta ile kovaryant türev komite ederler.

$$\delta \nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}' = \nabla_{\vec{r}}(\delta \vec{e}_{\sigma}') = \nabla_{\vec{r}} \left( \frac{\partial \vec{e}_{\sigma}'}{\partial x^{\mu}} \delta x^{\mu} \right) \quad (68)$$

İnvaryant birim baz vektörlerinin türevleri sıfır olduğundan integralin bu terimi sıfıra eşittir.

İntegralin ikinci teriminde delta ile türev komite ederler.

$$\delta \frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}} = \frac{\partial(\delta g^{\sigma\tau})}{\partial x^{\tau}} \quad (69)$$

İkinci terim şöyle olur:

$$\frac{\partial(\delta g^{\sigma\tau})}{\partial x^{\tau}} \nabla_{\vec{r}}\vec{e}_{\sigma}' \sqrt{-g} \quad (70)$$

Bu ifadeye kısmi integrasyon uygulanırsa şöyle olur:

$$-\frac{\partial(\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\sqrt{-g})}{\partial x^{\tau}}\delta g^{\sigma\tau} \quad (71)$$

Bu şuna eşittir:

$$-\frac{\partial\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}}{\partial x^{\tau}}\sqrt{-g}\delta g^{\sigma\tau}-\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\tau}}\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\delta g^{\sigma\tau} \quad (72)$$

İlk terimde kısmi türev ile kovaryant türev komite edip o terimi sıfıra götürürler. İkinci terimdeki “ $\delta g^{\sigma\tau}$ ” ifadesi şöyle yazılabilir:

$$\delta g^{\sigma\tau}=\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\mu}}\delta x^{\mu} \quad (73)$$

Yani minimum eylemin ikinci teriminin son hali şöyle olur:

$$-\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\mu}}\delta x^{\mu} \quad (74)$$

Minimum eylemin üçüncü terimindeki delta da zincir kuralı ile şöyle yazılabilir:

$$\delta\sqrt{-g}=\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\mu}}\delta x^{\mu} \quad (75)$$

Yani üçüncü terim şöyle olur:

$$\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\mu}}\delta x^{\mu} \quad (76)$$

Minimum eylem şöyle olmuş olur:

$$\delta S=\frac{1}{2}\int\left(\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\mu}}\delta x^{\mu}-\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\mu}}\delta x^{\mu}\right)d^4x$$

$$\delta S=\int\frac{1}{2}\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\delta x^{\mu}\left(\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\mu}}-\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\mu}}\right)d^4x=0 \quad (77)$$

“ $\frac{1}{2}\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\delta x^{\mu}\neq 0$ ” olduğundan parantez içindeki ifade sıfıra eşittir.

$$\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\mu}}=\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\mu}} \quad (78)$$

Minimum eylemin sonuçlarından biri budur. Minimum eylem farklı şekillerde de yazılabilir. Önceki aşamalarda farklı işlemler uygulayıp başka sonuçlar da çıkarılabilir. ( $\delta\sqrt{-g}=\frac{1}{2}\sqrt{-g}g^{\alpha\beta}\delta g_{\alpha\beta}=-\frac{1}{2}\sqrt{-g}g_{\alpha\beta}\delta g^{\alpha\beta}$ ) eşitlikleri zaten biliniyor.

(77) ifadesindeki “ $\delta\sqrt{-g}$ ” ve “ $\delta g^{\sigma\tau}$ ” açık halde şöyle yazılır:

$$\delta S=\int\frac{1}{2}\nabla_{\bar{r}}\bar{e}_{\sigma}^{\prime}\left(-\frac{1}{2}g_{\mu\nu}\sqrt{-g}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}}\delta g^{\mu\nu}-\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\beta}}\delta x^{\beta}\right)d^4x \quad (79)$$

İkinci terim için (78) eşitliği kullanılırsa şöyle olur:

$$-\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\tau}}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\beta}}\delta x^{\beta}=-\frac{\partial\sqrt{-g}}{\partial x^{\beta}}\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}}\delta x^{\beta} \quad (80)$$

Parantez içindeki “ $\frac{\partial g^{\sigma\tau}}{\partial x^{\tau}}$ ” ifadesi parantez dışına çıkar ve parantez dışındaki ifade kısalma skaleri olmuş olur.

$$\delta S=\int B\left(-\frac{1}{2}g_{\mu\nu}\sqrt{-g}\delta g^{\mu\nu}-\delta\sqrt{-g}\right)d^4x \quad (81)$$

“ $\delta\sqrt{-g}$ ” ifadesinin açık halde yazımı şöyledir:

$$\delta S=\int B\left(-\frac{1}{2}\sqrt{-g}g_{\mu\nu}\delta g^{\mu\nu}-\frac{1}{2}\sqrt{-g}g^{\alpha\beta}\delta g_{\alpha\beta}\right)d^4x \quad (82)$$

“ $-\frac{1}{2}\sqrt{-g}$ ” ifadesi de parantez dışına çıkabilir.

$$\int-B\frac{1}{2}\sqrt{-g}(g_{\mu\nu}\delta g^{\mu\nu}+g^{\alpha\beta}\delta g_{\alpha\beta})d^4x \quad (83)$$

Parantez içindeki ilk terimi “ $\delta_{\mu\alpha}\delta_{\nu\beta}\delta^{\mu\alpha}\delta_{\nu\beta}=1$ ” ile çarpmak sonucu değiştirmez.

$$g_{\mu\nu}\delta g^{\mu\nu}\delta_{\mu\alpha}\delta_{\nu\beta}\delta^{\mu\alpha}\delta_{\nu\beta}=g^{\alpha\beta}\delta g_{\alpha\beta} \quad (84)$$

İntegral şöyle olmuş olur:

$$\int -B \frac{1}{2} \sqrt{-g} (g^{\alpha\beta} \delta g_{\alpha\beta} + g^{\alpha\beta} \delta g_{\alpha\beta}) d^4x \quad (85)$$

Minimum eylem şöyledir:

$$\begin{aligned} \delta S &= \int -B \sqrt{-g} g^{\alpha\beta} \delta g_{\alpha\beta} d^4x \\ &= \int -2B \delta \sqrt{-g} d^4x = 0 \end{aligned} \quad (86)$$

" $\delta \sqrt{-g}$ " sifıra eşit değildir. Bu yüzden " $B = 0$ "dır ve bu, vakumda kısalma skalerinin sifıra eşit olduğunu gösterir.

$$\begin{aligned} \delta S &= \int \frac{\delta S}{\delta g_{\alpha\beta}} \delta g_{\alpha\beta} d^4x \\ &= \int -B \sqrt{-g} g^{\alpha\beta} \delta g_{\alpha\beta} d^4x \end{aligned} \quad (87)$$

(87) ifadesinden yola çıkarak " $\frac{\delta S}{\delta g_{\alpha\beta}}$ " şuna eşittir:

$$\frac{\delta S}{\delta g_{\alpha\beta}} = -B \sqrt{-g} g^{\alpha\beta} \quad (88)$$

Buradan şuna ulaşılır:

$$B g^{\alpha\beta} = -\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\delta S}{\delta g_{\alpha\beta}} \quad (89)$$

İki tarafı da " $g_{\alpha\beta}$ " ile çarpmak sonucu değiştirmez.

$$B g^{\alpha\beta} g_{\alpha\beta} = B \delta_{\alpha}^{\alpha} = B = -\frac{1}{\sqrt{-g}} g_{\alpha\beta} \frac{\delta S}{\delta g_{\alpha\beta}} \quad (90)$$

(51) ifadesine dayanarak " $K$ " şuna eşittir:

$$-B = K = \frac{1}{\sqrt{-g}} g_{\alpha\beta} \frac{\delta S}{\delta g_{\alpha\beta}} \quad (91)$$

Eylemin(S) türüne göre " $K$ " değer alır. Eylem özel görelilik sisteminin eylemi ise ona göre eylem yazılıp özel görelilik teorisi için alan denklemi elde edilir. Aynı işlem genel görelilik teorisi için de uygulanır ve alan denklemi elde edilir.

### 2.6.3 Özel Görelilik Teorisi İçin Alan Denklemi

Özel görelilik sisteminin eylemi şöyledir:

$$S_{\text{öG}} = \int \left[ -m + m\beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 \right] d\tau \quad (92)$$

Özel görelilik teorisinde zamanı görelî yapan değişken kütle değil hız olduğu için kütle sabit sayı görevi görür. Bu yüzden integralden çıkarmanın eyleme bir etkisi olmaz.

$$\begin{aligned} S &= \int \left[ \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 - 1 \right] d\tau \\ &= \int \left[ \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 - 1 \right] \frac{d\tau}{\delta g_{\mu\nu}} \delta g_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (93)$$

İki türlü de türev olarak kullanılacağı için " $d\tau \equiv \delta\tau$ " denebilir.

İntegral içindeki ifade şudur:

$$\frac{\delta S}{\delta g_{\mu\nu}} = \left[ \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 - 1 \right] \frac{\delta\tau}{\delta g_{\mu\nu}} \quad (94)$$

" $K$ " şöyle olur:

$$K = \frac{1}{\sqrt{-g}} g_{\mu\nu} \left[ \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 - 1 \right] \frac{\delta\tau}{\delta g_{\mu\nu}} \quad (95)$$

" $\tau$ " nun olduğu türevin açık hali şöyledir:

$$\frac{\delta\tau}{\delta g_{\mu\nu}} = \frac{1}{c} \frac{\delta \sqrt{g_{\mu\nu} \delta x^{\mu} \delta x^{\nu}}}{\delta g_{\mu\nu}} = \frac{1}{2c} \frac{\delta x^{\mu} \delta x^{\nu}}{\sqrt{g_{\mu\nu} \delta x^{\mu} \delta x^{\nu}}} \quad (96)$$

" $K$ " şöyle olmuş olur:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2c\sqrt{-g}} \left[ \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 - 1 \right] \frac{g_{\mu\nu} \delta x^{\mu} \delta x^{\nu}}{\sqrt{g_{\mu\nu} \delta x^{\mu} \delta x^{\nu}}} \\ &= \frac{1}{2c\sqrt{-g}} \left[ \beta_{00} \left( \frac{dt}{d\tau} \right)^2 - 1 \right] \sqrt{g_{\mu\nu} \delta x^{\mu} \delta x^{\nu}} \end{aligned} \quad (97)$$

Kök içindeki ifade şudur:

$$\sqrt{(1 + \beta_{00})c^2 \delta t^2 - \delta x^i \cdot \delta x^i} \quad (98)$$

Zincir kuralı ile ifade şuna eşit olur:

$$\frac{\sqrt{(1 + \beta_{00})c^2 \delta t^2 - \delta x^i \cdot \delta x^i}}{\delta t} \delta t = \sqrt{(1 + \beta_{00})c^2 \left(\frac{\delta t}{\delta t}\right)^2 - \left(\frac{\delta x^i}{\delta t}\right)^2} \delta t \quad (99)$$

Bu şuna eşittir:

$$\sqrt{1 + \beta_{00} - \delta \frac{v^2}{c^2}} \delta t = \frac{\delta \tau}{\delta t} \delta t = \delta \tau \quad (100)$$

“K” şöyle olmuş olur:

$$K = \frac{1}{2\sqrt{-g}} \left[ \beta_{00} \left(\frac{dt}{d\tau}\right)^2 - 1 \right] \delta \tau \quad (101)$$

Birimlerinin uyması için ( $1/s_n$ ) biriminden “κ” ile çarpılmalıdır.

Özel görelilik teorisi için alan denklemi şöyledir:

$$B = -\frac{1}{2\sqrt{-g}} \kappa_{\delta G} \left[ \beta_{00} \left(\frac{dt}{d\tau}\right)^2 - 1 \right] \delta \tau \quad (102)$$

#### 2.6.4 Genel Görelilik Teorisi İçin Alan Denklemi

Genel görelilik teorisinde uzay-zamandaki eylem formatı şöyledir:

$$S_{GG} = \int \mathcal{L} d^4V \quad (103)$$

Burada lagranjiyen ( $\mathcal{L}$ ) için maddeyi ifade eden skaler nicelik “ $T = g^{\alpha\beta} T_{\alpha\beta}$ ”dır.

$$S = \int T d^4V = \int T_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta} d^4V \quad (104)$$

Minimum eylem şöyledir:

$$\delta S = \int \delta T d^4V = \int \delta(T_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta}) d^4V \quad (105)$$

“ $d^4V$ ”nin şöyle de yazılabilir:

$$d^4V = \sqrt{-g} d^4x \quad (106)$$

Minimum eylem, zincir kuralı uygulanarak şöyle yazılabilir:

$$\delta S = \int \frac{\delta T}{\delta g_{\mu\nu}} \sqrt{-g} d^4x \delta g_{\mu\nu} \quad (107)$$

iki taraf da “ $\delta g_{\mu\nu}$ ” ile bölünürse sonuç değişmez.

$$\frac{\delta S}{\delta g_{\mu\nu}} = \int \frac{\delta T}{\delta g_{\mu\nu}} \sqrt{-g} d^4x \quad (108)$$

İntegral içindeki türev şöyle olur:

$$\frac{\delta(T^{\alpha\beta} g_{\alpha\beta})}{\delta g_{\mu\nu}} = g_{\alpha\beta} \frac{\delta T^{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} + T^{\alpha\beta} \frac{\delta g_{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} \quad (109)$$

“ $\frac{\delta g_{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}}$ ” türevi dört indisli Kronecker delta fonksiyonu olarak tanımlanabilir.

$$\frac{\delta g_{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} = \delta_{\alpha\beta}^{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & ; \mu, \nu = \alpha, \beta \\ 0 & ; \mu, \nu \neq \alpha, \beta \end{cases} \quad (110)$$

Yani türev şöyle olur:

$$g_{\alpha\beta} \frac{\delta T^{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} + T^{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta}^{\mu\nu} = g_{\alpha\beta} \frac{\delta T^{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} + T^{\mu\nu} \quad (111)$$

Eylemin türevi şu çıkar:

$$\frac{\delta S}{\delta g_{\mu\nu}} = \int \left( g_{\alpha\beta} \frac{\delta T^{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} + T^{\mu\nu} \right) \sqrt{-g} d^4x \quad (112)$$

Genel göreliliğin etkin olduğu bir sistemi için “K” şöyle tanımlanır:

$$K = \int \frac{1}{\sqrt{-g}} g_{\mu\nu} \left( g_{\alpha\beta} \frac{\delta T^{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} + T^{\mu\nu} \right) \sqrt{-g} d^4x \\ = \int g_{\mu\nu} g_{\alpha\beta} \frac{\delta T^{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} d^4x + \int g_{\mu\nu} T^{\mu\nu} d^4x \quad (113)$$

İlk terimde “Kurt identity” kullanılabilir.

$$\int g_{\mu\nu} g_{\alpha\beta} \frac{\delta T^{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} d^4x = \int \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta} \frac{\delta T^{\alpha\beta}}{\delta g_{\mu\nu}} d^4x \\ = \int \frac{\delta(T^{\alpha\beta} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta})}{\delta g_{\mu\nu}} d^4x = \int \frac{\delta T_{\mu\nu}}{\delta g_{\mu\nu}} d^4x \quad (114)$$

(113)'ün ikinci teriminde ise integral içindeki ifade stres-enerji tensörünün izidir( $T$ ) ve " $K$ " şöyle olur:

$$K = \int \left( \frac{\delta T_{\mu\nu}}{\delta g_{\mu\nu}} + T \right) d^4x \quad (115)$$

(115) ifadesinin, birimsiz yani sayı olabilmesi için ( $\frac{sn^2}{kg.m^3}$ ) biriminde olan " $\kappa$ " ile çarpılması gerekmektedir.

Genel görelilik teorisi için alan denklemi şöyle olur:

$$B = -\kappa_{GG} \int \left( \frac{\delta T_{\mu\nu}}{\delta g_{\mu\nu}} + T \right) d^4x \quad (116)$$

### 2.6.5 Genel Alan Denklemi

Olası diğer, şu an için bilinmeyen, görelilik çeşitleri için de hepsini kapsayan "Genel Alan Denklemi" şöyledir:

$$B = - \sum K = - \sum \left| \frac{1}{\sqrt{-g}} g_{\alpha\beta} \frac{\delta S}{\delta g_{\alpha\beta}} \right| \quad (117)$$

### 3. Bulgular

Bu alternatif ve kapsamlı görelilik teorisi; Einstein'ın teorilerinin başardıklarını başarıp bazı çelişkileri de ortadan kaldıran, iki görelilik teorisini tek başlık altında aynı uzayda değerlendiren yeni bir teoridir. Einstein göreliliğinden en büyük farkı uzay-zaman modellemesidir. Bu yeni modelleme bu zamana kadar yapılan tüm deneyleri doğrulayıp teorik bazı çelişkileri yok eder.

Kısalmiş uzay-zaman modellemesinin doğruladığı deneylerden biri kütleçekimselmerceklenmedir. Kütleçekimselmerceklenme, jeodezik boyunca ilerleyen bir ışımının uzay-zaman birimlerinin değişmesiyle bükülmesidir. Bu değişim bükülme de olsa kısalma da olsa jeodezik bükülür. Işıma da jeodezik boyunca ilerlediği için bükülmüş olur ve kısalmiş uzay-zaman modellemesinde de kütleçekimselmerceklenme görülür.

Diğer bir deney ise kütleçekimsel kırmızıya kaymadır. Burada da yine ışıma, jeodezik boyunca düz bir yörünge izlemeye çalışırken değişmiş uzay-

zaman yüzünden bükülür ve bükülmeye karşı koymak için enerji vermesi ile kırmızıya kaymasıdır. Diyagonal şekilde jeodezik boyunca ilerleyen bir ışıma birimleri kısalmiş uzay-zaman yüzünden bükülerek ilerler ve buna karşı koymak için enerji vererek kırmızıya kayar.

Başka bir gözlem ise kütleçekim dalgalarıdır. Birimleri kısalmiş 2 boyutlu uzay-zamanda modellemesi diğer gözlemlere göre daha kompakt olsa da modellenenbilir. Halkalar şeklinde merkezden uzaklaştıkça birimleri daha az kısaltan kütleçekim dalgalarının yayıldığı bir sistem iki boyutlu uzay-zamanda modellenenbilir.

Bu yeni teorinin başarıp kaldırdığı çelişkiler vardır. Bunlardan en önemlisi uzay-zamanın sadece zaman birimlerinin kısalmasıdır. 1. bölümde açıklandığı gibi uzay birimlerinin değişmesi en basit gözlemlere dahi uymuyor. Diğer bir çelişki ise kütle enerji eşitliği formülü. Einstein'ın çok bilinen " $E = mc^2$ " denkleminin hatası, içinde göreliliği ifade eden bir terimin olmamasıdır. Bu denkleme göreliliği enerji mantalitesinden yani " $E = \gamma mc^2$ " eşitliğinden ulaşıyor. Bu eşitlikte hız arttığında enerjinin artışı binom açılımındaki kinetik enerji terimindeki artış ile aynı miktarda olmuyor. Bir miktar enerji tanımlanmıyor. Bu enerji, kütlelerin içindeki enerjinin de görelilikten etkilenmesi ile açıklanır. Bu yüzden kütle-enerji eşitliği formülünde göreliliği temsil eden bir terim olmalıdır. Bu formül 2. bölümdeki (50) eşitliğidir.

### 4. Tartışma ve Sonuç

Fiziğin görelilik alanı yaklaşık 100 yıllık tarihi olan genç bir alandır. Hemen hemen aynı zamanlarda ortaya çıkan bir diğer fizik dalı ise kuantum mekaniğidir. Bu 100 yıllık süreçte kuantum mekaniği göreliliğe nazaran fizikçilere daha cazip gelen bir dal olmuştur. Bu yüzden görelilik alanı bakir kalmış bir alan olarak günümüze kadar gelmiştir. Görelilik üzerine elbette büyük çalışmalar yapıldı fakat bunların çoğu göreliliğin temelinin sorgulayıp düzeltmekten çok temeli geliştirmeye yönelik çalışmalar oldu. Doğruluğu profesyonelce pek sorgulanmamış bu bakir dal da kusursuz değildir. Çok fazla kusuru olmasa bile bir kusuru dahi



düzeltilmek fiziği öncesinden daha iyi öğrenmemize sebep olur. İnsanoğlunun doğanın işleyişini kusursuz anlamasına bir adım daha yaklaştırmış olur.

Bu yeni teori gelişmeye çok müsaittir. Düzeltilmesi gereken yanlışları, henüz bulunmamış ifadeleri vardır ama bu eksikler Einstein'ın teorilerine göre daha azdır.

Bu yeni teorinin sonuçlarından biri de özel görelilik sisteminde limit durumudur. Işık hızında hareket eden bir gözlemci için zaman ve uzunluk şöyle olur:

$$t' = \lim_{v \rightarrow c} t \cdot \gamma [1 - (v/c - \beta_{00})^2] = t \cdot -3i \quad (1)$$

Yani ışık hızına ulaşan bir gözlemci için zaman reel küme içerisinde olmayacaktır.

Aynı şey uzunluk için de geçerlidir.

$$x' = \lim_{v \rightarrow c} x \cdot \gamma [1 - (v/c - \beta_{00})^2] = x \cdot -3i \quad (2)$$

Işık hızına ulaşan bir gözlemcinin uzunluğu reel küme içerisinde değildir. Komplekstir.

#### **Teşekkür**

Bu çalışmalarımı ergenlikteki ilgi görme çabası olarak görmeyip destek veren herkese sonsuz teşekkür ederim.

#### **5. Kaynaklar**

Einstein, A, 2014, Göreliliğin Anlamı, 3. Baskı, Çev. Ercüment Akat, Alfa Yayıncılık, 21-178.

#### **İnternet Kaynakları**

1-  
<https://youtube.com/playlist?list=PLJHszsWbB6hpk5h8lSfBkVrpsqvUGTCx>

2-[https://youtube.com/playlist?list=PLPPSijDe9T-81p1CjN49\\_Zi\\_L4-NQorTp](https://youtube.com/playlist?list=PLPPSijDe9T-81p1CjN49_Zi_L4-NQorTp)

3-  
[https://youtube.com/playlist?list=PLUI4u3cNGP629n\\_3fX7HmKKgin\\_rqGzbx](https://youtube.com/playlist?list=PLUI4u3cNGP629n_3fX7HmKKgin_rqGzbx)

4-  
[https://youtube.com/playlist?list=PLqNc\\_xpYGu76BiTPVqeKgTeCjH7H-5R42](https://youtube.com/playlist?list=PLqNc_xpYGu76BiTPVqeKgTeCjH7H-5R42)

# Bakır(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Atık Portakal Kabuğu İle Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar

Mutlu CANPOLAT\*<sup>1</sup>, Yalçın ALTUNKAYNAK<sup>2</sup>, Ömer YAVUZ<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 72100, Batman, Türkiye

<sup>3</sup>Dicle Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: \*<sup>1</sup>drmutlucanpolat@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3771-6737>

e-posta: <sup>2</sup>altunkaynak4772@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2562-9297>

e-posta: <sup>3</sup>omeryavuz21@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7706-1878>

Geliş Tarihi: 10.04.2022

Kabul Tarihi: 09.06.2022

## Öz

### Anahtar kelimeler

Portakal kabuğu;  
Adsorpsiyon;  
Bakır;  
İzoterm;  
Kinetik

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Cu<sup>2+</sup> iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla atık portakal kabuğu (APK) değerlendirildi. Portakal kabuğunun karakterizasyonu, yüzey morfolojisi için taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS) ve yüzey fonksiyonel grupları için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile incelendi. Farklı sıcaklıklarda bulunan kinetik değerler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve parçacık içi difüzyon modeli denklemlerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon sürecini daha iyi anlamak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermelerinin uygulanabilirliği değerlendirildi. Bakırın uzaklaştırılması yalancı ikinci dereceden kinetik model ile Langmuir izoterm modelini takip etti. Cu<sup>2+</sup> için uzaklaştırma kapasitesi 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 7.74, 7.98 ve 8.84 mg/g olarak elde edilmiştir. Cu<sup>2+</sup> iyonlarının Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), adsorpsiyon ısı ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropisi ( $\Delta S^\circ$ ) için termodinamik veriler sırasıyla -16.76 kJ/mol, 29.43 kJ/mol ve 154.79 J/mol olarak bulundu.

## Studies on the Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Properties of Waste Orange Peel in the Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions

### Abstract

### Keywords

Orange Peel;  
Adsorption;  
Copper;  
Isoterm;  
Kinetic

Waste orange peel (APK) was tested for its ability to remove Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions in this study. The orange peel was characterized using scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) for surface morphology and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) for surface functional groups. At various temperatures, the kinetic data was applied to the pseudo first order, pseudo second order, Weber-Morris diffusion model, and Elovich kinetic equations. The applicability of Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherms was investigated to better understand the adsorption process. Following the elimination of copper, pseudo second order kinetics and the Langmuir model of isotherms were used. At 298, 308, and 318 K, the adsorption capacities for Cu (II) were 7.74, 7.98, and 8.84 mg/g, respectively. The Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ), heat of adsorption ( $\Delta H^\circ$ ), and entropy ( $\Delta S^\circ$ ) of Cu(II) ions were identified using thermodynamic data. It was discovered that the values were -16.76 kJ/mol, 29.43 kJ/mol, and 154.79 J/mol, respectively.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Dünyadaki sanayileşme ve kentleşme derecesinin artmasıyla birlikte ağır metal kirliliği artmış ve tüm canlılar için çok ciddi tehlikeler oluşturmuştur

(Ofudje *et al.* 2021). Ağır metallerin suya salınması ciddi bir sorundur. Sonuç olarak, özellikle içme suyu kaynaklarında, tarımsal topraklarda, gıda maddelerinde ve hatta atık sularda ağır metallerin

maksimum miktarına, katı sınırlar getirilmiştir (Altunkaynak 2022).  $Cu^{2+}$ , insanların metabolizmaları için gerekli bir eser elementtir, ancak vücutta aşırı birikimi vücut fonksiyonlarını bozabilir (Huang *et al.* 2017).

Ağır metaller, diğer ayırma yöntemlerinin yanı sıra elektrokimyasal teknikler, biyolojik işlemler, iyon değişimi ve adsorpsiyon teknikleri kullanılarak atık sudan uzaklaştırılmıştır (Brinza *et al.* 2009, Ofudje *et al.* 2013). Bu teknikler arasında adsorpsiyon, en uygun maliyetli, kullanımı kolay ve faydalı olanıdır. Canlılar için zararlı olan ağır metaller, kil, saman, aktif karbon ve bitki atıkları dahil olmak üzere birçok doğal adsorban kullanılarak atık sulardan uzaklaştırılmıştır (Ledín 2000).

Ekonomik değeri çok düşük olan tarımsal atıkların çevreye atılması ile genel olarak ciddi anlamda çevre kirliliği oluşur. Karbonca zengin tarımsal atıklar, düzenli şekilde depolanıp adsorban olarak atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılırsa hem tarımsal atıkların ekonomik değeri artar, hem de bu atıkların çevre kirliliği üzerine olumsuz etkisi azaltılmış olur. Bu tarımsal atıklardan portakal kabukları (PK); selüloz, hidrokarbonlar ve çeşitli hidroksil fonksiyonel gruplara sahip renklerden oluşur. Polifenoller, riboflavin, tiamin, flavonoidler ve pektin, anahtar fonksiyonel gruplara sahip bileşikler arasındadır (Azzam *et al.* 2016, Bhatti *et al.* 2009). Atık portakal kabukları, gıda işleme endüstrileri ve evsel atıklardan temin edilerek geri dönüşüme kazandırılabilir. Bu şekilde adsorpsiyon çalışmalarında oldukça fazla tercih edilen bir adsorban malzeme olarak kullanılabilir (Altunkaynak and Canpolat 2022). Günümüzde, tarımsal atıkların büyük bir çoğunluğunda olduğu gibi, portakal kabukları da çevreye atılarak ekosistemi kirletiyor. Karbonca zengin tarımsal atıkların toplanması ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmasıyla, tarımsal atıkların ekonomik değeri artacak ve bu atıkların çevre kirliliği üzerindeki olumsuz etkileri azalacaktır (Gavrilescu *et al.* 2004, Altunkaynak *et al.* 2021).

Tarımsal atıkların hem çevre kirliliğine neden olması hem de sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında yüksek maliyetli malzemelere alternatif olmalarından dolayı bu çalışmayı

gerçekleştirdik. Literatürde ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak bu çalışmalar arasında kimyasal işleme tabi tutulmadan, doğal portakal kabuğu atıkları ile bakır iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bu çalışmada,  $Cu^{2+}$  iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için etkin bir adsorban olarak ham portakal kabuklarının etkinliği incelenmiştir. Araştırmadan elde edilen veriler kullanılarak, portakal kabuğunun  $Cu^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırma kapasitesi, adsorpsiyonun izoterm, kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplandı.

## **2. Materyal ve Yöntem**

### **2.1 Adsorban**

Çalışmada adsorban olarak kullanılan APK'ları Antalya ilindeki marketlerden temin edilmiştir. Toplanan kabuklardaki kalıntıları ve asılı kalan yabancı maddeleri uzaklaştırmak için kabuklar önce damıtık suda temizlendi, ardından nem içeriğini ortadan kaldırmak için oda sıcaklığında kurutuldu. Bir karıştırıcıda ince bir toz halinde dövülmeden önce kurutuldu ve 100 mikronda elendi. Bu şekilde hazırlanan APK'ları başka herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan çalışmalarda kullanılmıştır.

### **2.2 Metal İyon Çözeltilerinin Hazırlanması**

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sırasında kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma-Aldrich'den temin edildi.  $Cu^{2+}$  iyon çözeltileri,  $Cu(NO_3)_2$ 'in saf suda çözülmesiyle elde edildi. Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri kullanıldı.

### **2.3 Portakal Kabuğu Karakterizasyonu**

Numuneler, Şekil 1'de gösterildiği gibi  $1.10^{-3}$  Pa vakum basıncında, 300  $\mu m$  bar uzunluğunda, 30 kV çalışma voltajında ve 120x büyütmede SEM-EDS kullanılarak karakterize edildi.

APK'larının FT-IR spektrumlarını adsorpsiyondan önce ve sonra kaydetmek için bir FT-IR spektrofotometresi kullanıldı (Perkin Elmer Precisely Spectrum One modeli). Şekil 2' de APK'nın FT-IR spektrumlarını görülmektedir.

Spesifik yüzey alanı, düşük sıcaklıkta N<sub>2</sub> sorpsiyonunda Brunauer, Emmett ve Teller (BET) analizi kullanılarak ölçüldü.

## 2.4 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarında, 10 ila 120 dakika arasında değişen karıştırma süreleri ile gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde çeşitli konsantrasyonlarda 25 mL Cu<sup>2+</sup> iyon çözeltisi içeren kapaklı bir konik şişeye 0,5 g APK ilave edildi. Daha sonra şişeler, sıcaklık ve zamanlama kontrolleri ile bir çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Karışım, berrak fraksiyonu elde etmek için dengeleme süresinden sonra santrifüjlendi. Adsorplanmamış Cu<sup>2+</sup> iyon konsantrasyonunu değerlendirmek için Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Agilent Analyst AAS 400 modeli) kullanıldı.

Adsorplanan her iyonun miktarı Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1)$$

Dengede APK'nın kütle birimi başına Cu<sup>2+</sup> alım miktarı q<sub>e</sub> (mg/g) ile verilir. Cu<sup>2+</sup>'nin başlangıç ve denge konsantrasyonları C<sub>i</sub> ve C<sub>e</sub>'dir (mg/L). Çözelti hacmi V (L) ve APK kütlesi m (g)'dir.

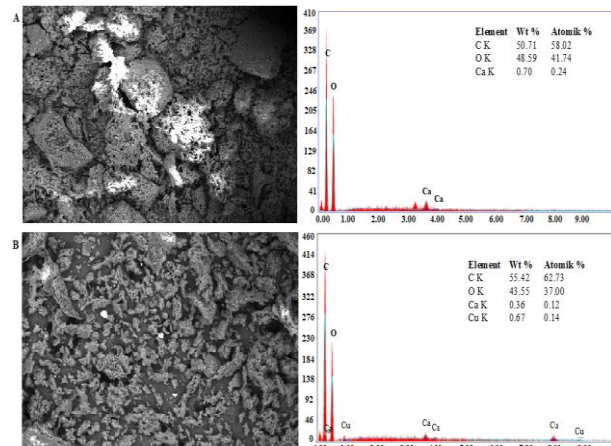
## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Adsorbanın Karakterizasyonu

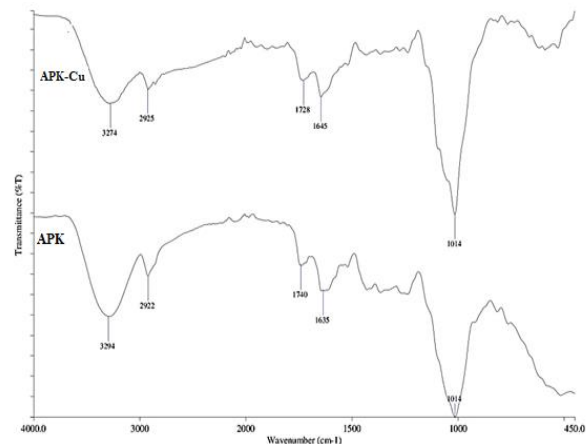
Yüzey morfolojisi ve APK'larının adsorpsiyon öncesi ve sonrası modifikasyonları SEM/EDS kullanılarak araştırıldı. Düzensiz formlara ve geniş bir boyut aralığına sahip parçacıkların varlığı, Şekil 1A'da adsorpsiyondan önce APK'ların SEM mikrograflarında görülebilir. Bu morfoloji, BET teorisi kullanılarak hesaplandığında 0.756 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplandı. Şekil 1B'de gösterildiği gibi APK'ların şekli, Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonundan sonra değişti ve daha büyük kristaller arasında dağılmış küçük kümelenmeler gösterdi. Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için bu durum, yüzeyde yeni kimyasal türlerin oluşumunu gösterir. APK yüzeyindeki bu benzersiz model, sulu çözeltilerden Cu<sup>2+</sup> iyonlarının uzaklaştırılmasının bir

çözünürlük-sedimentasyon mekanizması içerdiğini göstermektedir (Shukla *et al.* 2005).

Sulu çözeltilerdeki Cu<sup>2+</sup> iyonlarının adsorban maddeye tutunmasında etkin olarak rol alan amid, amin, karbonil ve hidroksil grubu gibi APK'nın olası tutunma bölgeleri, bir FT-IR analizi kullanılarak belirlendi. Şekil 2'de gösterildiği gibi, FT-IR spektrumları Cu<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonundan önce ve sonra incelenmiştir. Adsorpsiyondan önce APK'nın FT-IR spektrumunda çeşitli yoğunluklara ve konumlara sahip fonksiyonel gruplar vardır. 3294 cm<sup>-1</sup> O-H, 1635 cm<sup>-1</sup> C=O ve 1014 cm<sup>-1</sup> C-O (ester veya karboksilik asit) gerilme titreşimleri bunlar arasındadır. APK'nın bu fonksiyonel gruplarının gerilme titreşimlerinin gücü, adsorpsiyonun ardından Cu<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin vererek pozisyon değiştirdi. Örneğin 3294 cm<sup>-1</sup>'deki titreşim bandı 3274 cm<sup>-1</sup>'e düşerken, sırasıyla 2922 cm<sup>-1</sup> ve 1635 cm<sup>-1</sup>'deki titreşim bantları 2925 ve 1645 cm<sup>-1</sup>'e yükseldi.



Şekil 1. APK için EDS ve SEM mikrografisi: A) Adsorpsiyon öncesi B) Adsorpsiyon sonrası.

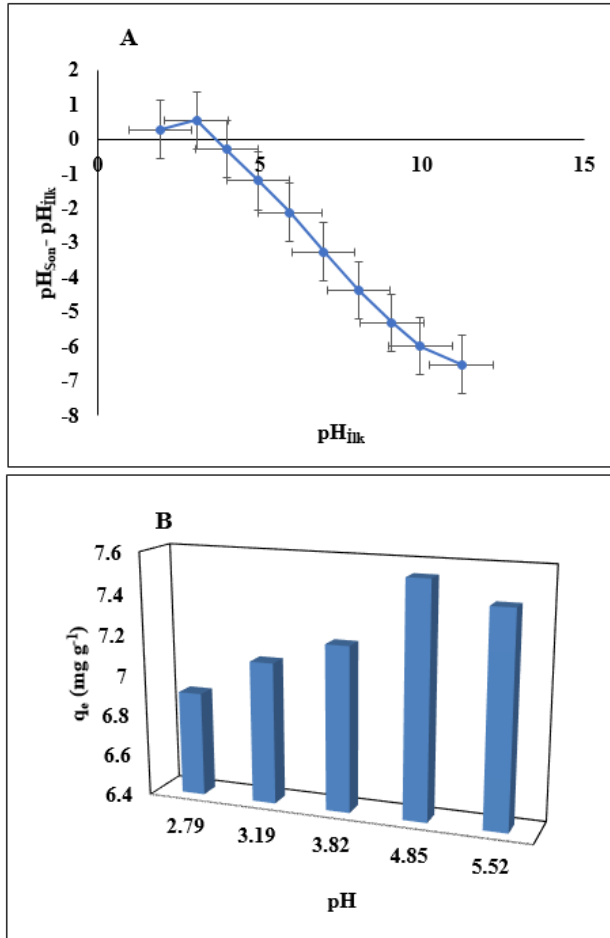


Şekil 2. APK ve APK-Cu'nin FT-IR spektrumları.

### 3.2. Seri Deneyler

#### 3.2.1. pH'in Adsorpsiyona Etkisi

Biyokütle yüzeyinin nötr bir yüke sahip olduğu pH, sıfır yük noktası (PZC) olarak bilinir. APK'nın PZC'sini belirlemek amacıyla, farklı pH değerlerinde (1.89, 3.01, 3.94, 4.91, 5.89, 6.92, 8.00, 9.03, 9.91, 11.18) çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin iyonik kuvvetini değiştirmek için 0.1 mol/L KCl çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan çözeltilerin 50 mL'si üzerine 0.5 g APK ilave edilerek 30 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca çalkalandıktan sonra çözeltilerin son pH değerleri ölçüldü. Bu verilere dayalı olarak, son pH'a karşı ilk pH grafiği çizildi ve son pH sabit değerine karşılık gelen PZC'nin pH'ı 3.66 olarak tespit edildi (Şekil 3A) (Shukla *et al.* 2005).



Şekil 3. A) PZC grafiği. B) Cu<sup>2+</sup> 'nin adsorpsiyonunda pH'in etkisi, (0.5 g APK, C<sub>0</sub> = 200 mg/L, pH 2.0 - 6.0, V= 25 mL)

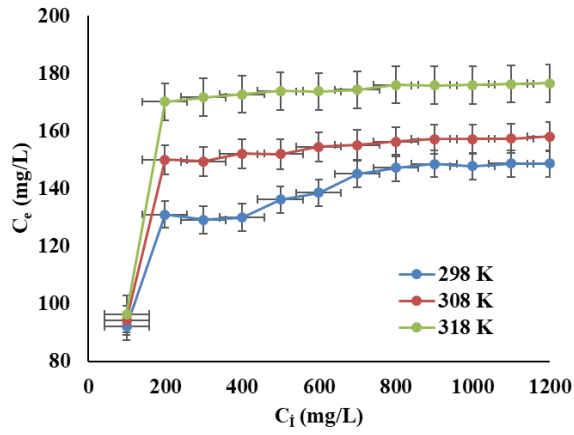
Çözelti pH'ı, adsorpsiyon işlemi sırasında metal iyon davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. pH 7'den sonra metal iyonları çökelmeye

başladığından, pH = 2 ile pH = 6 arasındaki farklı pH değerleri için adsorpsiyon miktarı araştırılarak en uygun çalışma pH ortamı belirlenmiştir. Seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak Cu<sup>2+</sup> çözeltisinin farklı pH değerleri ayarlandı. pH'in adsorpsiyon üzerindeki etkisini test etmek için farklı pH'larda optimal konsantrasyonlarda Cu<sup>2+</sup> iyon çözeltileri hazırlandı ve belirtilen optimum temas süreleri için çalkalandıktan sonra adsorbe edilmeden kalan Cu<sup>2+</sup> iyonlarının konsantrasyonları AAS ile belirlendi (Şekil 3B). Daha düşük pH'da adsorpsiyondaki azalma, APK'nın adsorpsiyon bölgeleri için Cu<sup>2+</sup> iyonları ile rekabet eden çözeltideki daha yüksek H<sup>+</sup> konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır.

APK'nın yüzeyinde fonksiyonel grupların protonasyonu, düşük pH'larda tercih edilir ve bu da Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun azalmasına neden olur. Çözeltinin pH'ı yükseldiğinde ve Cu<sup>2+</sup> iyonları adsorbe edildiğinde bölgelerin deprotonasyonu gerçekleşir (Üstün 2009). Metal hidroksit çökmesini önlemek için çalışma koşulları, çözeltinin doğal pH'ı olan 4,85 te çalışıldı.

#### 3.2.2. Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

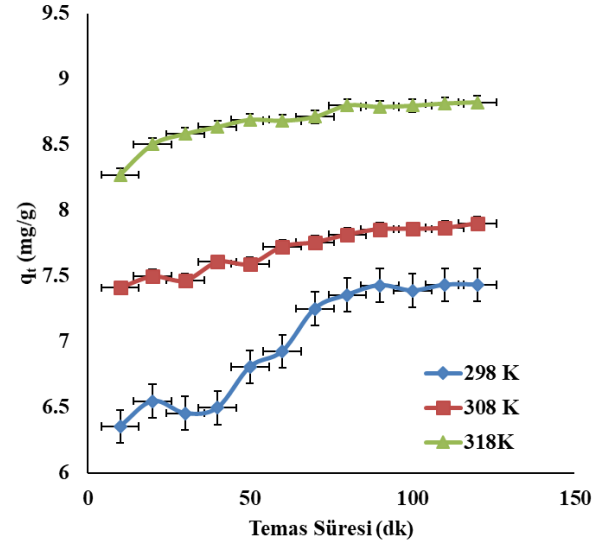
Adsorpsiyon kapasitesi, çözeltinin başlangıç derişiminden büyük ölçüde etkilenir. Bu etkiyi test etmek için, derişimleri 100 ila 1200 mg/L arasında değişen 25 mL Cu<sup>2+</sup> metal iyonu çözeltileri 0,5 g APK ile karıştırıldı. Bir çalkalayıcı yardımıyla 298 ile 318 K arasında farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca çalkalandı. Çalkalama işleminin ardından adsorbe edilmemiş Cu<sup>2+</sup> iyonunun miktarını belirlemek için AAS kullanıldı. Şekil 4, APK ile sulu çözeltiden uzaklaştırılan Cu<sup>2+</sup> iyonlarının miktarı üzerindeki başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösterir. Adsorpsiyon, Cu<sup>2+</sup> iyon çözeltisinin konsantrasyonu yükseldikçe belirli bir konsantrasyona kadar arttı ve sonra bunun ötesinde sabit kaldı. Bunun nedeni, APK'nin aktif bölgelerini doyuran Cu<sup>2+</sup> iyonlarıdır (Li *et al.* 2018). Araştırmanın sonraki aşamalarında, elde edilen sonuçlara göre 200 mg/L Cu<sup>2+</sup> iyon çözeltisi kullanıldı.



**Şekil 4.** APK ile Cu<sup>2+</sup> iyonunun uzaklaştırılması üzerine başlangıç deriminin etkisi (0.5 g APK, V = 25 mL, C<sub>0</sub> = 100 -1200 mg/L ).

### 3.2.3. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon işleminde, Adsorban ile metal iyonları arasındaki temas süresi, oldukça önemli bir faktördür. APK kullanılarak adsorpsiyonun ardından Cu<sup>2+</sup> iyonunun derişiminin zamana bağlı değışimi, 200 mg/L Cu<sup>2+</sup> iyon çözeltisi kullanılarak incelendi. Dengeyi süresini belirlemek için 10-120 dakikalık zaman aralıklarında çalışıldı. Çözeltinin doğal pH'ında (4.85) 0.5 g portakal kabuğu üzerine 25 mL Cu<sup>2+</sup> iyon çözeltisi ilave edildi. Farklı zaman aralıklarında çözeltilerdeki metal iyonu derişimi AAS cihazı kullanılarak belirlendi. 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarında, 200 mg/L Cu<sup>2+</sup> iyon derişimi ile 10 - 120 dakika arasındaki farklı zaman aralıklarında elde edilen verilerden zamana karşı q<sub>e</sub> grafiğinin çizilmesi ile denge temas süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 5).



**Şekil 5.** APK kullanılarak Cu<sup>2+</sup> iyonlarının uzaklaştırılmasında temas süresinin etkisi. (0.5 g APK, V = 25 mL, C<sub>0</sub> = 200 mg/L ve pH = 4.85)

### 3.2.4. Kinetik Çalışmalar

APK kullanılarak Cu<sup>2+</sup> iyonlarının uzaklaştırılmasında hız belirleyici adımın ve zamanın etkilerini araştırmak için farklı kinetik modeller üzerinde çalışıldı. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve parçacık içi difüzyon modelleri ile doğrusal olmayan kinetik denklemler sağlanmaktadır (Denklem 2, 3, 4,5) (Guo and Wang 2019, Ho and McKay 1998, Wu *et al.* 2009):

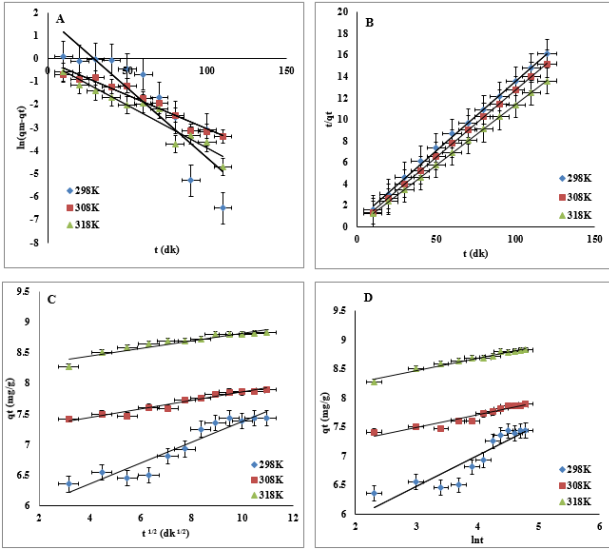
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

Burada q<sub>e</sub> ve q<sub>t</sub> (mg/g) sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen miktarlardır. Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller için adsorpsiyon hız sabitleri sırasıyla k<sub>1</sub> ve k<sub>2</sub>'dir. Elovich denkleminde, α başlangıç adsorpsiyon hızı, β kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisidir. Weber-Morris denkleminde, K<sub>d</sub> reaksiyon hızı sabiti ve C oluşturulan sınır tabakasının kalınlığı ile tanımlanan kesişme noktasıdır.



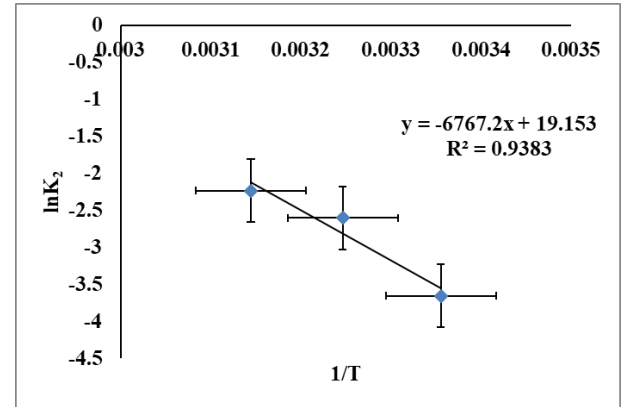
**Şekil 6.** APK üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu (A) Yalancı birinci derece (B) Yalancı ikinci derece (C) Weber- Morris (D) Elovich modeli grafikleri (0.5 g APK,  $C_0 = 200$  mg/L ve  $V = 25$  mL).

Modellerin parametreleri, Şekil 6'da gösterildiği gibi 298, 308 ve 318 K için  $q_e$ 'ye karşı  $t$ 'nin doğrusal olmayan grafiklerinden tahmin edilebilir. APK ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için kinetik parametreler Çizelge 1'de gösterilmiştir. Şekil 6A' da 298K de veriler incelendiğinde yaklaşık 70 dakikaya kadar yavaş sonrasında ise hızlı ve düzensiz bir azalmanın olduğu görülmektedir. Şekil 6 C ve Şekil 6 D' de ise 298 K değerleri belli yere kadar yatay dorusal ilerlemekte ve daha sonra belli bir açıyla dikey olarak ilerlemektedir. Şekil 6 C ve Şekil 6 D incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu ancak zamanla değişim yavaş olduğu görülmektedir. Sonuç olarak Şekil 6 daki değerler incelendiğinde Yalancı birinci derece, Weber- Morris ve Elovich modellerinin 298 K hariç diğer değerler için uyumlu olduğu görülmektedir. Bu çalışma sonucunda elde edilen düşük  $R^2$  değerleri,  $q_{\text{Deneyse}}$  ve  $q_{\text{Teorik}}$  değerleri incelendiğinde; yalancı birinci derece, parçacık içi difüzyon ve Elovich modellerinin  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunu açıklamaya uygun olmadığını

göstermektedir. Bununla birlikte, nispeten yüksek  $R^2$  değerleri (0.9'dan büyük) ve deneysel olarak tespit edilen değere yakın teorik adsorpsiyon kapasitesi, yalancı ikinci derece modelin APK tarafından  $\text{Cu}^{2+}$  katyonlarının adsorpsiyon kinetiğini karşıladığını göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte hesaplanan  $k_2$  değerleri de artmaktadır. Bu durum, etkileşimlerin sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1'de gösterildiği gibi adsorpsiyon reaksiyon hız sabitleri ( $k_2$ ) sıcaklık arttıkça artar. Bu sayılar kullanılarak aktivasyon enerjisini ( $E_a$ ) elde etmek için Arrhenius denklemi (Denklem 6) kullanıldı. Arrhenius üstel faktörü A ve gaz sabiti R'dir. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için Şekil 7'deki Arrhenius eğrisinin eğimi kullanıldı.  $E_a$ , APK ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için 56.26 kJ/mol olarak hesaplandı. Adsorpsiyon işleminin doğası ve kimyasal adsorpsiyonda yer alan kuvvetlerin 8.4 ila 83.7 kJ/mol arasında değişen aktivasyon enerjilerine sahip olduğu gerçeği göz önüne alındığında, bu çalışmada hesaplanan  $E_a$  değerlerinin adsorpsiyonunu kontrol eden ana olay olarak aktif kemisorpsiyon olduğu belirlendi.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$



**Şekil 7.** Arrhenius eğrisi

**Çizelge 1.** APK kullanılarak Cu<sup>2+</sup> iyonlarının uzaklaştırılmasındaki kinetik değişkenler (298, 308 ve 318 K).

Yalancı Birinci Derece Modeli					Yalancı İkinci Derece Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub>	q <sub>e</sub>	Doğru denklemi	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	q <sub>e</sub>
298	y=-0.0608x+1.7884	0.7797	0,0608	5.9799	y=0.1292x+0.6475	0.9981	0.02578	7.7399
308	y=-0.0295x-0.1107	0.9453	0.0295	0.8953	y=0.1253x+0.2129	0.9998	0.07374	7.9808
318	y=-0.0370x-0,1802	0.9257	0.0370	0.8351	y=0.1125x+0.1185	1	0.1068	8.8889
Parçacık İçi Difüzyon Modeli					Elovich Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R <sup>2</sup>	K <sub>d</sub>	C <sub>b</sub>	Doğru denklemi	R <sup>2</sup>	β	α
298	y=0.1684x+5.6923	0.9008	0.1684	5.6923	y=0.53x+4.887	0.8359	1.8868	5355.46
308	y=0.0687x+7.1667	0.9553	0.0687	7.1667	y=0.219x+6.8275	0.9084	4.6662	7,4.10 <sup>12</sup>
318	y=0.0623x+8.1955	0.8982	0.0623	8.1955	y=0.2114x+7.8367	0.9696	4.7304	2,6. 10 <sup>15</sup>

### 3.2.5. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

APK'nın yüzey özelliklerini ve adsorpsiyon sürecini belirlemek için dört farklı izoterm modeli araştırıldı. Sulu faz adsorpsiyon işlemi, Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Temkin modelleri kullanılarak araştırıldı. APK ile Cu<sup>2+</sup> iyonlarının tek tabakalı adsorpsiyonunda Langmuir modeli temel alınmıştır (Denklem 7).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (7)$$

Ampirik sabit K<sub>L</sub> (L/mg), adsorpsiyon enerjisine ve tutunma bölgelerinin afinitesine karşılık gelir. q<sub>e</sub> ve C<sub>e</sub> grafiği, q<sub>max</sub> ve K<sub>L</sub> değerlerini hesaplamak için kullanılabilir.

Adsorbat ve adsorban arasındaki çok katmanlı adsorpsiyon ve moleküler etkileşimler, Freundlich modeli tarafından dikkate alınır (Denklem 8).

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (8)$$

K<sub>f</sub> (mg g<sup>-1</sup>) Freundlich sabitidir ve n ampirik bir parametredir.

Dubinin-Radushkevich modeli, homojen ve heterojen yüzeylerde adsorpsiyonun gerçekleşebileceğini tahmin eder. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasında ayırım yapılmasına izin verir. Bu model denklem 9 ve 10 ile açıklanır.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (9)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

Heterojen sistemlerde, Temkin modeli (Denklem 11), yüzey kaplaması arttıkça adsorpsiyon ısısının

azaldığını varsayarak, adsorban-adsorbat etkileşimlerini açıklar (Foo and Hameed 2010).

$$q_e = \frac{RT}{bT} + \ln (K_T C_e) \quad (11)$$

APK ile Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış izoterm modelleri Şekil 8'de gösterilmiştir. Seçilen izoterm modeli kullanılarak elde edilen parametreler Çizelge 2'de listelenmiştir. Langmuir modeli, R<sup>2</sup>'ye dayalı APK'da Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için en iyi izoterm modeli gibi görünmektedir. Bu modelin uygunluğu, kimyasal adsorpsiyon ve sürecin potansiyel tersinmezliğini doğrular. Langmuir modeline göre APK'lar üzerinde Cu<sup>2+</sup>'nin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 298, 308 ve 318 K'de 9.97, 10.73 ve 10.74 mg g<sup>-1</sup> dir ve bu da tek katmanlı bir kaplamaya karşılık gelir.

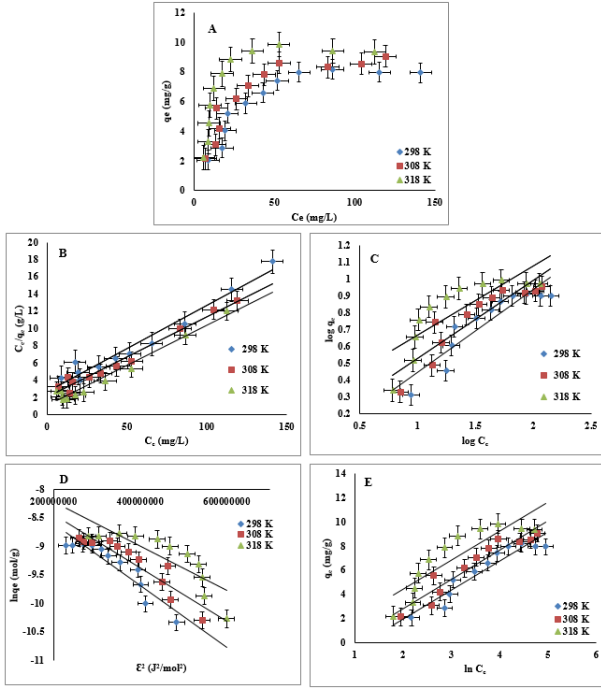
**Çizelge 2.** Cu<sup>2+</sup> iyonlarının APK üzerine adsorpsiyon izoterm değişkenleri

		298 K	308 K	318 K
Langmuir	Sabitler			
	KL	0.0381	0.0461	0.0899
	q <sub>max</sub> (mg/g)	9.9701	10.7276	10.7411
Freundlich	R <sup>2</sup>	0.9609	0.9735	0.9670
	n	2.047	2.1622	2.4284
	K <sub>f</sub>	0.9124	1.1727	1.8043
Temkin	R <sup>2</sup>	0.8288	0.8163	0.6588
	AT	0.3100	0.4247	0.8542
	bT	1037.51	1050.07	1095.86
D-R	R <sup>2</sup>	0.8910	0.8941	0.7616
	K <sub>T</sub> (L/g)	5.10 <sup>-9</sup>	5.10 <sup>-9</sup>	4.10 <sup>-9</sup>
	b <sub>T</sub> (j/mol)	10	10	11,18
	R <sup>2</sup>	0.8607	0.8460	0.6995

Adsorplanmış Cu<sup>2+</sup> iyonları için daha önceki karşılaştırılabilir deneylerin bulguları analiz edildiğinde, bunların oldukça tatmin edici olduğu görülmektedir. Çizelge 3 literatürde yayınlanmış Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyon çalışmalarını ve kapasitelerini listelemektedir. Bu sonuçlar, APK'ların adsorpsiyon



prosedürleri için potansiyel bir malzeme olduğunu göstermektedir.



**Şekil 8.** (A)  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyon derişiminin APK üzerindeki etkisi. (B) Langmuir (C) Freundlich (D) D-R (E) Temkin izoterm grafikleri (0.5 g APK,  $V = 25$  mL,  $C_0 = 50 - 300$  mg/L)

### 3.2.6. Termodinamik çalışma

APK'ları ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunun termodinamiğini hesaplamak için adsorpsiyon izoterm verileri kullanıldı. Denklem 12'deki bağlantı,  $\Delta G^\circ$  değerlerini hesaplamak için kullanılır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_e^0 \quad (12)$$

Denge sabiti  $K_e^0$  Denklem 13'den hesaplanmıştır.

$$K_e^0 = \frac{(1000KM)[\text{Adsorbate}]^0}{\gamma} \quad (13)$$

M,  $\text{Cu}^{2+}$ 'nin atom ağırlığıdır,  $[\text{Adsorbate}]^0$ , standart  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonu (1 mol / L),  $\gamma$   $\text{Cu}^{2+}$  solüsyon seyreltme katsayısıdır (Karthik and Meenakshi 2015).

$\Delta S^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$ ,  $\ln K_e^0 - 1/T$  grafiğinin kesişimine ve eğimine bakılarak Denklem 14 kullanılarak hesaplanır.

$$\ln K_e^0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

Çizelge 4' te termodinamik çalışmalar sonucu elde edilen verilerden yararlanarak hesaplanan termodinamik katsayılar görülmektedir. Sıcaklığa bağlı dağılım sabiti ( $\ln K_d$ ) incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. APK 'ları ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunun, negatif  $\Delta G^\circ$  değerleriyle termodinamik olarak avantajlı ve doğal bir süreç olduğu gösterildi. Ayrıca, sıcaklık arttıkça  $\Delta G^\circ$ 'deki azalma,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyon etkinliğinin daha yüksek sıcaklıklarda arttığını gösterir. APK'lar tarafından  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu, pozitif bir  $\Delta H^\circ$  değeri (+ 29.43 KJ/mol) ile kanıtlandığı gibi endotermik bir reaksiyondur.  $\Delta H^\circ$  değerinin 20.9 KJ/mol'den fazla olması  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının APK yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olduğunu göstermektedir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değeri, adsorpsiyon sırasında katı/sıvı arayüzünde rastgelelikte bir artış olduğunu gösterir (Gupta 1998, Akpomie *et al.* 2015)

**Çizelge 3**  $\text{Cu}^{2+}$  uzaklaştırılmasında değişik adsorban maddelerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Manyok kabuğu	8.00	(Owamah 2014)
Pamuk kozası	11.40	(Ozsoy and Kumbur 2006)
Siyah havuç	11.92	(Güzel <i>et al.</i> 2008)
Kaolin	10.78	(Yavuz <i>et al.</i> 2003)
Modifiye portakal kabuğu	15.27	(Lasheen <i>et al.</i> 2012)
	7.69 (298K)	
Atık Portakal Kabuğu	7.39 (308K)	Bu Çalışma
	8.16 (318K)	

**Çizelge 4.** APK üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunun hesaplanan  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri

Metal	Sıcaklık (K)	$\ln K_d$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)
$\text{Cu}^{2+}$	298	6.7877	-16.76	29.43	154.79
	308	7.0227	-18.31		
	318	7.5381	-19.86		

### 3.3. Desorpsiyon Çalışması

Adsorban malzemenin yeniden kullanılabilirliği, ayırma işleminin ekonomisi açısından oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Bu amaçla adsorban olarak kullanılan APK bilinen seviyelerde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu ile yüklendi. Daha sonra süzülerek adsorban 150 mL Milli-Q su ile temizlendi. APK'dan bakır desorpsiyonunu ölçmek için 50 °C'de bir fırında 24 saat kurutuldu. Bu sürenin sonunda bakırın geri

kazanılması için 0.1 mol/L HCl çözeltisine (50 mL) daldırıldı. Çizelge 5'te elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 5' te verilen desorpsiyon değeri incelendiğinde; asidik ortamda bile desorbe olmuş bakır iyonlarının oranı oldukça düşük bulunmuştur. Desorpsiyon oranının düşük olması, Cu<sup>2+</sup> iyonlarının APK' ları tarafından güçlü bir şekilde adsorbe edildiğini gösterir. Bu durum yalancı ikinci dereceden kinetiği ve entalpi bulgularını doğrulayarak APK tarafından önemli miktarda bakır adsorpsiyonunu göstermiştir.

**Çizelge 5.** Adsorpsiyon-Desorpsiyon Sonuçları.  
Başlangıç Cu<sup>2+</sup> konsantrasyonu: 200 mg g<sup>-1</sup>

Adsorban	% Adsorpsiyon	% Desorpsiyon
APK	73.16	42.47

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada Cu<sup>2+</sup> iyonlarının portakal kabukları üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri bu bağlamda en iyi koşulları belirlemek için çeşitli koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonunda APK ile Cu<sup>2+</sup> uzaklaştırma kapasitesinin oldukça iyi olduğu belirlenmiştir (7.74 (298 K), 7.98 (308 K) ve 8.89 (318 K) mg g<sup>-1</sup>). Denge çalışmasının bir sonucu olarak Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyon izotermi tanımlamak için Langmuir izotermi kullanıldı. Kinetik araştırmalardan elde edilen kinetik veriler, APK üzerindeki Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik denklem kullanılarak tanımlanabileceğini ortaya çıkardı. APK ile Cu<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyonu, hesaplanan termodinamik parametreler kullanılarak kendiliğinden ve endotermik olarak belirlendi. SEM/EDS ve FT-IR analiz verileri incelendiğinde APK morfolojisinin adsorpsiyondan sonra önemli ölçüde değiştiği görüldü. Ekolojik olarak zararlı portakal kabuğu atıklarının sulu çözeltilerden Cu<sup>2+</sup> iyonlarını uzaklaştırmada kullanılabilmesi; hem ucuz ve bol bir kaynak olması, hem çevre dostu hem de pahalı adsorbanlara alternatif olarak literatüre önemli bir katkı sunmaktadır. APK'nın adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki başka adsorbanlarla karşılaştırılmasında; hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan kullanılan APK'nın adsorpsiyon kapasitesinin oldukça tatmin edici olduğu görülmektedir.

#### Çıkar Çatışması

Çıkar çatışması bildirmemişlerdir

#### 5. Kaynaklar

- Akpomie, K. G., Dawodu, F. A., Adebowale, K. O. 2015. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*, **54(3)**, 757–767. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.025>.
- Altunkaynak, Y., Canpolat, M. & Yavuz, Ö. 2021. Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution using orange peel waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **19(6)**, 2437-2448. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02458-8>
- Altunkaynak, Y., & Canpolat, M. 2022. Ham Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarının Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **22(1)**, 45-56.
- Altunkaynak, Y. 2022. Effectively removing Cu (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions using chemically non-processed Midyat stone: equivalent, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 1-14
- Azzam, A. M., El-wakeel, S. T., Mostafa, B. B., El-Shahat, M. F. 2016. Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles. *Journal Environmental Chemical Engineering*, **4**, 2196–2206. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.048>
- Bhatti, H. N., Khalid, R., Hanif, M. A. 2009. Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated Rosa gruss an teplitz (red rose) distillation sludge. *Chemical Engineering Journal*, **148(2-3)**, 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.028>
- Brinza, L., Nygård, C. A., Dring, M. J., Gavrilescu, M., Benning, L. G. 2009. Cadmium tolerance and adsorption by the marine brown alga *Fucus vesiculosus* from the Irish Sea and the Bothnian Sea. *Bioresource Technology*, **100**, 1727–1733. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.041>.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, **156(1)**, 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Gavrilescu, M. 2004. Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life*

- Sciences*, **4**, 219–232.  
<https://doi.org/10.1002/elsc.200420026>
- Guiza, S. 2017. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. *Journal of Ecological Engineering*, **99**, 134–140.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.043>
- Guo, X., & Wang, J. 2019. A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, **288**,  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Gupta, V. K. 1998. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37(1)**, 192–202.
- Güzel, F., Yakut, H., Topal, G. 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous Materials*, **153(3)**, 1275–1287.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.087>
- Ho, Y. S., & McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, **76(4)**, 332–340.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.070>
- Huang, M., Zhang, Y., Xiang, W., Zhou, T., Wu, X., & Mao, J. 2019. Efficient adsorption of Mn (II) by layered double hydroxides intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid and the mechanistic study. *Journal of Environmental Sciences*, **85**, 56–65.
- Karthik, R., & Meenakshi, S. 2015. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal*, **263**, 168–177.
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., İbrahim, H. S. 2012. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Journal Solid State Sciences*, **14(2)**, 202–210.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029>
- Ledin, M. 2000. Accumulation of metals by microorganisms—processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews*, **51**, 1–31.  
[https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00008-8)
- Li, X., Zhang, D., Sheng, F., & Qing, H. 2018. Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (I) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. *Ecotoxicology and environmental safety*, **147**, 357–366.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.058>
- Ofudje, E. A., Awotula, A. O., Hambate, G. V., Akinwunmi, F., Alayande, S. O., Alukanni, O. D. 2017. Acid activation of groundnut husk for copper adsorption: kinetics and equilibrium studies. *Desalination Water Treatment*, **86**, 240–251.  
<https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21339>
- Ofudje, E. A., Williams, O. D., Asogwa, K. K., & Awotula, A. O. 2013. Assessment of Langmuir, Freundlich and Rubunin-Radushhkevich Adsorption Isotherms in the study of the biosorption of Mn (II) ions from aqueous solution by untreated and acid-treated corn shaft. *international journal of scientific and engineering research*, **4(7)**, 1628–1634.
- Owamah, H. I. 2014. Biosorptive removal of Pb (II) and Cu (II) from wastewater using activated carbon from cassava peels. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **16(2)**, 347–358.  
<https://doi.org/10.1007/s10163-013-0192-z>
- Ozsoy, H. D., Kumbur, H. 2006. Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials*, **136(3)**, 911–916.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.035>
- Shukla, S., Yu, I. J., Dorris, K., Shukla, A. 2005. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, **121(1-3)**, 243–246.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.025>
- Tamjidi, S., Esmaili, H., Moghadas, B. K. 2019. Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Materials Research Express*, **52(4)**, 10–16.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ffb>
- Üstün, G. E. 2009. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants, *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 833–838.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.073>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. 2009. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, **153(1-3)**, 1–8.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., & Güzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water research*, **37(4)**, 948–952.

# Novel 1,2,3-Triazole Compounds Containing Different Amine Groups: Synthesis, Characterization and *in Silico* Studies on Xanthine Oxidase

Ayşe TAN<sup>1,\*</sup><sup>1,\*</sup> Department of Food Processing, Vocational School of Technical Sciences, Mus Alparslan University, Mus, Turkey<sup>1,\*</sup> a.tan@alparslan.edu.tr, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2692-7923>

Geliş Tarihi: 20.04.2022

Kabul Tarihi: 28.06.2022

## Abstract

In this study, novel 1,2,3-triazole derivatives containing different amine subunits **16(a-c)** and **17(a-c)** were synthesized and characterized by FT-IR, HRMS, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR analyses. The interactions with xanthine oxidase (XO) enzyme of these compounds were investigated with molecular docking studies. The obtained results were compared with molecular docking studies of allopurinol and febuxostat, which are the XO inhibitors. All target compounds demonstrated better binding energies than allopurinol in the interaction with the XO. On the other hand, **16a** and **17a** exhibited better binding affinities than febuxostat. The best binding energy values of the target compounds, allopurinol, and febuxostat vary between -6.1 and 9.84 kcal/mol. In this case, the target compounds may show better activity than allopurinol against the XO *in vitro* enzyme-inhibition studies. Additionally, compounds **16a** and **17a** may show better activities than febuxostat, as well. Finally, *in silico* ADME and toxicity studies for all target compounds were performed. The ADME results suggested suitable drug-likeness values for the compounds. Regarding toxicity, the compounds are predicted to be safe in terms of mutagenicity and tumorigenicity.

### Keywords

Xanthine oxidase;  
1,2,3-Triazole;  
Allopurinol;  
Febuxostat; ADMET;  
Molecular docking

## Farklı Amin Grupları İçeren Yeni 1,2,3-Triazol bileşikleri: Sentez, Karakterizasyon ve Ksantin Oksidaz üzerine *in Siliko* Çalışmalar

### Öz

Bu çalışmada, farklı amin alt birimleri içeren yeni 1,2,3-triazol türevleri **16(a-c)** ve **17(a-c)** sentezlendi ve FT-IR, HRMS, <sup>1</sup>H, ve <sup>13</sup>C NMR analizleri ile yapıları karakterize edildi. Bu bileşiklerin ksantin oksidaz (XO) enzimi ile etkileşimleri moleküler yerleştirme çalışmaları ile incelendi. Elde edilen sonuçlar, XO inhibitörleri olarak bilinen allopurinol ve febuxostat'ın moleküler yerleştirme çalışmaları ile karşılaştırıldı. Hedef bileşikler, XO ile etkileşimlerde allopurinolden daha iyi bağlanma enerjileri gösterdi. Diğer taraftan, **16a** ve **17a** bileşikleri, febuxostat'tan daha iyi bağlanma affiniteleri sergiledi. Hedef bileşikler, allopurinol ve febuxostatın en iyi bağlanma enerjisi değerleri -6.1 ile 9.84 kcal/mol arasında değişmektedir. Bu durumda, hedef bileşiklerinin *in vitro* enzim inhibisyon çalışmalarında XO'ya karşı allopurinolden daha iyi aktivite göstermesi olasıdır. Ayrıca, **16a** ve **17a** bileşikleri de febuxostattan daha iyi aktivite gösterebilir. Son olarak, tüm hedef bileşikler için *in siliko* ADME ve toksisite çalışmaları yapılmıştır. ADME sonuçları, bileşikler için kabul edilebilir ilaç benzerlik değerleri önerdi. Toksikite ile ilgili olarak, tüm bileşiklerin mutajenite ve tümörjenite açısından güvenli olduğu tahmin edilmektedir.

### Anahtar kelimeler

Ksantin oksidaz; 1,2,3-Triazol; Allopurinol, Febuxostat; ADMET; Moleküler yerleştirme

### 1. Introduction

There are many therapeutic approaches available for the treatment of gout (Pillinger and Mandell 2020). One of them is the use of XO inhibitory drugs. Allopurinol and febuxostat are the most common

gout drugs. Febuxostat is known to be more effective against the XO and to be safer than allopurinol. However, both allopurinol and febuxostat have some side effects (Frampton 2015). Therefore, the discovery of new XO inhibitors is inevitable.

1,2,3-Triazole unit is a key structure found in many organic or inorganic compounds (Ganesh *et al.* 2011; Garudachari *et al.* 2014), which show various bioactive properties (Tan 2020). Triazole compounds are resistant to hydrolysis in acidic and basic conditions as well as oxidation and reduction due to their aromatic stability. These compounds can form electrostatic interactions with various receptors (Deshmukh *et al.* 2006). The triazole ring has also been used as a linker structure to obtain many hybrid molecules (Hans *et al.* 2010; Bunders *et al.* 2011). Alkylamine groups, another active group, are quite effective moieties on the structural bioactivity of many organic molecules (Aouad 2017; Deshmukh *et al.* 2019).

To contribute to the discovery of new and alternative XO inhibitors, some novel 1,2,3-triazole derivatives were synthesized and their structures characterized in this study. The inhibitory effects of the compounds on the XO enzyme were investigated with the assist of *in silico* studies and compared with allopurinol and febuxostat data.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Chemistry

A Perkin Elmer spectrophotometer for the FT-IR spectra, a Bruker NMR for the <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz), <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz) spectra, an Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass LC/Q-TOF/MS for the HR-MS data, and a Thermo Scientific for melting points (mp) were used.

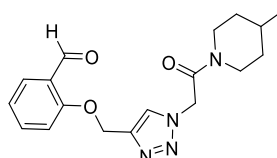
**9**, **12(a-c)**, **13(a-c)**, **14(a-c)**, and **15(a-c)** compounds were synthesized as described in the literature (Aouad 2017; Bunders *et al.* 2011; Deshmukh *et al.* 2019; Dommerholt *et al.* 2014; Hans *et al.* 2010; Hou *et al.* 2012; Lee *et al.* 2015; Pokhodylo *et al.* 2020; Tan 2022)

#### Synthesis of 16(a-c) and 17(a-c)

**14(a-c)** (1 equiv.) or **15(a-c)** (1 equiv.) were added to a solution of **9** (1 equiv.) in 15 mL of methanol at room temperature (r.t.). A mixture of CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.1 equiv.) and Na-L-ascorbate (0.1 equiv.) in 15 mL

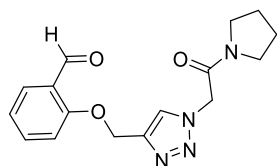
of water were added, then the reaction mixture was stirred at r.t. for about 2 h. Thereafter, 15 mL of ethyl acetate was added to the medium and the mixture was extracted with water (3×20 mL). The organic part was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The pure product was purified by column chromatography technique (Ethyl acetate/Hexane: 60/40) from the crude product.

#### Compound 16a



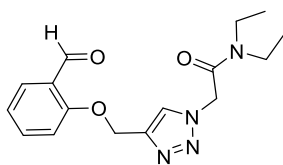
Yield: 85 %; white solid, mp= 96-97 °C, FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3142, 2950-2864, 2107, 1682, 1650, 1597, 1559, 1479, 1455, 1418. HR-MS (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>): 343.17661 [M+H]<sup>+</sup> (calculated: 343.16949). <sup>1</sup>H-NMR δ (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) 10.34 (s, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.71-7.65 (m, 2H), 7.46 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.12-7.08 (m, 1H), 5.51-5.41 (m, 2H), 5.36 (s, 2H), 4.27 (d, 1H, J = 13.2 Hz), 3.85 (d, 1H, J = 13.2 Hz), 3.04 (t, 1H, J = 12.4 Hz), 2.59 (t, 1H, J = 12.4 Hz), 1.67-1.60 (m, 3H), 1.16-1.08 (m, 1H), 0.96-0.89 (m, 4H). <sup>13</sup>C-NMR δ (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) 189.7, 164.1, 160.8, 142.4, 136.8, 128.1, 126.8, 124.9, 121.6, 114.5, 62.5, 51.2, 44.9, 42.4, 40.3, 34.3, 33.7, 30.6, 21.9.

#### Compound 16b



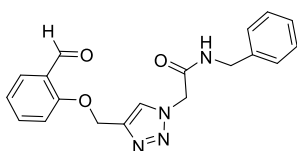
Yield: 70 %; white solid, mp= 134-135 °C, FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3153, 2982-2878, 1793, 1684, 1654, 1595, 1555, 1446. HR-MS (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>): 315.14525 [M+H]<sup>+</sup> (calculated: 315.13777). <sup>1</sup>H-NMR δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 10.47 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.57 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 7.20 (t, 1H, J = 8.4 Hz), 7.07 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 5.37 (s, 2H), 5.19 (s, 2H), 3.58-3.51 (m, 4H), 2.09-2.03 (m, 2H), 1.96-1.89 (m, 2H). <sup>13</sup>C-NMR δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 189.6, 162.9, 160.5, 143.3, 135.9, 128.5, 125.1, 124.9, 121.3, 113.0, 62.4, 51.7, 46.4, 46.2, 26.1, 24.1.

#### Compound 16c



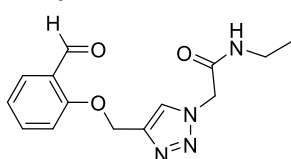
Yield: 80 %; white solid, mp= 75-76 °C, FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3153, 2970-2871, 1737, 1683, 1654, 1599, 1580, 1480, 1457. HR-MS (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>): 317.16072 [M+H]<sup>+</sup> (calculated: 317.15345). <sup>1</sup>H-NMR δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 10.47 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.83 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 7.56 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 7.19 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.05 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 5.35 (s, 2H), 5.25 (s, 2H), 3.42 (q, 4H, J = 6.4 Hz), 1.27 (t, 3H, J = 6.8 Hz), 1.14 (t, 3H, J = 6.8 Hz). <sup>13</sup>C-NMR δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 189.6, 163.7, 160.5, 136.0, 128.5, 125.1, 121.2, 113.0, 62.4, 51.0, 41.9, 41.0, 14.3, 12.8.

#### Compound 17a



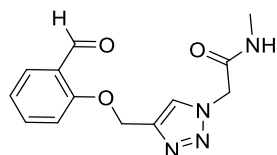
Yield: 85%; white solid, mp= 215-216 °C, FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3282, 3150, 3107, 3064-2878, 1738, 1689, 1668, 1655, 1597, 1582, 1553, 1485, 1453. HR-MS (C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>): 351.14524 [M+H]<sup>+</sup> (calculated: 351.13808). <sup>1</sup>H-NMR δ (DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm) 10.34 (s, 1H), 8.92-8.91 (m, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.71-7.66 (m, 2H), 7.46 (d, 1H, J = 5.2 Hz), 7.33-7.25 (m, 5H), 7.12-7.08 (m, 1H), 5.36 (s, 2H), 5.20 (s, 2H), 4.32 (d, 2H, J = 5.6 Hz). <sup>13</sup>C-NMR δ (DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm) 189.6, 165.8, 160.9, 142.5, 139.1, 136.8, 128.8, 128.1, 127.8, 127.4, 126.7, 124.9, 121.5, 114.6, 62.6, 52.1, 42.8.

#### Compound 17b



Yield: 85%; white solid, mp= 195-196 °C, FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3271, 3142, 3107, 2978-2875, 1768, 1714, 1684, 1654, 1598, 1582, 1564, 1486, 1452, 1395. HR-MS (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>): 289.12962 [M+H]<sup>+</sup> (calculated: 289.12239). <sup>1</sup>H-NMR δ (DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm) 10.34 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 7.71-7.66 (m, 2H), 7.46 (d, 1H, J = 8 Hz), 7.12-7.09 (m, 1H), 5.35 (s, 2H), 5.08 (s, 2H), 3.12-3.10 (m, 2H), 1.34 (t, 3H, J = 7.2 Hz). <sup>13</sup>C-NMR δ (DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm) 189.6, 165.4, 160.8, 142.4, 136.8, 128.1, 126.6, 124.9, 121.6, 114.6, 62.5, 52.1, 34.2, 14.9.

#### Compound 17c



Yield: 70%; white solid, mp= 193-194 °C, FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3281, 3142, 3107, 3000-2875, 1686, 1657, 1598, 1579, 1487, 1454. HR-MS (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>): 275.11393 [M+H]<sup>+</sup> (calculated: 275.10661). <sup>1</sup>H-NMR δ (DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm) 10.34 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 7.66-7.71 (m, 2H), 7.46 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.08-7.12 (m, 1H), 5.35 (s, 2H), 5.09 (s, 2H), 2.63 (d, 3H, J = 4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR δ (DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm) 189.8, 166.2, 160.8, 142.5, 136.9, 128.2, 126.6, 124.9, 121.6, 114.6, 62.4, 52.1, 26.1.

## 2.2. Molecular docking

PDB ID: 3NVY, the three-dimensional structure of the XO enzyme, was retrieved from the Protein Data Bank website (<https://www.rcsb.org/>). The two-dimensional structures of all compounds were drawn on ChemDraw (Pr.16.0). The docking studies were performed *via* AutoDock 4.2 (Morris *et al.* 2009). The grid box centers were coordinated as X: 39.268 Å, Y: 21.834 Å, Z: 20.368 Å and the box sizes were set at 40x40x40 Å<sup>3</sup>. The two-dimensional and three-dimensional visualization were performed with Discovery Studio Visualizer 2021 (Biovia 2021).

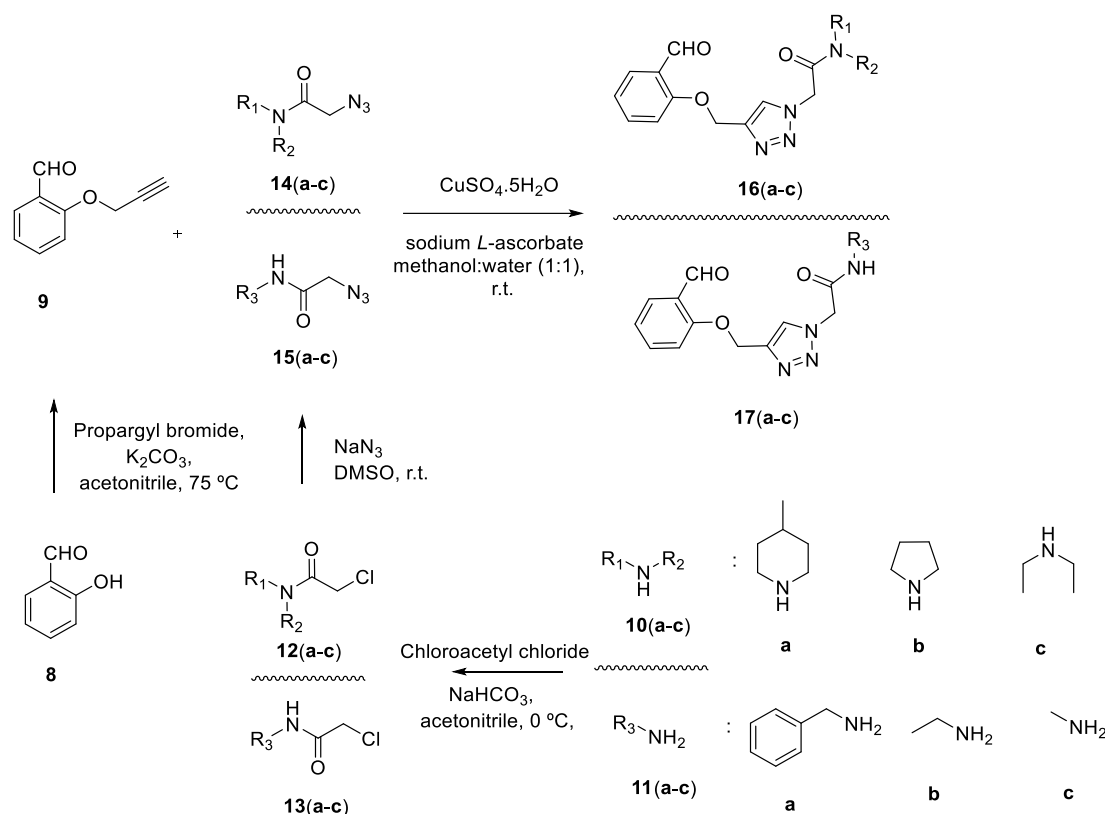
## 3. Results and Discussions

### 3.1. Chemistry

Compounds **16(a-c)** and **17(a-c)** containing an aromatic ring and various alkylamine groups, the target compounds, were synthesized from compound **8** (Scheme 1). Initially, **8** was reacted with firstly K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and later propargyl bromide in acetonitrile, and **9** (Hans *et al.* 2010) was obtained. Compound **9** was purified by crystallization from diethyl ether at room temperature. The organic azido compounds are known in the literature. **14(a-c)** (Aouad 2017; Deshmukh *et al.* 2019; Hou *et al.* 2012) and **15(a-c)** (Bunders *et al.* 2011; Dommerholt *et al.* 2014; Lee *et al.* 2015; Pokhodylo *et al.* 2020)

were synthesized starting from various secondary and primary amines **10(a-c)** and **11(a-c)**. The amines **10(a-c)** and **11(a-c)** were treated with firstly NaHCO<sub>3</sub>, later chloroacetyl chloride in acetonitrile to obtain compounds **12(a-c)** and **13(a-c)**. Then, the acetamide derivatives were reacted with NaN<sub>3</sub> in DMSO and the corresponding **14(a-c)** and **15(a-c)** were obtained. In the last step, copper (I)-catalyzed

click chemistry reactions (Himo *et al.* 2005) were used to synthesize **16(a-c)** and **17(a-c)**. For this, compounds **14(a-c)** or **15(a-c)** in methanol were reacted with the corresponding alkyne compound (**9**), later added the mixture of CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O and sodium L-ascorbate in water to the reaction medium. **16(a-c)** and **17(a-c)** compounds were obtained.



**Scheme 1.** Synthesis stages of **16(a-c)** and **17(a-c)**

### 3.2. Molecular docking studies

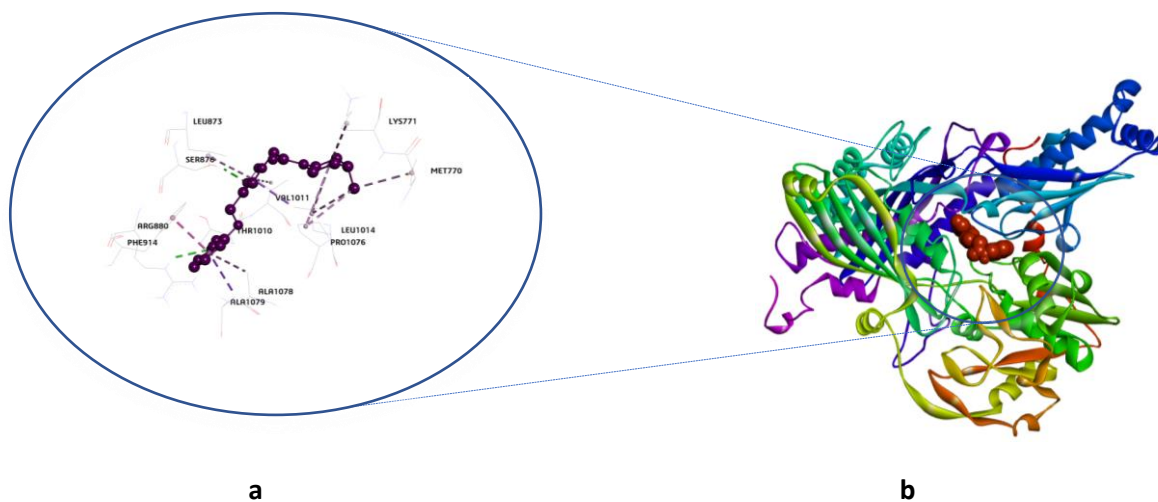
To investigate enzyme-compound interactions, the docking studies were applied to the three-dimensional crystal structure of the XO (PDB ID: 3NVY). 3NVY PDB file contains quercetin as a ligand. Therefore, the docking mode for 3NVY was arranged according to quercetin. All compounds were similarly docked. The predicted inhibition activities, best binding energies, ligand efficiencies, intermolecular energies, and VDW-H bond desolvation energy values belonging to these compounds are given in Table 1. In our previous studies (Tan 2020; Tan 2021), we found that the best

binding energy value of allopurinol in the interactions with the XO was 6.1 kcal/mol in the docking studies. According to this, compounds **16(a-c)** and **17(a-c)** showed better binding affinities than allopurinol. At the same time, the docking results of the target compounds were also compared with febuxostat. **16a** and **17a** among these compounds showed better binding affinities than febuxostat. Compounds **16a** and **17a** gave the lowest binding energy values (-9.84 kcal/mol and -9.36 kcal/mol). The three-dimensional interaction and the best binding pose of compound **16a** are shown in Figure 1. The two-dimensional interactions of all compounds and febuxostat are shown in Figures 2 and 3.

**Table 1:** The docking results of febuxostat, **16(a-c)**, and **17(a-c)**.

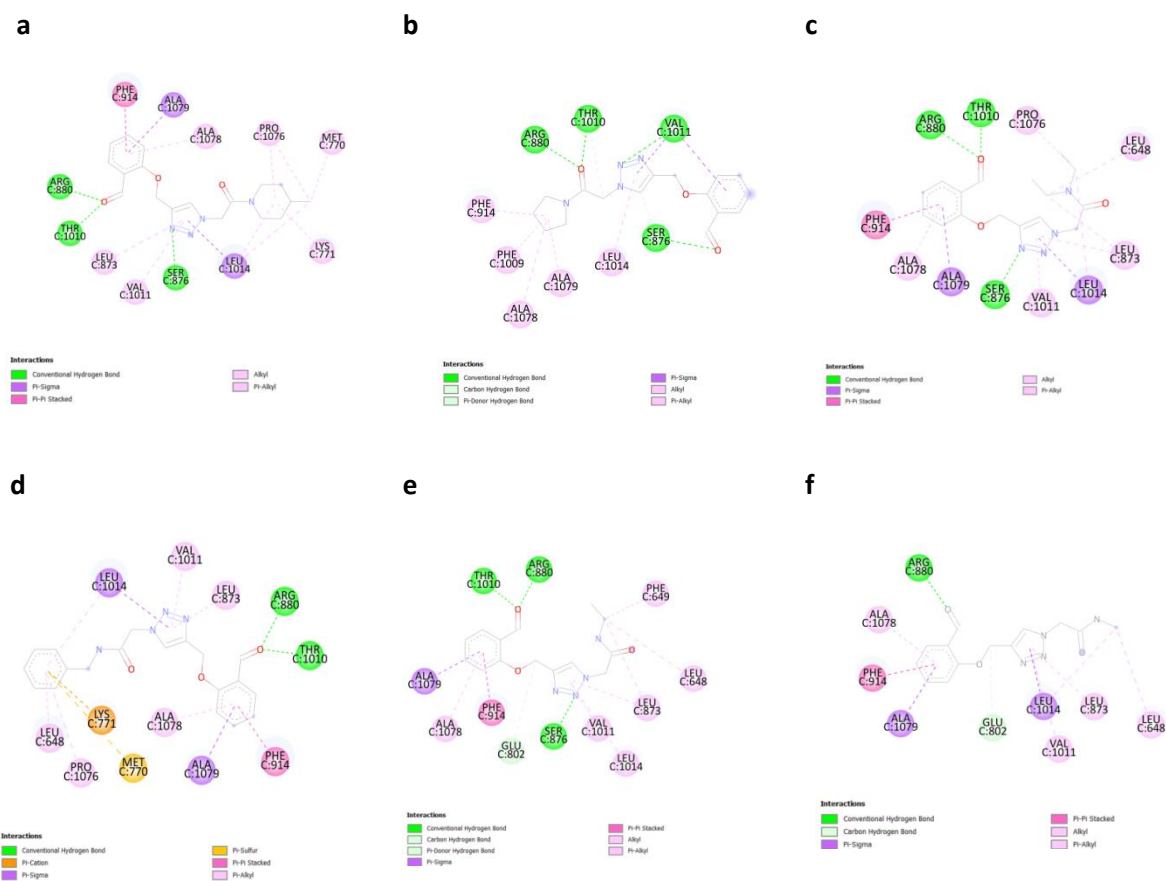
Compounds	B.E. (kcal/mol)	I.E. (kcal/mol)	L.E. (kcal/mol)	V.B.D.E. (kcal/mol)	I.A. ( $\mu$ M)
<b>16a</b>	<b>-9.84</b>	-11.63	-0.10	-11.52	<b>0.061</b>
<b>16b</b>	-8.60	-10.39	-0.28	-10.11	0.496
<b>16c</b>	-8.61	-11.00	-0.23	-10.76	0.487
<b>17a</b>	<b>-9.36</b>	-11.75	-0.15	-11.60	<b>0.136</b>
<b>17b</b>	-7.95	-10.04	-0.25	-9.78	1.49
<b>17c</b>	-7.60	-9.39	0.26	-9.13	2.68
<b>Febuxostat</b>	<b>-9.07</b>	-10.86	-1.07	-9.78	<b>0.225</b>

**B.E.:** Binding Energy, **I.E.:** Intermolecular Energy, **L.E.:**Ligand Efficiency, **V.B.D.E.:** VDW-H Bond Desolvation Energy, **I.A.:** Inhibition Activity

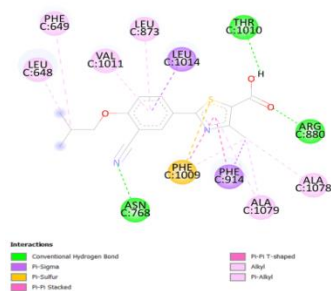


**Figure 1.** The three-dimensional interactions (a) and the best binding pose (b) of **16a** with the XO.





**Figure 2.** The two-dimensional interactions of compounds **16a** (a), **16b** (b), **16c** (c), **17a** (d), **17b** (e), and **17c** (f) with the XO



**Figure 3.** The two-dimensional interactions with the XO of febuxostat.

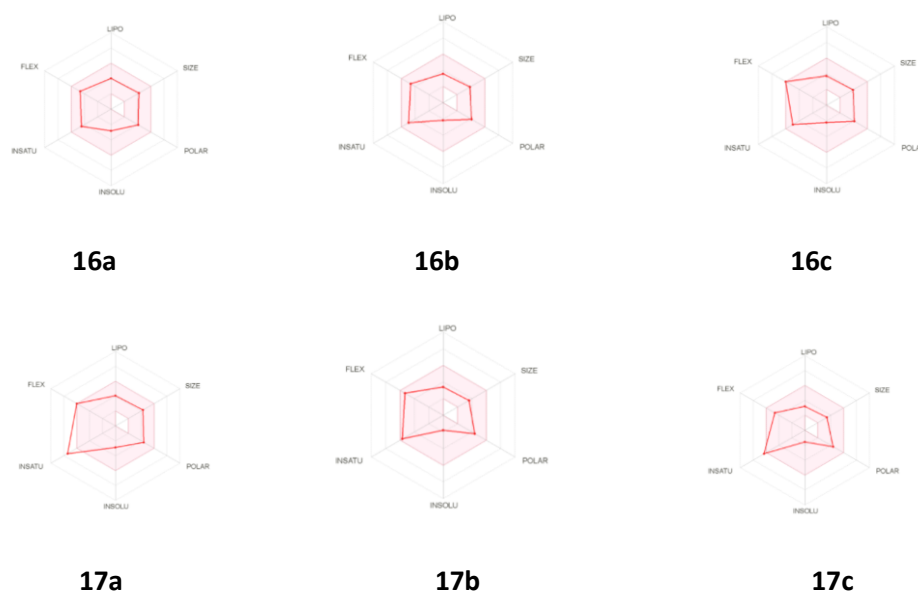
### 3.4. In silico ADMET studies

The predicted ADME properties of **16(a-c)** and **17(a-c)** were investigated *via* the SwissADME website (<http://www.swissadme.ch/>). According to the website, the target compounds except for **17a** and **17c** are suitable in terms of drug-likeness values and bioavailability (Figure 4 and Table 2). **17a** and **17c** among all compounds showed a bit slip in the saturation part (Figure 4). The compounds have high gastrointestinal absorption (GI) and no blood-brain barrier (BBB) permeant. All compounds except **16b** are not substrates of P-glycoprotein (P-gp). The bioavailability scores of the compounds were 0.55. Log S (ESOL) values of the compounds range from -

2.90 to -1.55. All compounds are soluble in the water, but compound **17a** is moderately soluble. Log Kp values of the compounds are -7.28, -7.67, -7.51, -7.31, -7.73, -7.90 cm/s. Finally, the predicted toxicity properties of the compounds were investigated *via* OSIRIS property Explorer (<https://www.organic-chemistry.org/prog/peo/>). According to the Osiris, the compounds are predicted to be safe in terms of mutagenicity and tumorigenicity. However, the compounds may be indicated medium risk in point of irritant effect, and also, they may indicate toxicity risk in terms of reproductive effect.

**Table 2.** Some *in silico* ADME properties of **16(a-c)**, and **17(a-c)**.

Some ADME properties	Compounds					
	16a	16b	16c	17a	17b	17c
Molecular weight (g/mol)	342.39	314.34	316.36	350.37	288.30	274.28
Rotatable bonds	7	7	9	9	8	7
H-bond donors	0	0	0	1	1	1
H-bond acceptors	5	5	5	5	5	5
Fraction Csp <sup>3</sup>	0.44	0.38	0.38	0.16	0.29	0.23
TPSA (Å <sup>2</sup> )	77.32	77.32	77.32	86.11	86.11	86.11
Log P <sub>o/w</sub> (XLOGP3)	1.56	0.77	1.01	1.59	0.46	0.1
Log Kp (cm/s)	-7.28	-7.67	-7.51	-7.31	-7.73	-7.90
Log S (ESOL)	-2.32	-2.17	-2.20	-2.90	-1.78	-1.55
Druglikeness (Lipinski)	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes



**Figure 4.** Bioavailability radar images of **16(a-c)** and **17(a-c)**

#### 4. Conclusions

The interactions with the XO enzyme of compounds **16(a-c)** and **17(a-c)** synthesized *via* the CuAAC method were investigated *via* molecular docking studies by comparing with allopurinol and febuxostat. The triazole compounds showed better binding affinities than allopurinol in the interactions with the XO. **16a** and **17a** in these compounds showed better binding affinities than febuxostat. In this case, the target compounds may show better activity than allopurinol against the XO in the enzyme-inhibition studies, while **16a** and **17a** may show better activities than febuxostat, as well. The *in silico* ADMET studies of the compounds were performed to determine physicochemical, medicinal chemistry, water-solubility, pharmacokinetics, drug-likeness, lipophilicity, and toxicity properties. The predicted results suggested acceptable ADME scores for the target compounds. Regarding toxicity, while all compounds appear to be safe in terms of mutagenicity, and tumorigenicity, they may be toxic in terms of irritant and reproductive effect. Consequently, **16(a-c)** and **17(a-c)** may be considered new inhibitor candidates against the XO enzyme.

#### 5. Acknowledgment

The author thanks to Mus Alparslan University (Grand no: BAP-21-TBMY-4901-01)

#### 6. References

- Aouad, M.R., 2017. Click Synthesis and antimicrobial screening of novel isatin-1, 2, 3-triazoles with piperidine, morpholine, or piperazine moieties. *Organic Preparations and Procedures International*, **49(3)**, 216-227.
- Biovia, D. S. (2021). Discovery Studio, version 21.1. 0. San Diego: *Dassault Systèmes*.
- Bunders, C., Cavanagh, J., and Melander, C., 2011. Flustramine inspired synthesis and biological evaluation of pyrroloindoline triazole amides as novel inhibitors of bacterial biofilms. *Organic & biomolecular chemistry*, **9(15)**, 5476-5481.
- Deshmukh, T.R., Khare, S.P., Krishna, V.S., Sriram, D., Sangshetti, J.N., Bhusnure, O., Shingate, B. B., 2019. Design and Synthesis of New Aryloxy-linked Dimeric 1, 2, 3-Triazoles via Click Chemistry Approach: Biological Evaluation and Molecular Docking Study. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **56(8)**, 2144-2162.
- Dommerholt, J., Van Rooijen, O., Borrmann, A., Guerra, C.F., Bickelhaupt, F.M., and Van Delft, F.L., 2014. Highly accelerated inverse electron-demand cycloaddition of electron-deficient azides with aliphatic cyclooctynes. *Nature Communications*, **5(1)**, 1-7.

- Frampton, J.E., 2015. Febuxostat: a review of its use in the treatment of hyperuricaemia in patients with gout. *Drugs*, **75(4)**, 427-438.
- Ganesh, V., Sudhir, V.S., Kundu, T., and Chandrasekaran, S., 2011. 10 years of click chemistry: synthesis and applications of ferrocene-derived triazoles. *Chemistry—An Asian Journal*, **6(10)**, 2670-2694.
- Garudachari, B., Isloor, A.M., Satyanarayana, M., Fun, H.K., and Hegde, G., 2014. Click chemistry approach: Regioselective one-pot synthesis of some new 8-trifluoromethylquinoline based 1, 2, 3-triazoles as potent antimicrobial agents. *European journal of medicinal chemistry*, **74**, 324-332.
- Hans, R.H., Guantai, E.M., Lategan, C., Smith, P.J., Wan, B., Franzblau, S. G., Chibale, K., 2010. Synthesis, antimalarial and antitubercular activity of acetylenic chalcones. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, **20(3)**, 942-944 (and therein).
- Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V.V., Noodleman, L., Sharpless, K.B., & Fokin, V.V., 2005. Copper (I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *Journal of the American chemical society*, **127(1)**, 210-216.
- Hou, D.R., Hung, M.S., Liao, C.C., and Lin, C.C., 2012. 1, 2, 3-Triazole derivatives as new cannabinoid-1 receptor antagonists. In: Google Patents.
- Lee, D., Kim, D., Lee, S., Kim, T., Kim, J., Kim, S., Song, K.S., 2015. Efficient syntheses of 1, 2, 3-Triazoloamide derivatives using solid-and solution-phase synthetic approaches. *Molecules*, **20(11)**, 19984-20013.
- Morris, G.M., Huey, R., Lindstrom, W., Sanner, M.F., Belew, R.K., Goodsell, D.S., and Olson, A.J., 2009. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. *Journal of computational chemistry*, **30(16)**, 2785-2791.
- Pillinger, M.H., and Mandell, B. F. (2020). Therapeutic approaches in the treatment of gout. In *Seminars in Arthritis and Rheumatism*, **50(3)**, 24-S30. WB Saunders.
- Pokhodylo, N., Savka, R., and Obushak, M., 2020. Synthesis of (1 H-1, 2, 3-Triazol-1-yl) acetic Acid Derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry*, **56(8)**, 1421-1431.
- Tan, A., 2020. Novel 1, 2, 3-triazole compounds: Synthesis, In vitro xanthine oxidase inhibitory activity, and molecular docking studies. *Journal of Molecular Structure*, **1211**, 128060.
- Tan, A. 2021. Ksantin Oksidaz İnhibitörü Yeni 1, 2, 3-triazol Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Moleküler Doking Çalışmaları. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **9(2)**, 644-654.
- Tan, A. 2022. Synthesis, spectroscopic characterization of novel phthalimides derivatives bearing a 1, 2, 3-triazole unit and examination as potential SARS-CoV-2 inhibitors via in silico studies. *Journal of Molecular Structure*, **1261**, 132915.
- Whiting, M., Muldoon, J., Lin, Y.C., Silverman, S.M., Lindstrom, W., Olson, A.J., Elder, J.H., 2006. Inhibitors of HIV-1 protease by using in situ click chemistry. *Angewandte Chemie*, **118(9)**, 1463-1467.

#### Internet Resources

1. <http://www.swissadme.ch/>, (01.04.2022)
2. <https://www.rcsb.org/>, (01.04.2022)
3. <https://www.organicchemistry.org/prog/peo/>, (01.04.2022)

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 031203 (517-527)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 031203 (517-527)

DOI: 10.35414/akufemubid.1114247

Araştırma Makalesi / Research Article

## Pirazol Temelli Yeni Bir Kopolimerin [poli(1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat-ko-stiren)] Termal Bozunma Kinetiği

Adnan KURT<sup>1\*</sup>, Murat KOCA<sup>2</sup><sup>1</sup>Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adıyaman.<sup>2</sup>Adıyaman Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Bölümü, Adıyaman.

\*Sorumlu yazar e-posta: akurt@adiyaman.edu.tr ORCID ID: 0000-0001-8516-6525

e-posta: mkoca@adiyaman.edu.tr ORCID ID: 0000-0001-9377-2461

Geliş Tarihi: 09.05.2022

Kabul Tarihi: 21.06.2022

### Öz

#### Anahtar kelimeler

Pirazol; Stiren;  
Kopolimer; Termal  
bozunma kinetiği;  
Aktivasyon enerjisi;  
Reaksiyon  
mekanizması

Mevcut çalışmada, pirazol süstitüe gruplu 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat (DPMA) ve stiren (St) birimlerini içeren yeni bir kopolimer [poli(DPMA-ko-St)] sentezlenmiş ve kopolimer sisteminin termal bozunma kinetiği termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile detaylıca araştırılmıştır. Isıtma hızındaki değişime bağlı olarak (5 °C/dak – 20 °C/dak) kopolimerin termal stabilitesinde 252,02 °C'den 274,89 °C'ye bir artış gözlemlenmiştir. Kopolimerin termal bozunma aktivasyon enerjileri, %9 - %21 dönüşüm aralığında, Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemleri ile sırasıyla 149,37 kJ/mol ve 140,99 kJ/mol olarak sonuçlanmıştır. Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan ve Van Krevelen gibi farklı kinetik metotlar ışığında kopolimerin termal bozunma mekanizması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kopolimerin termal bozunma mekanizmasının özellikle Coats-Redfern metoduna göre 20 °C/dak optimum ısıtma hızında tek boyutlu difüzyon tipi bir yavaşlama mekanizması yani D<sub>1</sub> mekanizması üzerinden ilerlediğini göstermiştir.

## Thermal Degradation Kinetics of a Novel Pyrazole Based Copolymer [poly(1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate-co-styrene)]

### Abstract

#### Keywords

Pyrazole; Styrene;  
Copolymer; Thermal  
decomposition  
kinetics; Activation  
energy; Reaction  
mechanism

In the present study, a new copolymer containing pyrazole substituted 1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate (DPMA) and styrene (St) units, [poly(DPMA-co-St)], was synthesized. Thermal degradation kinetics of the copolymer system was investigated in detail with the thermogravimetric analysis (TGA) technique. An increase in the thermal stability of the copolymer from 252.02 °C to 274.89 °C was observed depending on the change in heating rate (5 °C/min – 20 °C/min). The thermal degradation activation energies of the copolymer were 149.37 kJ/mol and 140.99 kJ/mol, respectively, with the Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa methods in the conversion range of 9% - 21%. The thermal degradation mechanism of the copolymer was investigated in the light of different kinetic methods such as Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van-Krevelen and Horowitz-Metzger. The results showed that the thermal decomposition mechanism of the copolymer proceeds through a one-dimensional diffusion-type deceleration mechanism, namely the D<sub>1</sub> mechanism, at the optimum heating rate of 20 °C/min, especially according to the Coats-Redfern method.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Heteroaromatik moleküller sınıfının önemli bir üyesi olan pirazoller, beşli halka sistemlerinde iki adet azot atomu barındırmaktadır. Bu beş üyeli laktam halkası, yapısında bir ketonik grup ve iki azot atomu içerdiğinde yapı pirazon olarak tanımlanırken; pirazon halkasındaki tautomerleşme sonucunda

ise yapı pirazolol şeklinde adlandırılmaktadır (Marzouk *et al.* 2014, Kumar *et al.* 2012). Pirazol ya da pirazon bileşiklerinde yapılan çalışmalar özellikle bu bileşiklerin geniş farmakolojik özellikleri nedeniyle son zamanlarda önem kazanmıştır (Karrouchi *et al.* 2018). Pirazol türevleri üzerinde yapılan araştırmaların çoğunluğu bu bileşiklerin

küçük moleküller halinde sentezini ve uygulanmasını içermektedir. Ancak pirazol kimyası polimerler için de oldukça önem arz etmektedir. Makromoleküler yapılı pirazol türevli polimerlerin davranış ve özellikleri bu küçük moleküllerden farklılık gösterir. Zira, pirazoller beşli halka yapılarında iki adet azot atomunun yanı sıra iki adet  $\pi$  bağı da barındırmaktadır. Bu durum pirazol türevli polimerlerin iyi tanımlanmış fonksiyonel polimerler sınıfında yer edinmesine olanak sağlamaktadır. Polimer ana zincirinde böyle bir hetero halkanın varlığı ve ayrıca  $\pi$ -bağlarının kısmi delokalizasyonu, polimer zincirleri arasında yan grup etkileşimlerine neden olabilmektedir. Bu durumda polimer zincirlerinin hareketi önemli ölçüde kısıtlanabilmekte ve dolayısıyla polimerlerin termal bozunması gecikebilmektedir. Bu tür yapısal davranışlar termal olarak kararlı pirazol polimerlerin hazırlanmasına izin vermektedir (Moore and Methta 1995).

Kopolimerizasyon yöntemi neredeyse sınırsız sayıda polimerin sentezine izin verebilmekte ve bu nedenle, polimerik malzemelerin farklı uygulama alanlarının elde edilmesi amacıyla daha iyi bir özellik dengesinin kurulmasında sıklıkla kullanılmaktadır (Scott and Penlidis 2017). Kopolimerizasyon terimi, iki veya daha fazla monomer türünün aynı anda polimerizasyonunu içerir; bununla birlikte, terpolimerizasyon ve multi bileşenli polimerizasyon terimleri genellikle sırasıyla üç tip monomerin ve üç veya daha fazla monomer tipinin polimerizasyonunu belirtmek için kullanılır (Hamielec *et al.* 1989). Zincir büyüme kopolimerizasyonları, serbest radikalik, iyonik, Ziegler-Natta ve kontrollü polimerizasyon teknikleri dahil olmak üzere çeşitli aktif merkezler kullanılarak yapılabilir (Hamielec *et al.* 1989, Kurt 2009a, Kurt 2009b, Matyjaszewski and Xia 2001). Dört temel kopolimer yapısı mevcuttur: rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimer. Monomer birimlerinin zincir üzerindeki dizilişleri bu kopolimer türlerinin oluşumunu sağlar ve uygulanan polimerizasyon yöntemi ve mekanizması belirleyicidir. Kopolimerizasyonda yer alan bir monomerin reaktivitesi homopolimerizasyonundaki davranışından farklıdır. Bunu belirlemek amacıyla kopolimerizasyon kinetiği çalışılmakta ve böylelikle, kopolimer zincirlerinin ayrıntılı mikro yapısı ve

monomerlerin reaktivite oranları kabul edilebilir bir doğrulukla tahmin edilebilmektedir (Hamielec *et al.* 1989, Saçak 2012).

Stiren temelli vinil, akrilat, metakrilat, akrilamit, heterosiklik vb. farklı fonksiyonlular ve morfolojiliye sahip çok sayıda kopolimer literatürde rapor edilmiştir. İlave olarak pirazol türevli polimerler de yukarıda özetlendiği gibi farklı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Özellikle pirazol türevli monomer ve stiren kopolimerlerinin sentezlendiği ve muhtelif özelliklerinin araştırıldığı çalışmalara literatür bilgimiz dahilinde ulaşamamıştır. Ancak pirazol yan grup içeren stirenik homopolimerlerinin rapor edildiği bazı çalışmalar görülebilmektedir. Örneğin, Ameduri vd. (1994) ve arkadaşları pirazol ve bpirazol pendant gruplarını içeren stirenik monomerlerin sentez ve karakterizasyonlarını rapor etmişlerdir. Bu monomerlerin homo ve farklı monomerlerle olan bir seri kopolimerlerini hazırlamış, monomer reaktivite oranlarını belirlemiş ve termal özelliklerini araştırmışlardır. Mukundam vd. (2015) tarafından rapor edilen bir çalışmada stiril sübstitüe pirazol monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile tetraaril pirazol polimerlerini elde etmek için yeni bir yaklaşım bildirmişlerdir. Elde ettikleri tetraaril pirazol polimerlerinin 300 °C'ye kadar sıcaklıklarda stabil olduklarını, kullandıkları organik çözücülerde tamamen çözündüğünü ve ayrıca bu polimerlerin fotofiziksel özelliklerini rapor etmişlerdir. Bunun yanı sıra, özellikle RAFT polimerizasyonunda ajan olarak pirazol türevlerinin kullanıldığı ve çok sayıda farklı ticari polimerin sentezlendiği çalışmalar da mevcuttur. Örnek olarak Gardiner vd. (2016) rapor ettikleri bir çalışmada pirazol türevli 3,5-dimetil-1H-pirazol-1-karbotioatların yaygın uygulanabilirliği olan son derece çok yönlü ditiyokarbamat RAFT ajanları olduğunu göstermiş ve stiren gibi monomerlerin polimerizasyonunda iyi kontrol sağlanarak çok düşük polidispersiteli ( $HI < 1.1$ ) polimerler elde etmişlerdir.

Birçok uygulama için, termal kararlılıklarına bağlı olarak polimerlerin termal davranışlarının araştırılması gereklidir. Bu amaçla termogravimetrik analiz (TGA), basitliği, doğruluğu ve basit bir termogramdan elde edilen bilgiler açısından yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Kurt 2009b,

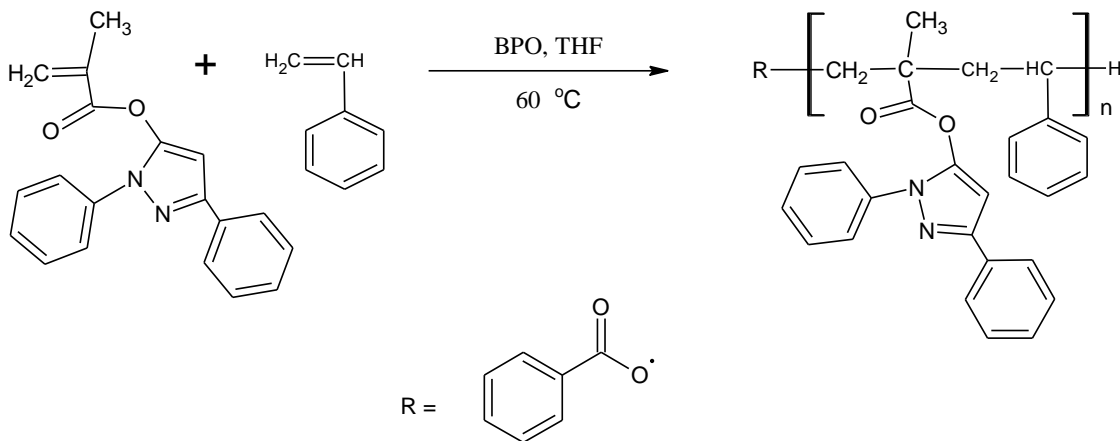
Turmanova *et al.* 2008). TGA analizinde kontrollü bir ısıtma programı uygulanarak polimerik malzemelerin sıcaklığa ve zamana bağlı ağırlık değişim miktarı, termal veya oksidatif stabiliteleri, polimer bileşim özellikleri (dolgu-katkı maddeleri, çözücü, polimer karışımı) vb. hakkında bilgi edinmek amacıyla sıklıkla başvurulmaktadır (Ng *et al.* 2018). Ayrıca, TGA yöntemi, polimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjilerini belirlemek için de kullanılır. Termal bozunma sonuçları, örneğin yığın veya toz formda olmasına, taşıyıcı gaz, akış hızı gibi farklı parametrelere bağlı olarak değişim gösterir ve bu parametreler TGA analizini doğrudan etkiler. Literatürde mevcut farklı kinetik analiz metotları kullanılarak kinetik çalışmalar yapılabilmektedir (Kurt 2009b, Turmanova *et al.* 2008).

Yukarıda da açıklandığı gibi pirazol türevli metakrilat monomerlerinin stiren gibi ticari öneme sahip bir monomerle mevcut kopolimerinin sentezine ve bu kopolimer sisteminin termal bozunma kinetiğinin araştırılmasına yönelik herhangi bir çalışma literatür araştırmamız dahilinde görülmektedir. Literatürdeki bu eksikliğin giderilmesine katkı sunulması amacıyla mevcut çalışmada, ilk olarak 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat monomerinin stiren ile serbest radikalik kopolimerizasyonu hedeflenmiştir. Sentezlenen poli(DPMA-ko-St) kopolimerin spektral karakterizasyonu başarılı ve nihayetinde termogravimetrik analiz metoduyla kopolimer sisteminin termal karakteristiği

belirlenmiştir. Literatürde mevcut Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van-Krevelen ve Horowitz-Metzger gibi farklı kinetik metotlar ışığında kopolimerin termal bozunma kinetiği detaylıca araştırılmış; termal bozunma aktivasyon enerjisi ve termal bozunma mekanizması gibi kinetik parametreler rapor edilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Etil benzoilasetat, fenilhidrazin, metakriloil klorür, trietilamin (TEA), Stiren (St), benzoil peroksit (BPO), aseton, asetik asit, kloroform, etil alkol ve tetrahidrofuran (THF) Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Benzoil peroksit etanol içinde kristallendirildi. 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat (DPMA) monomerinin sentez ve karakterizasyonu önceki çalışmamızda rapor edilmiştir (Kurt and Koca 2022). DPMA monomerinin stiren ile olan kopolimeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak ilk defa sentezlendi. Bu amaçla: DPMA (0.3500 g), St (0.1198 g), BPO (0.0047 g, toplam monomer miktarının ağırlıkça %1'i oranında) ve THF (1.41 mL) sırasıyla bir polimerizasyon tüpüne ilave edildi ve 10 dakika boyunca argon gazından geçirildi. Daha sonra polimerizasyon tüpü kauçuk bir kapak ile kapatıldı ve önceden 60 °C'ye ısıtılmış bir yağ banyosuna daldırıldı. 24 saatlik polimerizasyon süresinden sonra, kopolimer (Şema 1) etil alkol içinde çöktürüldü, süzüldü ve vakumlu etüvde kurutuldu.



**Şema 1.** Poli(1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat-ko-stiren) [poli(DPMA-ko-St)] kopolimerinin sentezi

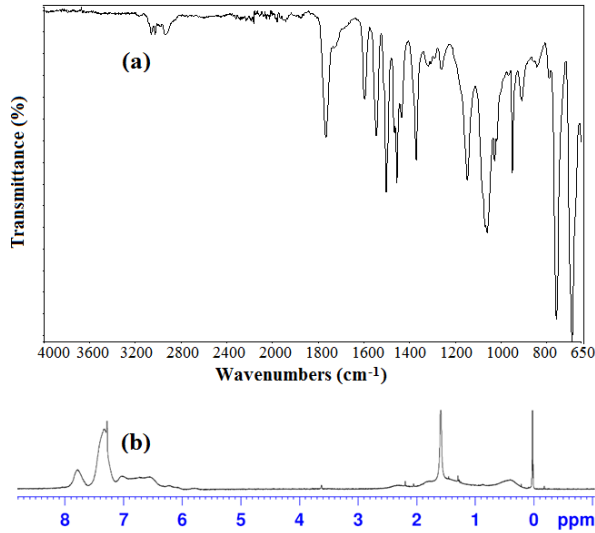
Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak polimerin infrared karakterizasyonu gerçekleştirildi. Nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) karakterizasyonu için Bruker 300 Mhz

Ultrashield TM instrument model NMR cihazı kullanıldı. NMR spektrumu oda sıcaklığında, döteryumlu kloroform (CDCl<sub>3</sub>) çözücü ve trimetilsilan (TMS) standart varlığında kaydedildi.

Öte yandan, kopolimerin termogravimetrik analizinde SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA sistemi kullanıldı. Bu amaçla, belirli miktarlarda polimer örnekleri 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında azot gazı atmosferinde oda sıcaklığından 500 °C'ye kontrollü bir ısıtma programı uygulanarak TGA analizleri yapıldı.

### 3. Bulgular

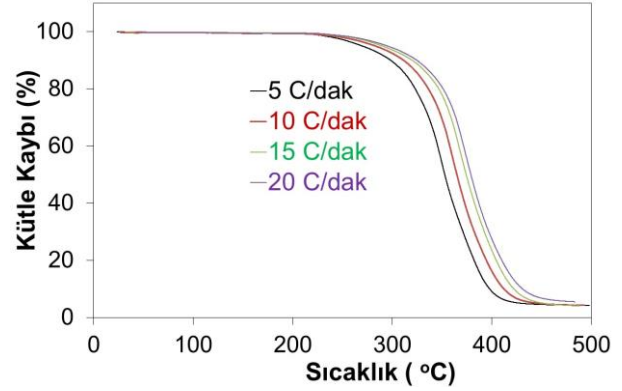
Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin FTIR spektrumunda (Şekil 1a) en karakteristik soğurum bantları 3172-3002  $\text{cm}^{-1}$  ve 2986-2802  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralıklarında sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1765  $\text{cm}^{-1}$  bandı metakrilat ester karbonili gerilme titreşimine, 1596  $\text{cm}^{-1}$  bandı aromatik C=C gerilme titreşimine, 1062  $\text{cm}^{-1}$  bandı –COC- gerilme titreşimine atfedilmiştir. Bu soğurumlara ek olarak, özellikle, stiren (St) birimlerindeki fenil halkası için karakteristik olan overton bandlarının (1942  $\text{cm}^{-1}$ , 1869  $\text{cm}^{-1}$ , 1802  $\text{cm}^{-1}$ , 1720  $\text{cm}^{-1}$ ) görünür olması kopolimer bileşiminde St ve DPMA birimlerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 1. Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin FTIR (a) ve  $^1\text{H}$ -NMR (b) spektrumları

Kopolimerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu Şekil 1b'de gösterilmiştir. Bu spektrumda, 7.78 – 6.93 ppm kimyasal kayma bölgesinde gözlemlenen çoklu sinyal grubu DPMA ve St birimlerindeki aromatik =CH- protonlarına, 6.76 ppm yayvan piki pirazol halkasındaki protona atfedilmiştir. Öte yandan kopolimer ana zincirinde yer alan ve DPMA ve St

birimlerindeki metil, metilen ve metin protonları 2.19 – 0.6 ppm kimyasal kayma bölgesinde sinyal vermiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundaki integrasyon verileri kullanılarak kopolimerin monomer bileşimi belirlenmiştir. Buna göre kopolimerde DPMA birimlerinin oranı yaklaşık %46, St birimlerinin oranı ise %54 olarak bulunmuştur.



Şekil 2. Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Pirazol türevli yeni bir kopolimer sisteminin [poli(DPMA-ko-St)] termal bozunma kinetiği termogravimetrik analiz (TGA) metodu kullanılarak araştırıldı. Bu amaçla kopolimere dinamik azot gazı atmosferinde farklı ısıtma hızlarında kontrollü bir ısıtma programı uygulandı. Elde edilen TGA eğrileri Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu ısıtma şartlarındaki TGA termogramlarından kopolimerin termal bozunmasının genel olarak iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma bölgesinin 263 °C – 380 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %68'lik kütle kaybının görüldüğü bozunma; ikinci olarak %96 kütle kaybına karşılık gelen ve 380 °C – 445 °C sıcaklık aralığındaki bozunmadır (10 °C/dak referans alınmıştır). Bu bozunma aralığı, literatürde pirazol türevli polimerler için kaydedilen değerlerle uyumludur. Örneğin, daha önce yayınladığımız bir çalışmamızda pirazol türevli bir polimer olan poly(1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate) homopolimerinin termal bozunmasının yaklaşık 215 °C – 445 °C sıcaklık aralığında üç aşamalı bir bozunma prosesi takip ettiğini bildirmiştik (Kurt ve Koca 2022). Wang ve Cheng (2017), click polimerizasyon yöntemiyle sentezledikleri 3,5-disübstitüe polipirazollerin %10 kütle kaybının gerçekleştiği bozunma sıcaklıklarının ~290 °C dolaylarında olduğunu rapor etmiştir. Çizelge 1,



poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarında kaydedilen başlangıç ve final bozunma sıcaklıkları, %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklıkları, 300 °C, 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarındaki kütle kayıpları, 500 °C'deki kalıntı miktarı gibi farklı TGA verilerini göstermektedir. 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında kopolimerin başlangıç bozunma sıcaklıkları (%3 kütle kaybı referans alınmıştır) sırasıyla 252.02 °C, 263.21 °C, 271.27 °C ve 274.89 °C olarak kaydedilmiştir. Görüldüğü gibi ısıtma hızındaki artışa bağlı olarak eğrilerin pik sıcaklıkları pozitif yönde bir değişim göstermiştir. Bu değişiklik birçok polimer için

gözlemlenmiş ve buna benzer sonuçlar literatürde bildirilmiştir (Kurt ve Koca 2016, Kurt 2017, Meng *et al.* 2007, Kurt vd. 2018). Örneğin, Kurt vd. (2018) izokumarin türevli bir polimerin bozunma sıcaklıklarının pozitif yönde değiştiğini ve ısıtma hızı 5 °C/dak'dan 20 °C/dak'ya yükseltildiğinde termal bozunmanın 256,6 °C'den 286,1 °C'ye arttığını bildirmiştir. Meng *et al.* (2007), 2,6-benzobisoksazol birimleri içeren bir poliimid polimerin termal bozunma kinetiğini araştırmış ve ısıtma hızlarının artmasıyla birlikte başlangıç bozunma sıcaklıklarının arttığını bildirmişlerdir.

**Çizelge 1.** Kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları

Isıtma Hızı(°C)	T <sub>başlangıç</sub> (°C)	T <sub>bitiş</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	300 °C'de %Kütle Kaybı	350 °C'de %Kütle Kaybı	400 °C'de %Kütle Kaybı	% Artık (500°C)
5	252,02	433,07	352,64	10,49	46,29	90,93	4,10
10	263,21	444,03	364,78	7,64	30,74	83,88	4,18
15	271,27	454,44	374,22	6,44	22,16	76,62	3,98
20	274,89	462,23	378,76	5,68	19,51	72,72	5,47

Polimerik malzemelerin termal bozunması için tipik bir kinetik proses aşağıdaki denklemle verilebilir (Nunez *et al.* 2000):

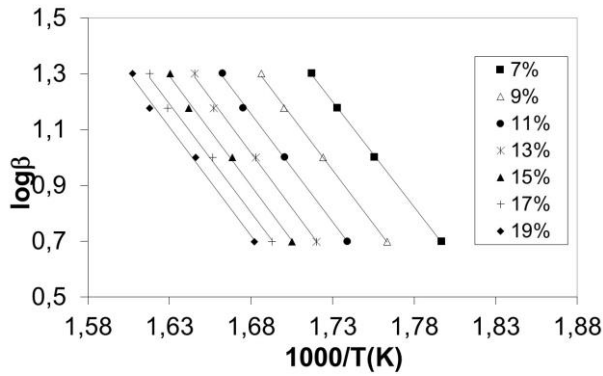
$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

burada f(α) kinetik modelin diferansiyel fonksiyonu, A: üstel faktör, E: aktivasyon enerjisi, R: ideal gaz sabiti (8.314 J/molK), T: mutlak sıcaklık α: dönüşüm oranı ve t: zamandır. Bir kinetik modelin integral fonksiyonu g(α) ise şu şekilde ifade edilebilir:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (2)$$

burada β: ısıtma hızı, T<sub>p</sub>: pik sıcaklığıdır (K). Polimerlerin ısıl bozunması çoğunlukla ya sigmoidal tip mekanizma veya yavaşlama tipi bir mekanizma ile gerçekleşir (Nunez *et al.* 2000). Her bir g(α) integral fonksiyonuna karşılık gelen ve bu sigmoidal/yavaşlama mekanizmaların farklı versiyonları için uygun mekanizmalar ayrı ayrı

denklemler şeklinde literatürde önerilmiştir (Kurt vd. 2018, Nunez *et al.* 2000). Bu g(α) fonksiyonları, termogravimetrik yöntemi ile polimerin ısıl bozunma mekanizmasının belirlenmesine olanak sağlar. İlave olarak derivatif termogravimetri (DTG) yöntemi ile de polimerlerin termal bozunma mekanizmaları ve bozunma sırasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşim tiplerinin belirlenmesine katkı sunmaktadır. Bu nedenle, termal bozunma kinetik parametreleri TG/DTG verilerine dayalı olarak kolaylıkla belirlenebilir. Eşitlik (2)'nin farklı çözümlerinden dolayı incelenecek kinetik parametreler büyük ölçüde hesaplama yöntemlerine bağlılık gösterir. Farklı ısıtma hızlarında kaydedilen TGA eğrilerinden elde edilen verilere dayanarak termal bozunma aktivasyon enerjilerinin belirlendiği birçok yöntem literatürde mevcuttur. Mevcut çalışmada, poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin termal bozunma kinetik parametrelerini ve bozunma mekanizmasını belirlemek için Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan ve Van Krevelen yöntemleri kullanılmıştır.



**Şekil 3.** Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin farklı dönüşümlerdeki Flynn Wall Ozawa doğruları

Yukarıda bahsedilen kinetik yöntemlerden Flynn-Wall-Ozawa (Flynn and Wall 1966, Ozawa 1986) ve Kissinger (1957) metotları reaksiyon mekanizmasına ve reaksiyon derecesine bağlı değildir. Bu nedenle polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılır (Kurt vd. 2018, Nunez *et al.* 2000). Flynn-Wall-Ozawa denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$\log \beta = \log \left[ \frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E}{RT} \quad (3)$$

Bu denkleme göre aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla  $\log \beta$  değerlerine karşılık  $(1000/T)$  değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden  $E$  değeri hesaplanır. Bunun için farklı ısıtma hızlarında %7, %9, %11, %13, %15, %17 ve %19 dönüşümlerine karşılık gelen bozunma sıcaklıkları ölçülmüş ve bu değerler Şekil 3'de gösterildiği gibi her bir dönüşüm için grafiği çizilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, tüm dönüşümler için elde edilen doğrular neredeyse paraleldir. Ayrıca her doğrunun lineer regresyon değeri de oldukça yüksek düzeydedir (Ortalama  $R=0.997$ ). Bu, hesaplamaların güvenilirliğini arttırıcı bir unsurdur. Her bir dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerjisi değeri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 2'de özetlenmiştir. Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin ortalama termal bozunma aktivasyon enerjisi değeri 140.99 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Buna en yakın aktivasyon enerjisi değerine 140.60 kJ/mol değeri ile %9'lük dönüşüm değerinde ulaşılmıştır.

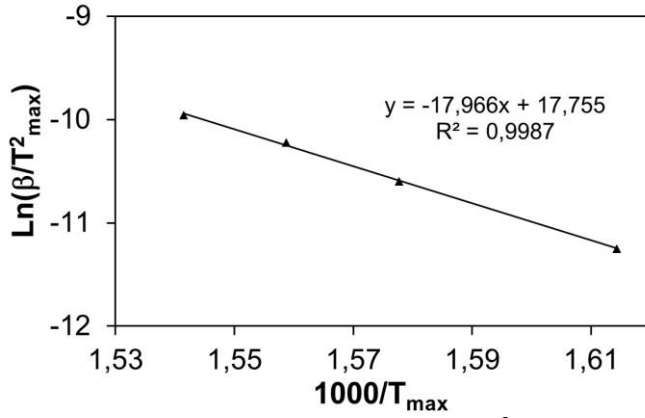
**Çizelge 2.** Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre farklı dönüşümlerde hesaplanan aktivasyon enerjileri

% Bozunma	E (kJ/mol)	R
7	136,98	0,9995
9	140,04	0,9992
11	140,60	0,9981
13	143,22	0,9969
15	142,84	0,9963
17	141,76	0,9946
19	141,49	0,9942
Ortalama	140,99	

Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin termal bozunma aktivasyon enerjisi aynı zamanda Kissinger metodu kullanılarak da belirlendi. Bu yöntem, Flynn-Wall-Ozawa yöntemi gibi, reaksiyon mekanizmasına ve derecesine bağlı değildir. Bu yöntem aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_{\max}^2} \right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E} + \ln \left[ n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \right] \right\} - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (4)$$

burada  $n$  reaksiyon derecesi,  $T_{\max}$  maksimum reaksiyon hızındaki sıcaklık,  $\alpha_{\max}$  ise  $T_{\max}$ 'daki maksimum dönüşüm yüzdesidir. Bu yöntemle göre  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  ve  $1000/T_{\max}$  değerlerinin grafiği çizilir (Şekil 4). Elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi belirlenir. Kissinger yöntemine göre aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için gereken  $T_{\max}$  değerleri DTG analizi ile 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında sırasıyla 346.29, 360.69, 368.38, 375.57 °C olarak ölçülmüştür. Buna göre aktivasyon enerjisi değeri yüksek bir lineer regresyon ( $R=0.9987$ ) değeri ile 149.37 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre hesaplanan enerji değerlerinin birbirine oldukça yakın değerler olduğunu ve aynı zamanda kullanılan yöntemler arasında çok iyi bir uyumun varlığını ve sonuçların güvenilirliğinin yüksek düzeyde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Kissinger metoduna göre çizilen  $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1000/T_{\max}$  doğrusu

Polimerin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde literatürde verilen  $g(\alpha)$  fonksiyonlarının farklı yaklaşımlarla analiz edildiği and Redfern 1964). Bu yöntemde aşağıdaki denklem kullanılır:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

$\ln[g(\alpha)/T^2]$ 'ye karşı  $1000/T$  grafiklerinden, farklı  $g(\alpha)$  fonksiyonlarına karşılık gelen aktivasyon enerjisi her bir ısıtma hızı için ayrı ayrı elde edilir.

bazı kinetik yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden biri Coats-Redfern yöntemidir (Coats

Termodegradasyon mekanizmasını belirlemek için başka bir yöntem Tang yöntemidir (Tang *et al.* 2003) ve aşağıdaki formül ile tanımlanır:

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^{1.89466100}} \right] = \left[ \ln \frac{AE}{\beta R} + 3.63504095 - 1.89466100 \ln E \right] - 1.00145033 \frac{E}{RT} \quad (6)$$

burada  $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$  ve  $1000/T$  değerlerinin her  $g(\alpha)$  fonksiyonu için ayrı grafiği çizilir. Elde edilen doğruların eğiminden aktivasyon enerjisi belirlenir.

Madhusudanan yöntemi (Madhusudanan *et al.* 1993) başka bir yöntemdir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}} \right] = \left[ \ln \frac{AE}{\beta R} + 3.772050 - 1.921503 \ln E \right] - 1.000955716 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Her  $g(\alpha)$  mekanizması için  $E$  değerleri,  $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}]$  ve  $1000/T$  grafiklerinin eğiminden hesaplanabilir.

Son bir yöntem olarak, Van Krevelen yöntemi (Van Krevelen *et al.* 1951) aşağıdaki denklemle önerilmektedir:

$$\log g(\alpha) = \log B + \left( \frac{E}{RT} + 1 \right) \log T \quad (8)$$

burada  $T_r$  referans sıcaklığı olarak tanımlanır ve maksimum reaksiyon hızının sıcaklığı ( $T_{\max}$ ) kabul edilir. Enerji her  $g(\alpha)$  mekanizması için  $\log g(\alpha)$  ile  $\log T$  grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Genel olarak, bir polimerin termal bozunma mekanizmasını belirlemek için farklı  $g(\alpha)$  mekanizmaları ve ısıtma hızları için hesaplanan her bir aktivasyon enerjisi değeri Flynn-Wall-Ozawa ve

Kissinger yöntemleri ile karşılaştırılır. Zira, bu iki yöntem reaksiyon mekanizması ve derecesinden bağımsızdır (Kurt ve Koca 2022, Kurt vd. 2018, Nunez *et al.* 2000). Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemlerine en yakın aktivasyon enerjileri belirlenir. Karşılık gelen  $g(\alpha)$  mekanizması, polimerin termal bozunma mekanizması olarak kabul edilir. Isıtma hızı ise optimum ısıtma hızına karşılık gelir. Bu amaçla, yukarıdaki kinetik yöntemler kullanılarak farklı ısıtma hızları için her  $g(\alpha)$  fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 3-

6'da verilmiştir. Bu işlem için dönüşüm yüzdeleri %7 ile %19 arasında alınmıştır. Bu Çizelgeler detaylı olarak incelendiğinde polimerin termal bozunmasının tüm yöntemler için ortak bir bozunma mekanizması olan  $D_n$  mekanizması üzerinden ilerlediği tespit edilmiştir. Çünkü  $D_n$  mekanizmaları (yavaşlama tip boyutsal difüzyonlar) için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemlerine en yakın olanlardır. Ayrıca  $D_n$  mekanizmaları için belirlenen lineer regresyon değerleri yüksek değerlerdedir.

**Çizelge 3.** Coats-Redfern Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	28,94	0,9915	30,64	0,9930	28,65	0,9934	30,27	0,9945
A <sub>3</sub>	16,10	0,9883	17,17	0,9905	15,79	0,9907	16,84	0,9925
A <sub>4</sub>	9,69	0,9825	10,43	0,9861	9,36	0,9859	10,13	0,9889
R <sub>1</sub>	62,64	0,9951	66,02	0,9961	62,41	0,9964	65,52	0,9971
R <sub>2</sub>	65,01	0,9943	68,51	0,9954	64,79	0,9957	68,01	0,9964
R <sub>3</sub>	65,81	0,9941	69,35	0,9951	65,60	0,9955	68,85	0,9962
D <sub>1</sub>	134,84	0,9957	141,81	0,9965	134,75	0,9968	141,05	0,9974
D <sub>2</sub>	137,96	0,9953	145,10	0,9961	137,89	0,9964	144,33	0,9970
D <sub>3</sub>	141,19	0,9948	148,49	0,9957	141,13	0,9960	147,71	0,9966
D <sub>4</sub>	139,04	0,9951	146,23	0,9960	138,97	0,9963	145,45	0,9969
F <sub>1</sub>	67,44	0,9935	71,06	0,9946	67,23	0,9950	70,55	0,9958
F <sub>2</sub>	0,26	0,0148	0,55	0,0588	-0,07	0,0011	0,30	0,0196
F <sub>3</sub>	10,09	0,8407	10,88	0,8551	9,80	0,8441	10,60	0,8588

Çizelge 3, Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan sonuçları göstermektedir. Diğer yöntemler ve  $D_n$  mekanizmaları ile karşılaştırıldığında, özellikle  $D_1$  mekanizması için, 20 °C/dak ısıtma hızındaki aktivasyon enerjisi değeri 141.05 kJ/mol olduğu görülmektedir. Bu değer Flynn-Wall-Ozawa ( $E = 140.99$  kJ/mol) ve Kissinger ( $E = 149.37$  kJ/mol) yöntemlerinden elde edilen değerlere çok yakındır ve sonuçlar oldukça

uyumludur. Coats-Redfern yöntemine göre kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki  $D_1$  mekanizma doğruları Şekil 5'de ayrıca gösterilmiştir. Bu yöntem ile hesaplanan sonuçlara göre poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin termal bozunma mekanizmasının çok yüksek ihtimaliyetle  $D_1$  mekanizması yani tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması üzerinden ilerlediği söylenebilir.

**Çizelge 4.** Tang Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	29,40	0,9918	31,11	0,9932	29,13	0,9936	30,75	0,9947
A <sub>3</sub>	16,58	0,9889	17,66	0,9910	16,29	0,9913	17,35	0,9929
A <sub>4</sub>	10,17	0,9840	10,93	0,9873	9,87	0,9872	10,64	0,9898
R <sub>1</sub>	63,05	0,9952	66,43	0,9961	62,84	0,9964	65,95	0,9971
R <sub>2</sub>	65,42	0,9944	68,92	0,9954	65,22	0,9958	68,44	0,9965
R <sub>3</sub>	66,22	0,9942	69,77	0,9952	66,02	0,9955	69,28	0,9963
D <sub>1</sub>	135,14	0,9957	142,12	0,9966	135,08	0,9968	141,37	0,9974
D <sub>2</sub>	138,27	0,9953	145,40	0,9961	138,21	0,9964	144,64	0,9971
D <sub>3</sub>	141,49	0,9948	148,79	0,9957	141,44	0,9960	148,02	0,9967
D <sub>4</sub>	139,34	0,9951	146,53	0,9960	139,29	0,9963	145,77	0,9969
F <sub>1</sub>	67,84	0,9936	71,47	0,9947	67,65	0,9950	70,98	0,9958
F <sub>2</sub>	0,77	0,1126	1,06	0,1897	0,45	0,0465	0,82	0,1328
F <sub>3</sub>	10,58	0,8531	11,38	0,8660	10,30	0,8570	11,12	0,8699

Tang yöntemine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve lineer regresyon değerleri Çizelge'4'te verilmiştir. Bu çizelgeden de görüleceği üzere tüm  $g(\alpha)$  mekanizmaları içinde Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemlerine en yakın sonuç 20 °C/dak ısıtma hızında D<sub>1</sub> mekanizması için E = 141.37 kJ/mol elde edilmiştir. Tang yönteminden elde edilen sonuçlar da Coats-Redfern yöntemini desteklemekte ve sonuçlarının güvenilirliğini artırmaktadır.

Çizelge 5, Madhusudanan yöntemiyle elde edilen sonuçları göstermektedir. Bu çizelgede Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemleriyle en iyi uyumun 20 °C/dak ısıtma hızında D<sub>1</sub> mekanizması için geçerli olduğu ve buna göre aktivasyon enerjisinin E = 141.31 kJ/mol ve lineer regresyonun R = 0.9974 olduğu görülmektedir.

**Çizelge 5.** Madhusudanan Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	29,28	0,9917	30,99	0,9932	29,01	0,9935	30,64	0,9946
A <sub>3</sub>	16,46	0,9887	17,53	0,9909	16,16	0,9911	17,22	0,9928
A <sub>4</sub>	10,05	0,9836	10,80	0,9870	9,74	0,9869	10,51	0,9896
R <sub>1</sub>	62,95	0,9952	66,34	0,9961	62,74	0,9964	65,85	0,9971
R <sub>2</sub>	65,32	0,9944	68,83	0,9954	65,12	0,9958	68,33	0,9965
R <sub>3</sub>	66,12	0,9941	69,67	0,9952	65,92	0,9955	69,18	0,9963
D <sub>1</sub>	135,08	0,9957	142,06	0,9966	135,01	0,9968	141,31	0,9974
D <sub>2</sub>	138,21	0,9953	145,35	0,9961	138,15	0,9964	144,58	0,9971
D <sub>3</sub>	141,43	0,9948	148,73	0,9957	141,38	0,9960	147,96	0,9967
D <sub>4</sub>	139,28	0,9951	146,47	0,9960	139,22	0,9963	145,71	0,9969
F <sub>1</sub>	67,75	0,9936	71,38	0,9947	67,55	0,9950	70,88	0,9958
F <sub>2</sub>	0,64	0,0810	0,93	0,1526	0,32	0,0238	0,69	0,0970
F <sub>3</sub>	10,46	0,8501	11,25	0,8633	10,18	0,8539	10,99	0,8672

Yukarıdaki kinetik yöntemlerden elde edilen sonuçlara ek olarak en son Van Krevelen yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle belirlenen sonuçlar Çizelge 6'da özetlenmiştir. Diğer yöntemlere benzer sonuçlar bu yöntem için de mevcuttur. Bu yöntemle göre Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemlerine en yakın aktivasyon enerjisi (E = 150.13 kJ/mol) ve

lineer regresyon (R = 0.9981) değeri D<sub>1</sub> mekanizması için elde edilmiştir. Bu sonuçlar, kullanılan tüm kinetik yöntemler arasında çok iyi bir uyum olduğunu ve bozunma mekanizmasının tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması olan D<sub>1</sub> mekanizması üzerinden ilerlediğini göstermektedir.

**Çizelge 6.** Van Krevelen Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	36,33	0,9961	38,30	0,9968	36,12	0,9972	38,04	0,9977
A <sub>3</sub>	22,51	0,9961	23,78	0,9968	22,31	0,9972	23,56	0,9977
A <sub>4</sub>	15,59	0,9961	16,52	0,9968	15,40	0,9972	16,32	0,9977
R <sub>1</sub>	72,63	0,9973	76,43	0,9979	72,40	0,9981	76,03	0,9985
R <sub>2</sub>	75,20	0,9967	79,12	0,9974	74,96	0,9977	78,71	0,9981
R <sub>3</sub>	76,06	0,9965	80,03	0,9972	75,83	0,9975	79,62	0,9980
D <sub>1</sub>	150,42	0,9973	158,13	0,9979	150,13	0,9981	157,45	0,9985
D <sub>2</sub>	153,79	0,9969	161,67	0,9975	153,51	0,9978	160,99	0,9982
D <sub>3</sub>	157,28	0,9965	165,33	0,9972	156,99	0,9975	164,64	0,9980
D <sub>4</sub>	154,95	0,9968	162,89	0,9974	154,67	0,9977	162,21	0,9982
F <sub>1</sub>	77,82	0,9961	81,88	0,9968	77,58	0,9972	81,46	0,9977
F <sub>2</sub>	5,46	0,9546	5,88	0,9572	5,28	0,9585	5,74	0,9604
F <sub>3</sub>	16,06	0,9546	17,03	0,9572	15,90	0,9585	16,86	0,9604

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Pirazol grubu içeren yeni bir kopolimerin [poli(1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat-ko-stiren)] termal bozunma kinetiği detaylıca araştırıldı. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ısıtma hızı 5 °C/dak'dan 20 °C/dak'ya arttığında kopolimerin termal stabilitesinin 252,02 °C'den 274,89 °C'ye bir artış sergilediğini gösterdi. %9 - %21 dönüşüm aralığında kopolimerin termal bozunma aktivasyon enerjileri Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemlerine göre sırasıyla 149,37 kJ/mol ve 140,99 kJ/mol olarak belirlendi. Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan ve Van-Krevelen gibi farklı kinetik metotlar ışığında kopolimerin termal bozunma mekanizması incelendi. Tüm metotlar arasında Coats-Redfern metodunun en ideal metot olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlar kopolimerin termal bozunma mekanizmasının tek boyutlu difüzyon tipi bir yavaşlama mekanizması yani D<sub>1</sub> mekanizması üzerinden ilerlediğini gösterdi. Optimum ısıtma hızı 20 °C/dak olarak belirlendi.

#### 5. Kaynaklar

- Ameduri, B., Boutevin, B. and Malek, F., 1994. Synthesis and Characterization of Styrenic Polymers with Pendant Pyrazole Groups. II. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **32**, 729-740.
- Asif, M., Imran, M. and Husain A., 2021. Approaches for chemical synthesis and diverse pharmacological significance of pyrazolone derivatives: A review. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **66** (2), 5149-5163.
- Coats, A.W. and Redfern, J. P. 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, **201**, 68-69.
- Flynn, J.H. and Wall, L.A., 1966. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science, Part B*, **4**, 323-328.
- Gardiner, J., Martinez-Botella, I., Tsanaktsidis, J. and Moad, G., 2016. Dithiocarbamate RAFT agents with broad applicability - the 3,5-dimethyl-1H-pyrazole-1-carbodithioates, *Polymer Chemistry*, **7**(2), 481-492.
- Hamielec, A.E., Macgregor, J.F. and Penlidis, A., 1989. Copolymerization, Editor(s): Allen, G. And Bevington, J.C., Comprehensive Polymer Science and Supplements, Pergamon, 17-31.
- Karrouchi, K., Radi, S., Ramli, Y., Taoufik, J., Mabkhot, Y.N., Al-aizari, F.A. and Ansar, M., 2018. Synthesis and pharmacological activities of pyrazole derivatives: A Review. *Molecules*, **23** (1), 134.
- Kissinger, H.E. 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.
- Kurt, A. and Koca, M., 2016. Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of poly(3-acetylcoumarin-7-yl-methacrylate) and its organoclay nanocomposites, *Journal of Engineering Research*, **4** (4), 46-65.
- Kurt, A. and Koca, M., 2022. Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of a new pyrazole derived methacrylate polymer, poly(1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate), *Acta Chimica Slovenica*, **69**(2), 466-477.
- Kurt, A., 2009a. Dielectric properties of block copolymers of ethyl methacrylate with styrene. *e-Journal of New World Sciences Academy Engineering Sciences*, **4**(2), 203-210.
- Kurt, A., 2009b. Thermal decomposition kinetics of poly(nButMA-b-St) diblock copolymer synthesized by ATRP. *Journal of Applied Polymer Science*, **114**(1), 624-629.
- Kurt, A., 2017. Kumarin yan grup içeren poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin termal bozunma kinetiği. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **7**(4), 113-121.
- Kurt, A., Avci, H.I. and Koca, M., 2018. Synthesis and characterization of a novel isocoumarin derived polymer and its thermal decomposition kinetics. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **37** (2), 173-184.
- Madhusudanan, P. M., Krishnan, K. and Ninan, K.N., 1993. New equations for kinetic-analysis of nonisothermal reactions. *Thermochimica Acta*, **221**, 13-21.
- Marzouk, M.I., Sayed, G.H., Abd ElHalim, M.S. and Mansour, S.Y., 2014. Synthesis and characterization of novel pyrazolone derivatives. *European Journal of Chemistry*, **5** (1), 24-32.
- Matyjaszewski, K. and Xia, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, **101** (9), 2921-2990.
- Meng, X.L., Huang, Y.D., Yu, H. and Lv, Z., 2007. Thermal degradation kinetics of polyimide containing 2,6-benzobisoxazole units. *Polymer Degradation and Stability*, **92** (6), 962-967.

- Moore, J.A. and Mehta, P.G., 1995. Synthesis and characterization of novel thermally stable polypyrazoles. *Macromolecules*, **28**, 444-453.
- Mukundam, V., Kumar, A., Dhanunjayarao, K., Ravi, A., Peruncheralathan, S. and Venkatasubbaiah, K., 2015. Tetraaryl pyrazole polymers: versatile synthesis, aggregation induced emission enhancement and detection of explosives. *Polymer Chemistry*, **6**, 7764–7770.
- Ng, H.M., Saidi, N.M., Omar, F.S., Ramesh, K., Ramesh, S. and Bashir, S., 2018. Thermogravimetric analysis of polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-29.
- Nunez, L., Fraga, F., Nunez, M.R. and Villanueva, M., 2000. Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n=0)/1,2 DCH. *Polymer*, **41 (12)**, 4635–41.
- Ozawa, T., 1986. Applicability of Friedman plot. *Journal of Thermal Analysis*, **31(3)**, 547-551.
- Saçak, M., 2012. Polimer Kimyası, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 407-435.
- Scott, A.J. and Penlidis, A., 2017. Copolymerization, reference module in chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier, 1-11.
- Tang, W., Liu, Y., Zhang, H. and Wang, C., 2003. New approximate formula for Arrhenius temperature integral. *Thermochimica Acta*, **408**, 39-43.
- Turmanova, S.C., Genieva, S.D., Dimitrova, A.S. and Vlaev, L.T., 2008. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropene composites. *eXPRESS Polymer Letters*, **2 (2)**, 133–146.
- Van Krevelen, D.W., Van Herrden, C. and Hutjens, F.J., 1951. Kinetic study by thermogravimetry, *Fuel*, **30**, 253-258.
- Wang, S. and Cheng, B., 2017. One-pot synthesis of polypyrazoles by click reactions. *Scientific Reports*, **7**, 12712.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 031204 (528-535)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 031204 (528-535)

DOI: 10.35414/akufemubid.1031312

Araştırma Makalesi / Research Article

# Bitkisel Esaslı Boyarmaddelerle Boyanmış Cerrahi Maskelerin Renk Haslık Değerlerinin İncelenmesi

Nazan AVCIOĞLU KALEBEK\*, Tuğçe ÇOKAN

Gaziantep Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Tekstil ve Moda Tasarımı Bölümü

Sorumlu yazar e-posta: nkalebek@gantep.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1840-034X>  
e-posta: cokantugce@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5697-4849>

Geliş Tarihi: 04.12.2021

Kabul Tarihi: 14.06.2022

## Öz

Dünya çapına yayılan pandemiden dolayı virüsten korunmak için maske kullanımı hayatımızın bir parçası haline gelmiştir. Boyalı maskelerin cilde teması ve solunum yolu ile akciğerlere verdiği zararlardan dolayı bitkisel kökenli boyarmaddeler rağbet görmektedir. Bu çalışmada sarı renk pigmenti içeren safran ve kahverengi renk pigmenti içeren tarçın bitkisi kullanılarak boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Boyama için kullanılan cerrahi maskeler üç katlı olup Polipropilen (PP) dokusuz yüzey filament serme ve ısı bağlama (spunbond) yöntemi ile üretilmiştir. Renk kuvvetini ve haslık değerlerini arttırmak için tuz (NaCl) ve maden suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) kullanılarak son mordanlama ile boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Boyalı cerrahi maskelere, ter ve tükürük renk haslık değerleri olan L\*, a\*, b\*, K/S, ΔE verileri ölçülmüştür. Sonuç olarak, mordanlama renk değerlerinde pozitif etki yaratmıştır. Ter ve tükürük haslık değerleri ise yüksek bulunmuştur. Bitkisel içerikli doğal boyama maskelerin boyanmasında bu konuda çalışma yapan tüm akademisyen ve sektör için başarılı bir şekilde uygulanabilen alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir.

### Anahtar kelimeler

Doğal Boyarmadde;  
Dokusuz Yüzey; Cerrahi  
Maske; Renk Haslığı

## Investigation of the Color Fastness Values of Surgical Masks Dyed With Herbal-Based Natural Dyes

### Abstract

The use of masks has become a part of our lives for protection from pandemic spreading around the world. People prefer to choose a mask with suitable for their cloths. However, all colored mask on the market are dyed with synthetic colorants containing carcinogenic substances. Surgical mask dyed with synthetic colorants are directly in contact with the skin and lung with respiratory tract. Therefore, in this study surgical mask is dyed with *Cinnamomum* and *Crocus Sativus* in order to obtain different shades of brown and yellow color. The masks used for dyed are three-layered and Polypropylene (PP) non-woven fabric is produced by spunbond method. Dyeing process was performed with salt (NaCl) and mineral water (Na-HCO<sub>3</sub>) for last mordanting in order to improve color strength and colorfastness. Dyed surgical mask was accessed for color coordinates L\*, a\*, b\*, K/S, ΔE and color fastness to perspiration and saliva. As a result, mordant has a positive effect on color values. The color fastness to perspiration and saliva was excellent degree. Study on this subject, painting of natural coloring masks with herbal ingredients can be successfully applied for an alternative method for all academicians and sectors.

### Keywords

Natural Dyestuff;  
Nonwoven; Surgical  
Mask; Color Fastness

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

### 1. Giriş

Doğal boyamacılık ve doğal boyarmaddeler tekstil tarihi kadar eski olup Pawlak *et al.* (2006), özellikle Mezopotamya ve çevresinde kullanıldığı bilinmektedir (Anonim 2007, Duff *et al.* 1977). On dokuzuncu yüzyılda kimyasal boyarmaddelerin üretimi ile birlikte hayvansal ve bitkisel kökenli boyarmaddelere) olan ilgi azalarak günümüze kadar

devam etmiştir (El-Nagar *et al.* 2005). Sağlığa zararlı sentetik boyarmaddeler halen kullanılmaya devam etmektedirler. Çevreye verdiği zararlardan dolayı son yıllarda doğal boyarmaddelerin kullanımı yeniden gündeme gelmiştir (Anonim 2007). Bunun başlıca sebebi, son günlerde önem kazanan çevreye duyulan önemin artmasındandır.



Tıp tarihine COVID-19 olarak tüm Dünya'da ciddi boyutlara ulaşan hastalık temel olarak öksürme ve hapşırma esnasında ortaya çıkan damlacıklar yoluyla yayılmaktadır. Damlacıklara temas ederek kişinin ağzına, burnuna ve gözüne temas etmesi sonucunda hastalık kolayca bulaşmaktadır. Hastalıktan korunmak için en etkili yöntem virüsle teması engellemektir. Hastalıktan korunmak için yapabilecek en etkili yöntem elleri düzenli olarak yıkamak, sosyal mesafeyi korumak ve maske kullanmaktır. Bu çalışmaya da konu olan cerrahi maskeler tek kullanımlık olup, temizlik kurallarına uygun kullanıldığında hastalıktan korunmaya ve hastalığın yayılmasını önlemeye yeterli olmaktadır (Int Kyn. 1).

Punrattanasin *et al.*, (2013), çektirme yöntemi ile ipekli kumaşlara sakız ağacı kabuğu (*mangrove*) ile boyama uygulamışlardır. Mordanlama olarak ise alüminyum potasyum sülfat ( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ), Maden Suyu ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ve bakır sülfat ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) kullanmışlardır. Boyama sonrasında CIELAB değerleri olan  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  ve K/S verileri incelenmiştir. Boyanan numunelerin yıkama, sürtme, terleme ve suya karşı renk haslığı AATCC, ışığa karşı renk haslığı ise ISO standardına göre test edilmiştir. Sonuç olarak, mordan olmadan boyanmış ipekli kumaşların kırmızımsı kahverengi bir tonda iken, alüminyum potasyum sülfat ve bakır sülfat ile boyama yapılanlarda koyu kırmızımsı kahverengi renk tonları elde edilmiştir. Bununla birlikte, Maden Suyu mordan ile daha mat ve daha koyu tonlar elde edilmiştir. Yıkamaya karşı renk haslığı çoğunlukla çok zayıf ila zayıf iken ışık renk haslığı çoğunlukla orta ila iyi seviyede bulunmuştur (Punrattanasin *et al.* 2013). Narayanaswamy *et al.*, (2013), Brezilya elması (*Psidium guajava*) yaprakları ile ipekli kumaşlara boyama gerçekleşmiştir.  $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C$  ve  $h$  cinsinden renk değerleri ve koordinatları incelenmiştir. Aynı zamanda boyaması yapılmış ipekli kumaşlara, Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı anti-bakteriyel deneylerine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak, kabul edilebilir haslık değerlerine ve antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur (Narayanaswamy *et al.* 2013). Rossi *et al.* (2017), okalıptüs ağacının buharla işlenmesinde üretilen renkli sıvı atık ile tekstil kumaşları için doğal bir renklendirici madde olarak kullanılmaya potansiyeli araştırılmıştır. Okalıptüs ağacı özütü, geleneksel mordanlama maddeleri eklenmeden pamuk, naylon ve yün esaslı tekstil materyallerine boyanmıştır (Rossi *et al.* 2017). Kilinc vd. (2015), yün dokuma kumaşlara doğal mordan maddeleriyle selvi (*Chamaecyparis Lawsoniana*)

bitkisinin atıklarından elde edilen boyarmadde ile boyama işlemi uygulanmıştır. Yıkama haslığı, renk ölçümü ve anti-mikrobiyal aktivite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki düşük mordan değerlerinde bile renk değişimi ve akması gözlemlenmemiştir (Kılinc vd. 2015). Kulkarni, (2011) yeşil acı biber kullanılarak doğal boyarmadde ekstrası elde edilmiştir. Bakır sülfat ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) ve Maden Suyu ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) olmak üzere iki farklı metalik mordanlama 1:1, 1:3 ve 3:1 oranlarında pamuklu kumaşlara boyama işlemi uygulanmıştır. Çok iyi derecede ışık haslığı, iyi derecede sürtünme haslığı ve orta derecede yıkama haslığı değerleri elde edilmiştir (Kulkarn *et al.* 2011). Faisal ve Chafidz, (2019), Hint bademi (*Ketapang*) yaprağı ile doğal boyar madde elde edilmiştir. Hint bademinden özüt elde edilme işlemi altı günlük periyodlar halinde damıtılmış suya ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen doğal boyarmadde ile pamuklu kumaş 60 dakika çözelti ve üç farklı metalik mordan ile boyanmıştır. Renk ve sürtme haslık değerleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda, doğal boyarmaddelerin tekstil materyallerini boyamada kullanılabilir bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır (Faisal and Chafidz 2019). Şanlı ve Uzgidim (2020), pamuklu kumaş üzerine çekiçle dövme ve pas baskı yöntemiyle boyama işlemi uygulanmıştır. Renk pigmenti için gül çiçeği yaprağı, safran ve paslı çivi, mordan maddesi olarak sirkeli su kullanılmıştır. Sonuç olarak, elibelinde motifinin ekolojik baskı ile uygulanabilir olduğu belirlenmiştir. Sürdürülebilirlik ve geleneksel kavramlarının bir arada kullanılmasının mümkün olabileceği gözlemlenmiştir (Şanlı ve Uzgidim 2020). Erdem (2019), safran, nar kabuğu, tarçın, gül, zeytin atık suyu, badem atığı, nar ve muz kabuğu kullanılarak pamuk, yün ve ipek kumaşlara uygulanan boyama işlemlerini incelemiştir. Ultrason, plazma, enzim, mikrodalga, gama ışınları, UV ışınları olmak üzere farklı yöntemleri kullanılarak boyama işleminin verimli olması sağlanmıştır. Ekolojik yöntemlerle tekstil materyallerin boyama işlemi ticari ve endüstriyel uygulanabilirliği literatüre kazandırılmış olacaktır (Erdem 2019).

Önceki çalışmalar incelenerek bu çalışmada Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) bitkilerden elde edilen doğal boyar maddeler ile cerrahi maskelerin boyama işlemi uygulanmıştır. Mordanlama maddesi olarak tuz ( $NaCl$ ) ve maden suyu ( $Na-HCO_3$ ) kullanılmıştır. Boyama sonrasında mordanlama işlemi uygulanmıştır. Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) bitkisi ile boyama sonucunda kahverengi ve sarı renk tonları

elde edilmiştir. Bu renklerin tercih edilmesinin nedeni 2022 Sonbahar/Kış döneminin trend renkleri olmasından kaynaklanmaktadır. Tüketiciler son zamanlarda pandemiden korunmanın yanında kıyafetlerine uyumlu renkte cerrahi maskeleri tercih etmektedir. Piyasada bulunan tek kullanımlık cerrahi maskelerin büyük çoğunluğu polipropilen (PP) hammaddesinden spunbond yöntemiyle üretilmektedir. Ancak piyasada bulunan tüm nonwoven cerrahi yüz maskeleri sentetik boyarmaddeler ile boyanmıştır. Sentetik boyarmaddelerin direk soluma ile akciğer ve deriye verdiği zararları en aza indirebilmek için doğal boyama tercih edilmiştir. Ayrıca boyama yapılmış cerrahi maskelere CIELAB değerleri, ter ve tükürük haslığı testleri uygulanmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Materyal

Çalışma kapsamında deney materyali olarak spunbond (filament serme ve ısıtma) teknikleri ile üretilmiş dokusuz kumaş numuneleri kullanılmıştır. Dokusuz kumaş numunelerine ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** PP Spunbond Dokusuz Yüze

Gramaj (g/m <sup>2</sup> )	Kalınlık (mm)	Mukavemet (N/5cm)		Uzama (%)	
		MD Kumaş Boyu	CD Kumaş Eni	MD Kumaş Boyu	CD Kumaş Eni
30	0,20	90.2	76.4	70.3	65.8

### 2.2. Metod

Aktardan temin edilen Tarçın (*Cinnamomum*) veya Safran (*Crocus Sativus*) arıtılmış su 1:8 (1 gr Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*): 8 ml saf su) sıvı oranı ile karıştırılmasıyla boya ekstraksiyonu hazırlanmıştır. Daha sonra bu karışım 85°C’de yaklaşık 60 dakika kaynatılmıştır. Boya ekstraksiyon solüsyonu, küçük Tarçın (*Cinnamomum*) veya Safran (*Crocus Sativus*) partiküllerini ayırt etmek için filtre edilmiştir. Cerrahi yüz maskeleri 1:4 flote oranında 98 °C’de 45 dakika boyanmıştır. Boyama işleminin ardından son mordanlama aşamasında 60 dakika boyunca 40°C’de tuz (NaCl) ve maden suyu (NaHCO<sub>3</sub>) mordan maddeleri ile boyama işlemi tamamlanmıştır. Kontrol numunesi mordan ile

muamele edilmemiştir. Boyanan yüz maskeleri deiyonize su ile tamamen durulanmış ve ardından 24 saat boyunca düz bir zeminde kurutulmuştur.

Çalışma kapsamında bitkisel esaslı doğal boyarmadde kullanılarak parça boyanmış % 100 PP spunbond maskelerin spektrofotometrik renk değerleri (CIELAB) belirlenmiş, günlük kullanımda tere ve tükürüğe maruz kalmasından dolayı haslık değerleri yapılmıştır.

CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ve  $\Delta E$  verileri, boyama sonrasındaki renk değerlerini veren ve tekstil sektöründe en çok kullanılan yöntemdir (Köse ve Şahinbaşkan (2008), Berns Roy (2000)). CIE  $L^*a^*b^*$  renk verileri aşağıda verilmiştir:

$L^*$  – Açıklık koordinatı (0=Siyah, 100=Beyaz)

$a^*$  – kırmızı/yeşil koordinatı (+ $a^*$ =Kırmızı, - $a^*$ =Yeşil)

$b^*$  – sarı/mavi koordinatı (+ $b^*$ =Sarı, - $b^*$ =Mavi)

CIELab sonucunda elde edilen Renk Değişimi ( $\Delta E$ ) Eşitlik 1’de verilen formülle hesaplanmaktadır.

$$\Delta E = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

burada ;  $\Delta L$  : açıklık-koyuluk,

$\Delta a$ : kırmızılık ve yeşillik,

$\Delta b$ : sarılık ve mavilik.







Ter haslığı testi BS EN ISO 105-E04:2013 “Tekstil: Renk Haslığı Testleri; Terlemeye Karşı Renk Haslığı” standardına göre asidik ve bazik olarak TS 423-2 EN 20105-A02 ve A03:1996 “Tekstil Mamullerinin Renk Haslığı Tayininde Lekelerin (Boya Akması) ve Solmanın (Renk Değişimi)” Değerlendirmesi standardına uygun olarak uygulanmıştır. Test sonuçlarının değerlendirilmesi için Gri Skala kullanılmıştır. Tamamen kuruyan numuneler, TS 423’e göre akma ve solma değerleri incelenmiştir (Aydın 2001, Seventekin 2003). Özellikle tekstil materyallerine ağız yoluyla temas sonucunda boyarmaddelerin asidik ve bazik tükürük renk haslığının değerlendirilmesi DIN 53160 standardına uygun olarak yapılmıştır (Seventekin 2003, Kayahan vd. 2016).

### 3. Bulgular

#### 3.1. CIELAB Değerleri

Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) bitki ekstratlarıyla mordanlı ve mordansız olarak doğal boyanan polipropilen spunbond dokusuz kumaşlara ait CIELab değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. CIELab Değerleri

Bitkisel Boyarmadde	Mordan	L*	a*	b*	K/S	ΔE	Renk Adı	Renk
		<b>Tarçın (<i>Cinnamomum</i>)</b>						
Tarçın ( <i>Cinnamomum</i> )	Mordansız	98,03	3,41	5,79	3,14	4,65	Açık Kahve	
	NaCl	90,12	3,85	6,75	3,29	3,27	Sütlü Kahve	
	NaHCO <sub>3</sub>	85,14	4,74	8,11	3,59	1,24	Koyu Kahve	
<b>Safran (<i>Crocus Sativus</i>)</b>								
Safran ( <i>Crocus Sativus</i> )	Mordansız	62,46	2,19	5,76	1,37	4,18	Açık Sarı	
	NaCl	57,46	2,48	8,77	4,16	3,10	Hardal Sarısı	
	NaHCO <sub>3</sub>	48,01	4,05	9,14	5,73	2,19	Koyu Sarı	

Tarçın (*Cinnamomum*) bitkisinden elde edilen boyarmadde ile yapılan boyama sonucunda kahverenginin farklı tonları ve Safranda (*Crocus Sativus*) ise sarının farklı tonları elde edilmiştir. Mordanlı ve mordansız boyama sonucunda açık, orta ve koyu tonlar elde edilmektedir. Farklı mordan maddeleri ile aynı rengin farklı tonlarının elde edilmesi avantaj olarak değerlendirilmektedir. Farklı mordan maddesi boyarmadde ile boyama sonucunda farklı tepkimeler ve bağlar kurarak aynı rengin farklı tonları elde edilmektedir. Farklı mordan maddeleri kullanılarak aynı rengin farklı tonlarını elde etmek doğal boyarmaddelerin en önemli özellikleri arasında kabul edilmektedir (Tutak ve Benli 2008, Yılmaz ve Bahtiyari 2017). En koyu renk

tonu Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) kullanılarak yapılan boyama sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen sonuç, Maden Suyunun hava ile teması sonucunda reaksiyona girdiğinden kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir (Vankar 2011, Özdemir ve Bozok 2020). L\* değerindeki artış rengin giderek açık ton, azalışı ise rengin koyulaştığını belirtmektedir. Tarçın (*Cinnamomum*) ile boyanan cerrahi maskelerin L\* değeri mordansız olarak 92.92 iken tuz (NaCl) ve maden suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) ile boyanan maskelerde ise bu değer sırasıyla 90.12 ve 85.14'e düşmektedir. L\* değerindeki bu düşüş renk adı ve renk görselinden de açıkça görülmektedir. Safran (*Crocus Sativus*) ile boyanan cerrahi maskelerin L\* değerleri 62.46 ila 48.01 arasında değişmektedir. Açık tonları ifade eden yüksek L\* değerinin Safran (*Crocus Sativus*) ile boyanan cerrahi maskelerin mordansız boyamada 62.46 olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değer safran ile boyamada en açık sarı rengin elde edilmesini sağlamaktadır. Çizelge 2'de verilen görseller bu sonucu desteklemektedir. Çizelge 2'de verilen a\* ve b\* verileri ise rengin kırmızılık ve sarılık değerlerine karşılık gelmektedir. Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) mordan maddesi kullanılarak boyama işlemi gerçekleştirilen cerrahi maskelerin a\* ve b\* değerleri tuz (NaCl) ve mordansız boyanan numunelere oranla daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçları destekleyen birçok benzer akademik çalışmaların olduğu bilinmektedir (Aydın 2001, Özdemir ve Bozok 2020). K/S değerlerindeki artış ve azalış renk verimliliğinin bir göstergesidir. Renk verimliliği artarken K/S değeri de artış göstermiştir (Yılmaz ve Bahtiyari 2017). Tarçın (*Cinnamomum*) ile boyaması yapılmış polipropilen cerrahi yüz maskelerine ait K/S değerleri 3.14 ile 3.89 ve Safran (*Crocus Sativus*) ise 1.37 ile 5.37 arasında değişmektedir. K/S değerlerine baktığımızda en düşük değer mordanlı boyamada en yüksek değer Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) ile boyama sonucunda elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu bulgular, maden suyu mordan maddesi ile bitkisel esaslı boyarmaddenin güçlü bir bağ oluşturma eğiliminde olduğu ile açıklanabilmektedir. Mordan maddesi boyama verimliliğini artırmaktadır. Ayrıca, toplam renk değişimi, mordan maddesinin renk değişimine etkisini açıklamaya yardımcı olmaktadır. Mordan içermeyen boyama numunesi karşılaştırma için referans olarak alınmıştır. Mordan kullanılarak Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) ile boyanmış cerrahi yüz maskeleri üzerindeki doğal kahverengi ve sarı rengin renk değişim (ΔE) değeri, mordanlı boyanan aynı yüz maskesine göre daha düşük değerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın bulguları, mordanlı boyama sonucunda

renk değişim değeri 4.65 (Tarçın (*Cinnamomum*) ve 4.20 Safran (*Crocus Sativus*) iken tuz (NaCl) ile boyamada aynı değerin 3.27 (Tarçın (*Cinnamomum*)), 6.13 Safran (*Crocus Sativus*) ve maden suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) ile boyamada ise 1.24 (Tarçın (*Cinnamomum*), 2.19 Safran (*Crocus Sativus*) değerine kadar düştüğü belirlenmiştir.

**Çizelge 3.** Ter Renk Haslığı

		Tarçın ( <i>Cinnamomum</i> )					
		Asidik			Bazik		
		Mordansız	NaCl	Na-HCO <sub>3</sub>	Mordansız	NaCl	Na-HCO <sub>3</sub>
Lekelenme	Renk Değişimi	3	4	4-5	3	4	4-5
	Asetat	3	4	4-5	3	4	4-5
	Pamuk	2	4	5	2	4-5	5
	Poliamid	2-3	4	5	2-3	4-5	4-5
	Polyester	2-3	4	5	2-3	4	5
	Poliakrilik	3	4	4-5	3	4	5
	Yün	2-3	4-5	4-5	2	4-5	4-5
Lekelenme	Renk Değişimi	2	4	4-5	2	4	4-5
	Asetat	3	4	4-5	3	4-5	5
	Pamuk	2	4	5	2	4	5
	Poliamid	2-3	4-5	5	2-3	4-5	5
	Polyester	2	4	4-5	2	4	4-5
	Poliakrilik	2	4-5	5	2	4-5	4-5
	Yün	2	4	5	2	4	5
		Safran ( <i>Crocus Sativus</i> )					
Lekelenme	Renk Değişimi	2	4	4-5	2	4	4-5
	Asetat	3	4	4-5	3	4	4-5
	Pamuk	2	4	5	2	4	5
	Poliamid	2-3	4	4-5	2-3	4	4-5
	Polyester	2	4-5	5	2	4-5	5
	Poliakrilik	2-3	4-5	5	2	4-5	5
	Yün	2	4-5	5	2-3	4-5	5
Lekelenme	Renk Değişimi	2	4	5	2	4	5
	Asetat	3	4-5	4-5	3	4-5	4-5
	Pamuk	2	4	5	2	4	5
	Poliamid	2-3	4-5	5	2-3	4-5	5
	Polyester	2	4	4-5	2	4	4-5
	Poliakrilik	2-3	4-5	4-5	2	4-5	5
	Yün	2	4	5	2	4	5

Bunun sebebinin mordan maddesinin boya alımı ve renk haslığı konusunda etkili bir madde olduğu ve elyaf ile boya arasındaki afinitenin artarak rengin boyaya daha iyi tutunması ve kumaştan migrasyonunun zorlaştığı dolayısıyla renk haslık değerini artırdığı yönündedir.

### 3.2. Ter Haslığı Değerleri

Çizelge 3’de Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) bitkisi ile mordansız ve iki farklı mordan maddesi (Tuz (NaCl) ve Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>)) ile boyama sonucunda uygulanan asidik ve bazik ter haslık dereceleri verilmiştir.

Çizelge 3’de verildiği gibi, mordansız boyama yapılan kontrol numunelerinde asidik ve bazik ter haslığı

dereceleri zayıf (2), zayıf-orta (2-3) ve orta (3) renk değişimi ve renk lekelenmesi değerlerinde bulunmuştur. Ancak mordan kullanılarak yapılan boyama prosesinde tuz (NaCl) mordanının kullanıldığı dokusuz kumaştan üretilen cerrahi yüz maskesi renk değişimi ve lekelenmeye karşı asidik ve bazik ter haslığı dereceleri iyi (4) ve çok iyi (4-5) iken Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) ile boyanan cerrahi maskelerdeki ter haslığı dereceleri çok iyi (4-5) mükemmel (5) olduğu gözlemlenmiştir. Bu verilere dayanarak Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) mordanlı cerrahi yüz maskesi, Tuz (NaCl) mordanına göre daha iyi asidik ve bazik ter haslığı derecelerine sahiptir. Farklı mordan maddeleri ile yapılan boyamaların sonucunda, mordanın haslık test değerlerinde olumlu bir etki yarattığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) boyarmaddesi kullanılarak mordansız boyanmış olan numuneler ISO standartlarını karşılamamaktadır. Standartlara göre Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) bitkisel esaslı boyarmaddenin mordan ile boyaması sonucu elde edilen ter haslık değerleri (Asidik ve bazik) kabul edilebilir sınırlar arasındadır. Önceki araştırmacılar, mordanın haslık değerlerinde iyileşme sağladığı sonucunu elde etmektedirler (Tutak ve Benli 2008, Güngörmez 2015).

### 3.3. Tükürük Renk Haslığı Değerleri

Çizelge 4’de, Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) bitkisi ile mordansız ve iki farklı mordan maddesi Tuz (NaCl) ve Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) ile boyama sonucunda uygulanan tükürük haslık dereceleri verilmiştir. Çizelgede verildiği gibi, mordansız boyama yapılan kontrol numunelerinde asidik ve bazik tükürük haslığı dereceleri zayıf (2), zayıf-orta (2-3) ve orta (3) renk değişimi ve lekelenmesi değerlerinde bulunmuştur. Ancak mordan kullanılarak yapılan boyama prosesinde Tuz (NaCl) mordanı dokusuz kumaştan üretilen cerrahi yüz maskesi renk değişimi ve lekelenmeye karşı asidik ve bazik tükürük haslığı dereceleri iyi (4) ve çok iyi (4-5) iken Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) ile boyanan cerrahi maskelerdeki asidik ve bazik tükürük haslığı dereceleri çok iyi (4-5) mükemmel (5) olduğu gözlemlenmiştir. Bu verilere dayanarak Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>) mordanlı cerrahi yüz maskesi, Tuz (NaCl) mordanına göre daha iyi asidik ve bazik tükürük renk haslığı derecelerine sahiptir. Mordan maddelerinin tükürük haslık test sonuçlarında etkili olduğu gözlemlenmiştir. Önceki araştırmacılar, mordanlı ve mordansız boyamalarda farklı bitkisel esaslı boyarmaddeler ile benzer sonuçlar elde

edilmektedir (Tutak ve Benli 2008, Güngörmez 2015, Yılmaz 2020, Erkan ve Deniz 2016).

**Çizelge 4.** Tükürük Renk Haslığı

		Tarçın ( <i>Cinnamomum</i> )					
		Asidik			Bazik		
		Mordansız	NaCl	Na-HCO <sub>3</sub>	Mordansız	NaCl	Na-HCO <sub>3</sub>
Lekelenme	Renk Değişimi	3	4	4-5	3	4-5	4-5
	Asetat	3	4	4-5	2	4	5
	Pamuk	2-3	4-5	5	2-3	4-5	5
	Poliamid	2-3	4-5	4-5	2-3	4-5	4-5
	Polyester	3	4	5	2	4	5
	Poliakrilik	3	4	4-5	2	4	5
	Yün	2	4-5	4-5	3	4-5	4-5
Lekelenme	Renk Değişimi	2	4	4-5	2	4	5
	Asetat	3	4	4-5	2-3	4	4-5
	Pamuk	2	4	5	2	5	5
	Poliamid	2-3	4-5	5	2-3	4-5	5
	Polyester	2	4-5	5	2	4	4-5
	Poliakrilik	2	4-5	4-5	2	4-5	5
	Yün	2	4	5	2	4	5
Lekelenme	Renk Değişimi	3	4	4-5	2	4	4-5
	Asetat	3	4	4-5	3	4	5
	Pamuk	2	4-5	5	2	4	5
	Poliamid	2-3	4	4-5	2-3	4	4-5
	Polyester	2	4	5	3	4	5
	Poliakrilik	3	4	4-5	2-3	4	5
	Yün	2	4-5	4-5	2	4-5	5
Lekelenme	Renk Değişimi	2	4-5	4-5	2	4	4-5
	Asetat	3	4	4-5	3	4-5	4-5
	Pamuk	2	4	5	2	4	5
	Poliamid	2-3	4	5	2-3	4-5	5
	Polyester	2	4	4-5	2-3	4	5
	Poliakrilik	3	4-5	4-5	2	4-5	4-5
	Yün	2	4	5	2-3	4	5

#### 4. Sonuç ve Değerlendirme

Bu çalışmanın temel amacı; sentetik boyarmaddelerle boyanmış cerrahi maskelerin cilde teması ve solunum sırasında insan sağlığına zarar vermeyen doğal boyarmaddelerle boyanmasıdır. Dokusuz yüzey cerrahi yüz maskelerinin doğal boyarmaddeler ile düzgün olarak boyanması ve kabul edilebilir renk haslık değerlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda 2 farklı bitkiden elde edilen boyarmadde (Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*)) ve 2 farklı mordan maddesi (Tuz (NaCl) ve Maden Suyu (Na-HCO<sub>3</sub>)) ile boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kontrol numunesi için ise aynı bitkilerden elde edilen boyarmaddeler ile mordansız olarak boyanmıştır.

Elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- Farklı renk tonları elde etmek için bitki ve mordanların alternatif bir yöntem olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.
- Boyama banyosunda kullanılan mordan cerrahi yüz maskesi ile bitkisel esaslı boyarmadde arasındaki afiniteyi artırmıştır.
- PP; serbest polar grupları içermemesi, yüksek hidrofob yapısı ve kristalleşme özelliklerinden dolayı bilinen boyama metodları ile boyanması zordur. Bu sorunlardan dolayı boyama banyosu kontrollü ve son mordanlama uygulanarak boya alımı hızlandırılmıştır.
- Seçilen bitkilerden elde edilen boyarmaddelerin polipropilen dokusuz kumaş cerrahi yüz maskelerinin renklendirilmesinde kullanılabileceği gözlemlenmiştir.
- Tarçın (*Cinnamomum*) ile boyama sonucunda kahverengi tonları ve Safran (*Crocus Sativus*) da ise sarı renk tonları elde edilmiştir.
- Mordan ile boyama, mordansız boyama ile karşılaştırıldığında renk gücünün (K/S) ve haslık değerlerinin yükseldiği görülmüştür.
- K/S değerlerine bakıldığında en yüksek değer Na-HCO<sub>3</sub> mordanı ile, en düşük değer ise mordansız boyamada gerçekleştiği görülmektedir.
- Mordansız boyama sonucunda elde edilen kontrol numuneleri, zayıf boya-elyaf bağlanması nedeniyle düşük ter ve tükürük haslığı değerleri sergilemektedir. Mordan maddesi elyaf üzerinde boyarmaddenin çözünmesini sağlayacak yüzey tabakası oluşturmaktadır. Böylece boyarmaddenin transferi elyaf ile boyarmadde arasında meydana gelmektedir.
- Sentetik Polipropilen elyafının Tarçın (*Cinnamomum*) ve Safran (*Crocus Sativus*) ekstraktları ile boyanması, tekstil boya endüstrisi için sentetik boyarmaddelere alternatif bir doğal yöntem olarak kullanılması düşünülmektedir.
- Deneysel sonuçlar, tekstil sektöründeki özellikle ihracata dayalı üretim yapan firmalar ve araştırmacılar için önemli bir literatür kaynağı teşkil etmektedir.
- Son zamanlarda satın aldıkları ürünlerde sağlık koşullarına duyarlılık gösteren tüketiciler için farklı bir seçenek olarak değerlendirilebilir.

Sonraki çalışmalarda bitkisel esaslı boyarmaddelerin tekstil materyallerinin renklendirilmesi yanında antimikrobiyal, antidepresan, antikanserojen, antipsikotik v.b. özelliklerin araştırılması düşünülmektedir.

## Kaynaklar

- Anonim, 2007. Boyamacılık, Geleneksel El Sanatları ve Mağazalar İşletme Müdürlüğü Yayınları, Ankara/Türkiye.
- Aydın, S., 2001. Bazı Boya Bitkileri ile İpekli Tekstil Ürünlerinin Boyanması ve Haslık Değerlerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 162 s.
- Berns Roy S., 2000. Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology. Third Edition, Wiley-Interscience Publication, USA. 272 s.
- Duff, D. G., Sinclair, R. S., and Stirling, D., 1977. Light-induced colour changes of natural dyes, *Studies in Conservation*, **22**, 161-169.
- El-Nagar, K., Sanad, S. H., Mohamed, A. S., ve Ramadan, A., 2005. Mechanical properties and stability to light exposure for dyed Egyptian cotton fabrics with natural and synthetic dyes, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **44**, 1269-1279.
- Erdem, Ö., 2019. Doğal boya uygulamalarının değişen yüzü ve yenilikçi yaklaşımlar, *Yedi: Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi*, **22**, 41-58.
- Erkan, G. ve Deniz, S., 2016. Yünlü kumaşların kebrako ekstresi kullanılarak basılması, *Tekstil ve Mühendis*, **23**, 205-213.
- Faisal, R.M. and Chafidz, A., 2019. Extraction of Natural Dye from Ketapang Leaf (*Terminalia catappa*) for Coloring Textile Material, 1<sup>st</sup> International Symposium of Indonesian Chemical Engineering; Material Science and Engineering, 543-551.
- Güngörmez, H., 2015. Doğal boyalar ve tuzlar, *İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **5**, 57-63.
- Kayahan, E., Karaboycu, M. ve Dayık, M., 2016. Bitkisel atıklar kullanılarak yün, pamuk ve rejenere soya lifleri için ekolojik boyama, *Tekstil ve Mühendis*, **23**, 112-126.
- Kılınc, M., Canbolat, S., Merdan, N., Dayıoğlu, H. and Akin, F., 2015. Investigation of the color, fastness and antimicrobial properties of wool fabrics dyed with natural dye extracted from the cone of *chamaecyparis lawsoniana*, *Social and Behavioral Sciences*, **195**, 2152-2159.
- Köse, E. ve Şahinbaşkan, T., 2008. Renk yönteminde kullanılan standart ICC profillerinin Türkiye'de oluşturulmuş bazı profiller ile karşılaştırılması, *Politeknik Dergisi*, **11**, 365-71
- Kulkarni, S.S., Bodake, U.M. and Pathade, G.R., 2011. Extraction of natural dye from chili for textile coloration, *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, **1**, 58-63.
- Narayanaswamy, V., Ninge Gowda, K.N. and Sudhakar, R., 2013. Dyeing and color fastness of natural dye from *psidium guajava* on silk, *Journal of Natural Fibers*, **10**, 257-270.
- Özdemir, H. and Bozok, T., 2020. Dyeing of wool yarn with natural dyes of *lactarius deliciosus* and *L.sanguifluus* from Turkey, *Tekstil ve Konfeksiyon*, **30**, 262-269
- Pawlak, P.M., Miszczak, A., Rosłonec, E., and Jarosz, M., 2006. Blue natural organic dyestuffs from textile dyeing to mural painting: separation and characterization of coloring matters present in elderberry, logwood and indigo. *Journal of Mass Spectrometry*, **41**, 613-622.
- Punrattanasin, N., Nakpathom, M., Somboon, B., Narumol, N., Rungruangkitkrai, N., ve Mongkholrattanasit, R., 2013. Silk fabric dyeing with natural dye from mangrove bark, *Industrial Crops and Products*, **49**, 122-129.
- Rossi, T., Silva, P.M.S., De Moura, L.F., Araujo, M.C., Brito, J.O. and Freeman, H.S., 2017. Waste from eucalyptus wood steaming as a natural dye source for textile fibers, *Journal of Cleaner Production*, **143**, 303-310.
- Şanlı, H.S. ve Uzgidim, G., 2020. Ekolojik baskı ile elibelinde motifinin uygulanması, *İdil Sanat ve Dil Dergisi*, **74**, 1610-1622.
- Seventekin, N., 2003. Kimyasal Tekstil Muayeneleri. Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon. Araştırma Uygulama Merkezi Yayını, 81.
- Tutak, M. ve Benli, H., 2008. Bazı bitkilerden elde edilen doğal boyar maddelerin yünü boyama özelliklerinin incelenmesi, *BAÜ FBE Dergisi*, **2**, 53-59.
- Vankar, P.S., 2011. Handbook of Natural Dyes for Industrial Applications. *National Institute of Industrial Research*, New Delhi/India. 432.
- Yılmaz, F., 2020. Ebegümeçi bitkisinin doğal boyarmadde olarak kullanılması, *Tekstil ve Mühendis*, **27**, 84-90.

Yılmaz, F. ve Bahtiyari, M.İ., 2017. Çeşitli bitkisel kaynaklarla yönlü kumaşların renklendirilmesi, *Tekstil ve Mühendis*, **24**, 62-71.

#### **İnternet Kaynakları**

1. <http://covid19.saglik.gov.tr/Eklenti/38673/0/covid-19-hastaizlemivefilyasyonpdf.pdf> (01.12.2020)

# Genelleştirilmiş 1-Tipinden Gauss Tasvirine Sahip Minkowski Uzayının Yarı-Riemann Alt Manifoldları

Burcu BEKTAŞ DEMİRCİ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yazılım Mühendisliği, 34445, İstanbul, TÜRKİYE.

e-posta: bbektas@fsm.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5611-5478>

Geliş Tarihi: 27.04.2022

Kabul Tarihi: 23.06.2022

## Öz

### Anahtar kelimeler

Genelleştirilmiş 1-Tipinden Gauss Tasviri; Dönel Yüzeyler; Minkowski Uzayı; Regle Alt Manifoldları.

Bu makalede, genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip Minkowski uzayındaki dönel yüzeyler ve regle alt manifoldları üzerine çalışılmıştır. İlk olarak, ikinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasviri ile genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri kavramları arasındaki ilişki verilmiştir. Daha sonra, 3-boyutlu Minkowski uzayında sabit ortalama eğriliğe sahip tümünden jeodezik olmayan herhangi bir yüzeyin genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olamayacağı ispatlanmıştır. Diğer bölümde,  $\mathbb{E}_1^3$  uzayındaki bütün dönel yüzeylerin genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip dönel yüzeylerle ilgili bir örnek verilmiştir. Son bölümde ise,  $\mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayındaki regle alt manifoldları üzerine çalışılmıştır ve genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip silindirik regle alt manifoldları incelenmiştir.

## Pseudo-Riemannian Submanifolds of Minkowski Space with Generalized 1-Type Gauss Map

### Abstract

### Keywords

Generalized 1-Type Gauss Map; Rotational Surfaces; Minkowski Space; Ruled Submanifolds.

In this article, we study on rotational surfaces and regle submanifolds of the Minkowski space with generalized 1-type Gauss map. First of all, we give a relation between notions of pointwise 1-type Gauss map of the second kind and generalized 1-type Gauss map. Then, we prove that any non-totally geodesic surface in 3-dimensional Minkowski space with constant mean curvature does not have a generalized 1-type Gauss map. In other section, we show that all rotational surfaces in  $\mathbb{E}_1^3$  have generalized 1-type Gauss map. Furthermore, we give an example for the rotational surface having generalized 1-type Gauss map. In last section, we study the ruled submanifolds in the Minkowski space  $\mathbb{E}_1^m$  and we examine the cylindrical ruled submanifolds having generalized 1-type Gauss map.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Sonlu tipten kavramı, Euclid uzayının alt manifoldları için ilk kez B.-Y. Chen tarafından ortaya atılmıştır (Chen 1973). Sonlu tipten tanımı aşağıdaki şekilde verilir:

$M$ ,  $\mathbb{E}^m$  Euclid uzayının bir alt manifoldu olmak üzere, alt manifoldun  $x$  yer vektörü  $\Delta$  Laplace operatörünün özvektörlerinin sonlu toplamı şeklinde ifade edilebiliyorsa,  $M$  alt manifolduna Euclid uzayının sonlu tipten alt manifoldu denir. Yani,  $x_0 \in \mathbb{E}^m$  sabit bir tasvir ve  $x_1, x_2, \dots, x_k$ 'lar ise  $\lambda_i \in \mathbb{R}$  için  $\Delta x_i = \lambda_i x_i$  eşitliğini sağlayan  $\mathbb{E}^m$  uzayında sabit olmayan tasvirler olmak üzere,  $x$  vektörü

$$x = x_0 + x_1 + \dots + x_k \quad (1)$$

şeklinde bir spektral ayrışımaya sahiptir. Bu spektral açılımda  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$  özdeğerleri ayrık ise, sonlu tipten  $M$  alt manifoldu  $k$ -tipinden alt manifold olarak adlandırılır. Sonlu tipten alt manifold tanımı, yarı-Euclid uzayının alt manifoldları için de benzer şekilde verilir (Chen 2011). Sonlu tipten alt manifoldların sınıflandırması ve karakterizasyonu ile ilgili literatürde birçok sonuç yer almaktadır. Elde edilen sonuçlardan bazıları için Chen (1996), Chen (2014) ve Chen (2015) kaynaklarına bakılabilir.

Sonlu tipten alt manifold tanımı daha sonra diferansiyellenebilir tasvirlerle genişletilmiş ve sonlu



tipten tasvir tanımı verilmiştir (Chen et al. 1986). Özellikle çalışmalar manifoldlar üzerinde önemli bir diferansiyellenebilir tasvir olan Gauss tasviri üzerine yoğunlaşmıştır (Chen and Piccinni 1987, Baikoussis and Blair 1992, Baikoussis et al. 1993, Baikoussis 1994, Yoon 2001). Euclid veya yarı-Euclid uzayındaki  $M$  alt manifoldunun  $G$  Gauss tasviri  $\lambda \in \mathbb{R}$  ve sabit  $C$  vektörü için,  $\Delta G = \lambda(G + C)$  eşitliğini sağlıyorsa,  $M$  alt manifolduna 1-tipinden Gauss tasvirine sahiptir denir (Chen vd. 1986, Chen and Piccinni 1987).

Ancak, zaman içinde 3-boyutlu Minkowski uzayında helikoid, Enneper yüzeyi, B-scroll ve dik çembersel koni gibi bazı özel yüzeylerin Gauss tasvirlerinin türevlenebilir  $f$  fonksiyonu ve sabit  $C$  vektörü için  $\Delta G = f(G + C)$  eşitliğini sağladığı görülmüştür (Kim and Yoon 2000, Ki et al. 2009). Bu durumda, Euclid veya yarı Euclid uzayının  $M$  alt manifoldunun  $G$  Gauss tasviri noktasal 1-tipinden olarak isimlendirilmiştir.  $\Delta G = f(G + C)$  denkleminde  $C = 0$  ise  $G$  Gauss tasviri birinci çeşit noktasal 1-tipinden,  $C \neq 0$  ise, ikinci çeşit noktasal 1-tipinden olarak adlandırılır.

Literatüre bakıldığında, Euclid veya yarı-Euclid uzayının noktasal 1-tipinden Gauss tasvirine sahip yüzeyleri ve hiperyüzeyleri ile ilgili elde edilmiş birçok sonuç bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları Choi ve Kim (2001), Kim ve Yoon (2004), Chen vd. (2005), Dursun (2007), Arslan vd. (2011), Dursun (2009), Ki vd. (2009), Dursun ve Bektaş (2014), Aksoyak ve Yaylı (2015), Bektaş ve Dursun (2015), Turgay (2015), Arslan ve Milousheva (2016), Milousheva ve Turgay (2016), Jung ve Kim (2018) ve İlim ve Öztürk (2019) ile verilir.

Daha sonra ise, bazı yüzeylerin Gauss tasvirlerinin 1-tipinden veya noktasal 1-tipinden tanımını sağlamadığı görülmüştür. Bu nedenle, Yoon vd. (2018) çalışmasında 1-tipinden ve noktasal 1-tipinden Gauss tasviri kavramının bir genellemesi olan genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri tanımını vermişlerdir. Genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri tanımı aşağıdaki şekildedir:

Euclid veya yarı-Euclid uzayının  $M$  alt manifoldunun Gauss tasviri  $G$ ,  $M$  üzerinde türevlenebilir  $f, g$  fonksiyonları ve  $C$  sabit vektörü için,

$$\Delta G = fG + gC \quad (2)$$

denklemini sağlıyorsa,  $M$  alt manifoldu genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahiptir denir. Bu tanımda, türevlenebilir  $f$  ve  $g$  fonksiyonları sıfırdan farklı sabit ise, 1-tipinden Gauss tasviri,  $f$  ve  $g$  fonksiyonları birbirine eşit ve sabit değil ise noktasal 1-tipinden Gauss tasviri kavramları elde edilir. Dolayısıyla, genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri kavramı 1-tipinden ve noktasal 1-tipinden tanımlarının genellemesi olduğu görülür. Ayrıca, eğer  $f$  ve  $g$  türevlenebilir fonksiyonları sıfır ise Gauss tasviri harmoniktir. Bu nedenle, bu çalışmada genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri tanımında  $f$  ve  $g$  sıfırdan farklı türevlenebilir fonksiyonlar olarak alınacaktır.

Genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri kavramı verildikten sonra, Euclid ve yarı-Euclid uzayındaki yüzeyler ve hiperyüzeyler için bazı önemli sonuçlar elde edilmiştir. Yoon vd. (2018) 3-boyutlu Minkowski uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip farklı yüzey aileleri ile ilgili sınıflandırma teoremleri elde etmişlerdir. Daha sonra, Yoon vd. (2018) 3-boyutlu Euclid uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip konik ve silindirik yüzeylerin karakterizasyonları yapmışlardır ve Euclid uzayında bütün silindirik regle hiperyüzeylerin genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, Choi ve Kim (2018) çalışmasında  $\mathbb{E}^3$  ve  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip silindirik ve silindirik olmayan regle yüzeylerin sınıflandırması yapmışlardır.

Daha sonra, Qian vd. (2020) çalışmasında ise, 3-boyutlu Minkowski uzayındaki genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip null scroll yüzeyleri için sınıflandırma teoremleri elde etmişlerdir. Ayrıca, Qian vd. (2021),  $\mathbb{E}^3$  uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip dönel yüzeyler ve kanal yüzeyleriyle ilgili sonuçlar elde edilmişler ve genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip bu yüzeylerle ilgili örnekler vermişlerdir.

Bu çalışmada ise, genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip Minkowski uzayının yarı-Riemann alt manifoldları üzerine sonuçlar elde edilecektir. İlk olarak, ikinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasviri ile genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri kavramları arasındaki ilişkiden bahsedilecektir. Daha sonra, 3-boyutlu Minkowski uzayında tümünden

jeodezik olmayan sabit ortalama eğriliğe sahip herhangi bir yüzeyin genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olamayacağı gösterilecektir. Diğer bölümde ise, 3-boyutlu Minkowski uzayındaki 4 tip dönel yüzey üzerine çalışacaktır. Bu dönel yüzeylerin genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olduğu gösterilecektir ve bu dönel yüzeyler için (2) denklemini sağlayan türevlenebilir  $f, g$  fonksiyonları ve  $C$  sabit vektörü belirlenecektir. Elde edilen sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için,  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip bir dönel yüzey örneği ve Wolfram Mathematica 9.0<sup>®</sup> programı kullanılarak oluşturulmuş grafiği verilecektir. Son kısımda,  $\mathbb{E}_1^m$  uzayındaki regle alt manifoldları üzerine çalışılacak ve genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip silindirik regle alt manifoldları incelenecektir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu bölümde, bu çalışma boyunca kullanılacak olan temel kavramlardan ve teoremlerden bahsedilecektir. Daha detaylı bilgi için O'Neill (1983) kitabına bakılabilir.

$(x_1, x_2, \dots, x_m) \in \mathbb{R}^m$  olmak üzere,  $\mathbb{E}_s^m$  aşağıda verilen metriğe sahip bir uzay olsun.

$$g = -\sum_{i=1}^s dx_i^2 + \sum_{j=s+1}^m dx_j^2. \quad (3)$$

$(\mathbb{E}_s^m, g)$  uzayına  $m - s$  boyutlu,  $s$  -indeksli yarı-Euclid uzayı denir.  $s = 1$  ise,  $(\mathbb{E}_1^m, g)$  uzayına  $m$  -boyutlu Minkowski uzayı denir.

$v \in \mathbb{E}_s^m$  olmak üzere,  $v = 0$  veya  $\langle v, v \rangle > 0$  ise,  $v$  vektörüne uzaysal,  $\langle v, v \rangle < 0$  ise,  $v$  vektörüne zamansal,  $\langle v, v \rangle = 0$  ise  $v$  vektörüne ışıksaldır denir. Bu durumda,  $v \in \mathbb{E}_s^m$  vektörünün normu  $\|v\| = \sqrt{|\langle v, v \rangle|}$  şeklinde tanımlanır.

$M, \mathbb{E}_s^m$  Minkowski uzayının yönlendirilmiş  $n$  -boyutlu  $p$  indeksli bir yarı-Riemann alt manifoldu olsun.  $\nabla$  ve  $\tilde{\nabla}$  sırasıyla  $M$  ve  $\mathbb{E}_s^m$  uzayının Levi-Civita konneksiyonları göstermek üzere, Gauss ve Weingarten formülleri aşağıdaki şekilde verilir:

$$\tilde{\nabla}_X Y = \nabla_X Y + h(X, Y), \quad (4)$$

$$\tilde{\nabla}_X \xi = -A_\xi(X) + D_X \xi. \quad (5)$$

Burada,  $X, Y$  teğet vektör alanlarını,  $\xi$  normal vektör alanını,  $h$  ikinci esas formu,  $A_\xi, \xi$  vektörü doğrultusundaki şekil operatörünü ve  $D$  normal konneksiyonu göstermektedir.  $h$  ikinci esas formu ve  $A_\xi$  şekil operatörü arasındaki ilişki

$$\langle A_\xi(X), Y \rangle = \langle h(X, Y), \xi \rangle \quad (6)$$

denklemleri ile verilir.

$\mathbb{E}_s^m$  uzayında,  $M$  yarı-Riemann alt manifoldu üzerinde  $e_1, e_2, \dots, e_n$  vektörleri  $M$ 'ye teğet ve  $e_{n+1}, e_{n+2}, \dots, e_m$  vektörleri  $M$ 'ye normal olmak üzere,  $\{e_1, e_2, \dots, e_m\}$  şeklinde ortonormal bir çatı alanı seçilebilir. Burada,  $i, j = 1, 2, \dots, m$  olmak üzere,  $\langle e_i, e_i \rangle = \varepsilon_i = \pm 1$  ve  $i \neq j$  için  $\langle e_i, e_j \rangle = 0$  dır. Bu durumda,  $M$  alt manifoldunun  $\mathbb{E}_s^m$  uzayındaki ortalama eğrilik vektör alanı

$$\vec{H} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i h(e_i, e_i) \quad (7)$$

şeklinde tanımlanır.  $\vec{H} = 0$  ise,  $\mathbb{E}_s^m$  uzayındaki  $M$  yarı-Riemann alt manifoldu minimal olarak isimlendirilir.  $h$  sıfıra eşit ise,  $M$  yarı-Riemann alt manifoldu tümten jeodeziktir. Ayrıca,  $M$  üzerindeki türevlenebilir  $f$  fonksiyonun gradiyenti

$$\text{grad}(f) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i e_i(f) e_i \quad (8)$$

ve  $M$  yarı-Riemann alt manifoldu üzerindeki indirgenmiş metrikten elde edilen Laplace operatörü

$$\Delta = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i (\nabla_{e_i} e_i - e_i e_i) \quad (9)$$

şeklinde tanımlanır.

$G(n, m), \mathbb{E}_s^m$  uzayında orjinden geçen yönlendirilmiş tüm  $n$  -düzlemleri içeren Grassmaniye manifoldu olmak üzere,  $M$  yarı-Riemann alt manifoldu üzerinde Gauss tasviri  $G$  aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$G: M \rightarrow G(n, m) \subset \mathbb{E}_t^N$$

$$p \rightarrow (e_1 \wedge e_2 \wedge \dots \wedge e_n)(p). \quad (10)$$

Burada,  $N = \binom{m}{n}$  dir. Yani,  $G$  Gauss tasviri,  $M$  üzerindeki bir  $p$  noktasını  $M$ 'nin  $p$  noktasındaki teğet uzayının paralel kaydırılması sonucu elde edilen  $n$ -düzlemine götüren türevlenebilir bir tasvirdir (Chen and Piccinni 1987). Benzer şekilde, Gauss tasviri,  $M$  yarı-Riemann alt manifoldunun normal vektörleri kullanılarak da tanımlanabilir (Kim and Yoon 2004).

$M$  yarı-Riemann alt manifoldunun,  $\mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayının hiperyüzeyi olması durumunda,  $G$  Gauss tasvirinin Laplasiyeni aşağıdaki teorem ile verilmiştir (Dursun 2009).

**Teorem 2.1. (Dursun 2009)**  $M$ ,  $\mathbb{E}_1^{n+1}$  Minkowski uzayının hiperyüzeyi olmak üzere,  $M$  hiperyüzeyinin Gauss tasviri  $G$ 'nin Laplasiyeni

$$\Delta G = \varepsilon_G \|A_G\|^2 G + n \text{grad}(H) \quad (11)$$

şeklindedir. Burada,  $A_G$ ,  $M$  hiperyüzeyinin  $G$  Gauss tasviri boyunca şekil operatörü,  $\|A_G\|^2 = \text{tr}(A_G A_G)$ ,  $H$ ,  $M$ 'nin ortalama eğriliği ve  $\langle G, G \rangle = \varepsilon_G$ 'dir.

$M$ ,  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayının dejenere olmayan bir yüzeyi olsun.  $\{e_1, e_2\}$ ,  $M$  üzerinde teğet ortonormal bir çatı alanı olmak üzere,  $\mathbb{E}_1^3$ 'teki  $C$  vektörü  $\{e_1, e_2, G\}$  bazına göre

$$C = \varepsilon_1 C_1 e_1 + \varepsilon_2 C_2 e_2 + \varepsilon_G C_G G \quad (12)$$

şeklinde yazılır.  $C$  vektörünün sabit olması için sağlaması gereken eşitliklerle ilgili aşağıdaki yardımcı teorem verilmiştir (Dursun and Coşkun 2012).

**Yardımcı Teorem 2.2. (Dursun and Coşkun 2012)**

(12) denklemi ile verilen  $C$  vektörünün sabit olabilmesi için,  $C$ 'nin bileşenlerinin aşağıda verilen denklemleri sağlaması gerekir.

$$e_1(C_1) + \varepsilon_2 \omega_{21}(e_1) C_2 - \varepsilon_G h_{11}^3 C_G = 0, \quad (13)$$

$$e_1(C_2) + \varepsilon_1 \omega_{12}(e_1) C_1 - \varepsilon_G h_{12}^3 C_G = 0, \quad (14)$$

$$e_1(C_G) + \varepsilon_1 h_{11}^3 C_1 + \varepsilon_2 h_{12}^3 C_2 = 0, \quad (15)$$

$$e_2(C_1) + \varepsilon_2 \omega_{21}(e_2) C_2 - \varepsilon_G h_{21}^3 C_G = 0, \quad (16)$$

$$e_2(C_2) + \varepsilon_1 \omega_{12}(e_2) C_1 - \varepsilon_G h_{22}^3 C_G = 0, \quad (17)$$

$$e_2(C_G) + \varepsilon_1 h_{12}^3 C_1 + \varepsilon_2 h_{22}^3 C_2 = 0. \quad (18)$$

Ayrıca,  $M$ ,  $\mathbb{E}_1^3$  uzayının dejenere olmayan bir yüzeyi olması durumunda Gauss eğriliği  $K$  aşağıdaki şekilde verilir:

$$K = \varepsilon_G \det(A_G). \quad (19)$$

$K = 0$  ise,  $M$  yüzeyi düz olarak isimlendirilir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde, ilk olarak genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri ile ikinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasviri arasındaki ilişki kurulacaktır. Daha sonrasında,  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip yüzeyler üzerine çalışılacaktır.

Genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri ile ikinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasviri arasındaki bağlantı için öncelikle  $\mathbb{E}_1^3$  uzayındaki dik koni örneği verilecektir.

**Örnek 3.1.** (Kim et al. 2009)  $M$ ,  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında aşağıdaki denklemlerle parametrizasyonu verilen bir dik koni yüzeyi olsun.

$$X(u, v) = (au, u \cos v, u \sin v) \quad (20)$$

Burada,  $u > 0$  ve  $a > 1$  dür.  $M$  yüzeyinin Gauss tasviri  $G$  aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$G = -\frac{1}{\sqrt{a^2 - 1}}(1, a \cos u, a \sin u) \quad (21)$$

ve  $G$ 'nin Laplasiyeni

$$\Delta G = \frac{1}{u^2} \left( G + \left( \frac{1}{\sqrt{a^2 - 1}}, 0, 0 \right) \right) \quad (22)$$

şeklinde bulunur. Böylece,  $G$  tasvirinin  $f(u) = \frac{1}{u^2}$  fonksiyonu ve  $C = \left( \frac{1}{\sqrt{a^2 - 1}}, 0, 0 \right)$  sabit vektörü için,  $\Delta G = f(G + C)$  denklemini sağladığı görülür. Dolayısıyla,  $M$  yüzeyi ikinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasvirine sahiptir. Diğer taraftan, (22) ile verilen denklem

$$\Delta G = \frac{1}{u^2} G + \frac{1}{u^2 \sqrt{a^2 - 1}} (1, 0, 0) \quad (23)$$

olarak da yazılabilir. Bu durumda ise,  $f(u) = \frac{1}{u^2}$  ve  $g(u) = \frac{1}{u^2 \sqrt{a^2 - 1}}$  fonksiyonları ve  $C = (1, 0, 0)$  sabit vektörü için,  $G$  Gauss tasviri (2) denklemini sağlar. Yani,  $f \neq g$  fonksiyonları için,  $M$  yüzeyi genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahiptir. Burada,  $\frac{f}{g} = \sqrt{a^2 - 1}$ , yani sıfırdan farklı bir sabit olduğu görülür.

Bu örnekten yararlanılarak,  $\mathbb{E}_s^m$  yarı-Euclid uzayının yarı-Riemann alt manifoldu için, ikinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasviri ile genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri arasındaki ilişkiyi veren aşağıdaki teorem ispatlanacaktır.

**Teorem 3.2.** Yarı-Euclid uzayının yarı-Riemann alt manifoldunun Gauss tasviri için aşağıda verilen ifadeler denktir:

- (i.)  $f$  sıfırdan farklı türevlenebilir fonksiyon ve  $C$  ışksal olmayan sabit vektör olmak üzere, Gauss tasviri ikinci çeşit noktasal 1-tipindedir.
- (ii.)  $f, g$  sıfırdan farklı ve birbiriyle orantılı türevlenebilir fonksiyonlar ve  $C$  ışksal olmayan sabit vektörü olmak üzere, Gauss tasviri genelleştirilmiş 1-tipindedir.

**İspat.**  $M, \mathbb{E}_s^m$  yarı-Euclid uzayının yarı-Riemann alt manifoldu ve  $G, M'$ 'nin Gauss tasviri olsun.

(i)  $\rightarrow$  (ii)  $G$  Gauss tasviri, sıfırdan farklı türevlenebilir  $f$  fonksiyonu ve ışksal olmayan  $C$  vektörü için,  $\Delta G = f(G + C)$  denklemini sağlar. Bu durumda,  $C \in \mathbb{E}_s^m$  ışksal olmayan sabit bir vektör olduğundan,  $\tilde{C} = \frac{C}{\|C\|}$  şeklinde  $\mathbb{E}_s^m$ 'de  $\tilde{C}$  sabit vektörü tanımlanabilir. Böylece, sıfırdan farklı türevlenebilir  $f$  ve  $g = \|C\|f$  fonksiyonları ve ışksal olmayan sabit  $\tilde{C}$  vektörü için,  $G$  Gauss tasviri (2) denklemini sağlar. Yani,  $G$  Gauss tasviri genelleştirilmiş 1-tipindedir.

(ii)  $\rightarrow$  (i)  $G$  Gauss tasviri sıfırdan farklı birbiriyle orantılı türevlenebilir  $f, g$  fonksiyonları ve ışksal olmayan sabit  $C$  vektörü için, (2) denklemini

sağlasın. Bu durumda, sıfırdan farklı  $\alpha$  sabiti için,  $g = \alpha f$  şeklinde yazılır ve  $\Delta G = f(G + \alpha C)$  ifadesi elde edilir. Böylece,  $G$  Gauss tasvirinin türevlenebilir  $f$  fonksiyonu ve  $\alpha C$  sabit vektörü için, ikinci çeşit noktasal 1-tipinden olduğu görülür. Böylece ispat tamamlanır.

**Teorem 3.3.**  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında sabit ortalama eğriliğe sahip tümünden jeodezik olmayan bir yüzey genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olamaz.

**İspat.**  $M, \mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında tümünden jeodezik olmayan ve  $H$  sabit ortalama eğriliğine sahip bir yüzey olsun.  $M$  yüzeyinin Gauss tasviri genelleştirilmiş 1-tipinden ise, (2), (8), (11) ve (12) denklemlerinden aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$\varepsilon_G f + g C_G = \|A_G\|^2, \quad (24)$$

$$g C_1 = 2e_1(H), \quad (25)$$

$$g C_2 = 2e_2(H). \quad (26)$$

$H$  sabit olduğundan, (25) ve (26) denklemlerinden  $g C_1 = g C_2 = 0$  olur. Diğer taraftan,  $G$  Gauss tasviri genelleştirilmiş 1-tipinden ise, türevlenebilir  $g$  fonksiyonu sıfırdan farklı olmalıdır. Dolayısıyla,  $C_1 = C_2 = 0$  olur. Bu durum, (13)-(18) denklemlerinde kullanılırsa,

$$h_{11}^3 C_G = h_{12}^3 C_G = h_{22}^3 C_G = 0, \quad (27)$$

$$e_1(C_G) = e_2(C_G) = 0 \quad (28)$$

ifadeleri elde edilir. Buradan, (28) denkleminde  $C_G$  bileşeninin sıfırdan farklı bir sabit olduğu görülür. Dolayısıyla, (27) denkleminde  $h_{11}^3 = h_{12}^3 = h_{22}^3 = 0$ , yani,  $M$  yüzeyi tümünden jeodezik olur. Bu nedenle,  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında sabit ortalama eğriliğe sahip tümünden jeodezik olmayan  $M$  yüzeyi genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olamaz. Böylece ispat tamamlanır.

Yukarıdaki ispattan,  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında sabit ortalama eğriliğe sahip tümünden jeodezik olmayan bir yüzeyin birinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olduğu görülür.

### 3.1 $\mathbb{E}_1^3$ Minkowski Uzayında Genelleştirilmiş 1-Tipinden Gauss Tasvirine Sahip Dönel Yüzeyler

Ki vd. (2009) çalışmasında 3-boyutlu Minkowski uzayında birinci çeşit ve ikinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasvirine sahip dönel yüzeyler için sonuçlar elde etmişlerdir. Bu bölümde ise, 3-boyutlu Minkowski uzayındaki dönel yüzeylerden genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olanlar incelenecektir. Bu nedenle, ilk olarak bu dönel yüzeylerin parametrisasyonları ve yüzeylere ait geometrik büyüklükler verilecektir.

$I \subset \mathbb{R}$  açık bir aralık olmak üzere,  $\alpha: I \rightarrow \Pi \subset \mathbb{E}_1^3$  düzlemsel düzgün bir eğri ve  $\ell$ ,  $\Pi$  düzleminde  $\alpha$  eğrisini kesmeyen bir doğru olsun. Bu durumda,  $\ell$  doğrusunu tamamiyle sabit bırakan  $T_1$ ,  $T_2$  ve  $T_3$  dönüşümleri altında değişmez kalan yüzeye  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında  $\ell$  dönme eksenine sahip dönel yüzey denir. Ayrıca, burada  $\alpha$  eğrisine dönel yüzeyin profil eğrisi denir.  $T_1$ ,  $T_2$  ve  $T_3$  dönüşümleri aşağıdaki şekilde verilir.

$$T_1 = \begin{pmatrix} \cosh t & \sinh t & 0 \\ \sinh t & \cosh t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad t \in \mathbb{R}, \quad (29)$$

$$T_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos t & -\sin t \\ 0 & \sin t & \cos t \end{pmatrix}, \quad 0 \leq t < 2\pi, \quad (30)$$

$$T_3 = \begin{pmatrix} 1 + \frac{t^2}{2} & -\frac{t^2}{2} & t \\ \frac{t^2}{2} & 1 - \frac{t^2}{2} & t \\ t & -t & 1 \end{pmatrix}, \quad (31)$$

$t \in \mathbb{R}$ .

Böylece,  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında dönel yüzeylerin parametrisasyonları sırasıyla aşağıdaki şekilde verilir (Ki vd. 2009).

*Durum I:* Dönme eksen  $\ell_1$  uzaysal bir doğru olsun. Yani,  $\ell_1$  üretici  $(0, 0, 1)$  uzaysal vektörü olan bir doğrudur. Genelliği bozmaksızın,  $\mathbb{E}_1^3$  uzayının 2 –boyutlu alt uzayında uzanan iki farklı düzgün eğri seçilebilir. Bu durumda, bu eğrilerinden birini profil eğrisi olarak kabul eden ve (29) denklemi ile verilen  $T_1$  dönüşümü altında değişmez kalan iki çeşit dönel yüzey tanımlanır.

*Durum II(a):*  $\alpha$ , yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş

$$\alpha(s) = (0, \phi(s), \psi(s)) \quad (32)$$

şeklinde verilen düzgün bir eğri olsun. Yani,  $\phi'^2(s) + \psi'^2(s) = 1$  olur. Bu durumda,  $x_2x_3$  – düzleminde uzanan  $\alpha$  eğrisini profil eğrisi olarak kabul eden ve  $T_1$  dönüşümü altında değişmez kalan  $M$  dönel yüzeyinin bir parametrisasyonu aşağıdaki şekilde verilir:

$$X(s, t) = (\phi(s) \sinh t, \phi(s) \cosh t, \psi(s)) \quad (33)$$

Burada,  $t \in \mathbb{R}$  dir.  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında,  $e_1, e_2$  vektörleri  $M$  yüzeyine teğet,  $G$  vektörü  $M$  yüzeyine normal olmak üzere,

$$e_1 = \frac{\partial}{\partial s}, \quad e_2 = \frac{1}{\phi(s)} \frac{\partial}{\partial t}; \quad \phi(s) > 0, \quad (34)$$

$$G = (\psi'(s) \sinh t, \psi'(s) \cosh t, -\phi'(s)) \quad (35)$$

şeklinde  $M$  yüzeyi için  $\{e_1, e_2, G\}$  ortonormal bir çatı alanı seçilebilir. Burada,  $\langle e_1, e_1 \rangle = \langle G, G \rangle = -\langle e_2, e_2 \rangle = 1$  şeklindedir. Böylece, (33) denklemi ile verilen  $M$  dönel yüzeyinin daima zamansal bir yüzey olduğu görülür. Bu dönel yüzeye ait Levi-Civita konneksiyonları

$$\tilde{\nabla}_{e_1} e_1 = -\kappa G, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} e_1 = \frac{\phi'}{\phi} e_2, \quad (36)$$

$$\tilde{\nabla}_{e_1} e_2 = 0, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} e_2 = \frac{1}{\phi} (\phi' e_1 + \psi' G), \quad (37)$$

$$\tilde{\nabla}_{e_1} G = \kappa e_1, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} G = \frac{\psi'}{\phi} e_2 \quad (38)$$

denklemleri ile verilir. Burada,  $\kappa$  profil eğrisi  $\alpha$ 'nın eğriliğidir ve  $\kappa = \phi' \psi'' - \phi'' \psi'$  ifadesi ile verilir. Böylece, (7) ve (19) denklemlerinden  $\mathbb{E}_1^3$  uzayındaki  $M$  yüzeyine ait ortalama eğrilik  $H$  ve Gauss eğriliği  $K$  sırasıyla aşağıdaki şekilde bulunur:

$$H = -\frac{1}{2} \left( \kappa + \frac{\psi'}{\phi} \right), \quad (39)$$

$$K = -\frac{\phi''}{\phi}. \quad (40)$$

(11) denkleminde  $G$  Gauss tasvirinin Laplasiyeni

$$\Delta G = \left( \kappa^2 + \frac{\psi'^2}{\phi^2} \right) G - \left( \kappa' + \frac{\psi''}{\phi} - \frac{\psi'\phi'}{\phi^2} \right) e_1 \quad (41)$$

olarak hesaplanır.

Şimdi,  $M$  yüzeyinin Gauss tasvirinin genelleştirilmiş 1-tipinden olması durumu incelenecektir.

(35) denklemi ile verilen  $G$  Gauss tasvirinin genelleştirilmiş 1-tipinden olduğu varsayalım. Bu durumda, (2), (12) ve (41) denklemleri kullanılarak aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$f + gC_G = \kappa^2 + \frac{\psi'^2}{\phi^2}, \quad (42)$$

$$gC_1 = -\kappa' - \frac{\psi''}{\phi} + \frac{\psi'\phi'}{\phi^2}, \quad (43)$$

$$gC_2 = 0. \quad (44)$$

$g$  sıfırdan farklı olduğundan, (44) denkleminde  $C_2 = 0$  olarak bulunur.  $C_2 = h_{12}^3 = 0$  olduğu, (16) ve (18) denklemlerinde kullanılırsa,  $e_2(C_1) = e_2(C_G) = 0$  olarak bulunur. Dolayısıyla, sabit  $C$  vektörünün,  $C_1$  ve  $C_G$  bileşenleri sadece  $s$ 'ye bağlıdır. Bu durumda, (13), (15) ve (17) denklemlerinden

$$C_1' = -\kappa C_G, \quad (45)$$

$$C_G' = \kappa C_1, \quad (46)$$

$$\phi'(s)C_1 + \psi'(s)C_G = 0 \quad (47)$$

ifadeleri elde edilir. (45) ve (46) denklemlerinden sıfırdan farklı  $d$  sabiti için,  $C_1^2 + C_G^2 = d^2$  olarak bulunur. Dolayısıyla,  $C$  sabit vektörü uzaysal bir vektördür. Profil eğrisinin tanımlandığı  $I$  aralığı üzerinde,  $\phi'(s) \neq 0$  dir. Dolayısıyla,  $C_1^2 + C_G^2 = d^2$  eşitliği (47) denklemiyle birlikte göz önüne alınırsa

$$C_1 = \pm d\psi'(s), \quad C_G = \mp d\phi'(s) \quad (48)$$

olarak bulunur. Bu durumda, (12), (34), (35) ve (48) denklemlerinden sabit  $C \in \mathbb{E}_1^3$  vektörü

$$C = \pm d(0, 0, 1) \quad (49)$$

şeklinde yazılır. Dolayısıyla,  $C$ ,  $\ell_1$  doğrusuna paraleldir. Ayrıca, (42) ve (43) denklemlerinden (2) denklemini sağlayan türevlenebilir  $f$  ve  $g$  fonksiyonları

$$f(s) = \kappa^2 + \frac{\psi'^2}{\phi^2} \quad (50)$$

$$- \frac{\phi'}{\psi'} \left( \kappa' + \frac{\psi''}{\phi} - \frac{\psi'\phi'}{\phi^2} \right),$$

$$g(s) = \pm \frac{1}{d\psi'} \left( \kappa' + \frac{\psi''}{\phi} - \frac{\psi'\phi'}{\phi^2} \right) \quad (51)$$

şeklinde bulunur.

*Durum I(b):*  $\alpha_1$ , yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş

$$\alpha_1(s) = (\phi(s), 0, \psi(s)) \quad (52)$$

şeklinde verilen düzgün bir eğri olsun. Yani,  $\psi'^2(s) - \phi'^2(s) = \varepsilon = \pm 1$  dir.  $x_1x_3$  -düzleminde uzanan  $\alpha_1$  eğrisini profil eğrisi olarak kabul eden ve  $T_1$  dönüşümü altında değişmez kalan  $M_1$  dönel yüzeyinin bir parametrizasyonu aşağıdaki şekilde verilir:

$$X_1(s, t) = (\phi(s) \cosh t, \phi(s) \sinh t, \psi(s)). \quad (53)$$

Burada,  $t \in \mathbb{R}$  dir.  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında,  $e_1, e_2$  vektörleri  $M_1$  yüzeyine teğet,  $G$  vektörü  $M_1$  yüzeyine normal olmak üzere,

$$e_1 = \frac{\partial}{\partial s}, \quad e_2 = \frac{1}{\phi(s)} \frac{\partial}{\partial t}; \quad \phi(s) > 0, \quad (54)$$

$$G = (\psi'(s) \cosh t, \psi'(s) \sinh t, \phi'(s)) \quad (55)$$

şeklinde  $M_1$  yüzeyi için  $\{e_1, e_2, G\}$  şeklinde bir ortonormal çatı alanı seçilebilir. Burada,  $\langle e_1, e_1 \rangle = -\langle G, G \rangle = \varepsilon$  ve  $\langle e_2, e_2 \rangle = 1$  dir.  $\varepsilon = 1$  ise,  $M_1$  yüzeyi uzaysal;  $\varepsilon = -1$  ise,  $M_1$  yüzeyi zamansal bir yüzey olur. Bu dönel yüzeye ait Levi-Civita konneksiyonları

$$\tilde{\nabla}_{e_1} e_1 = -\varepsilon \kappa G, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} e_1 = \frac{\phi'}{\phi} e_2, \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nabla}_{e_1} e_2 = 0, \tilde{\nabla}_{e_2} e_2 &= \frac{\varepsilon}{\phi} (-\phi' e_1 \\ &+ \psi' G), \end{aligned} \quad (57)$$

$$\tilde{\nabla}_{e_1} G = -\varepsilon \kappa e_1, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} G = \frac{\psi'}{\phi} e_2 \quad (58)$$

denklemleri ile verilir. Burada,  $\kappa$  profil eğrisi  $\alpha_1$ 'in eğriliğidir ve  $\kappa = \phi' \psi'' - \phi'' \psi'$  eşitliği ile verilir. Böylece, (7) ve (19) denklemlerinden  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında  $M_1$  yüzeyine ait ortalama eğrilik  $H$  ve Gauss eğriliği  $K$  sırasıyla aşağıdaki şekilde bulunur:

$$H = \frac{1}{2} \left( \varepsilon \kappa - \frac{\psi'}{\phi} \right), \quad (59)$$

$$K = \varepsilon \frac{\phi''}{\phi}. \quad (60)$$

(11) denklemden  $G$  Gauss tasvirinin Laplasiyeni

$$\begin{aligned} \Delta G = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{\psi'^2}{\phi^2} \right) G \\ + \left( \kappa' - \varepsilon \frac{\psi''}{\phi} + \varepsilon \frac{\psi' \phi'}{\phi^2} \right) e_1 \end{aligned} \quad (61)$$

olarak elde edilir.

Şimdi,  $M_1$  yüzeyinin Gauss tasvirinin genelleştirilmiş 1-tipinden olması durumu incelenecektir.

(55) denklemi ile verilen  $G$  Gauss tasviri genelleştirilmiş 1-tipinden olduğu varsayalım. Bu durumda, (2), (12) ve (61) denklemlerinden aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$f - \varepsilon g C_G = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{\psi'^2}{\phi^2} \right), \quad (62)$$

$$g C_1 = \varepsilon \kappa' - \frac{\psi''}{\phi} + \frac{\psi' \phi'}{\phi^2}, \quad (63)$$

$$g C_2 = 0. \quad (64)$$

$g$  fonksiyonu sıfırdan farklı olduğundan, (64) denklemden  $C_2 = 0$  olarak bulunur.  $C_2 = h_{12}^3 = 0$  olduğu (16) ve (18) denklemlerinde kullanılırsa,

$e_2(C_1) = e_2(C_G) = 0$  olarak bulunur. Dolayısıyla,  $C$  vektörünün,  $C_1$  ve  $C_G$  bileşenleri sadece  $s$ 'ye bağlıdır. Bu durumda, (13), (15) ve (17) denklemlerinden aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$C_1' = -\varepsilon \kappa C_G, \quad (65)$$

$$C_G' = -\varepsilon \kappa C_1, \quad (66)$$

$$\phi'(s) C_1 - \psi'(s) C_G = 0. \quad (67)$$

Buradan, (65) ve (66) denklemleri kullanılarak,  $d$  sıfırdan farklı bir sabit olmak üzere,  $C_1^2 - C_G^2 = d$  elde edilir. Profil eğrisinin tanımlandığı  $I$  aralığı üzerinde,  $\phi'(s) \neq 0$  dir. Bu durumda, (67) denklemden

$$C_1 = \pm \sqrt{\varepsilon d} \psi'(s), \quad C_G = \pm \sqrt{\varepsilon d} \phi'(s) \quad (68)$$

olarak bulunur. Burada,  $\varepsilon d > 0$  olur. Ayrıca,  $\varepsilon = 1$  ise, sabit  $C$  vektörü uzaysal ve  $\varepsilon = -1$  ise, sabit  $C$  vektörü zamansal bir vektördür. (12), (54), (55) ve (68) denklemlerinden sabit  $C$  vektörünün

$$C = \pm \sqrt{\varepsilon d} (0, 0, 1) \quad (69)$$

şeklinde olduğu görülür. Yani,  $C$  vektörü  $\ell_1$  doğrusuna paraleldir. Ayrıca, (62) ve (63) denklemlerinden (2) eşitliğini sağlayan türevlenebilir  $f$  ve  $g$  fonksiyonları

$$f(s) = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{\psi'^2}{\phi^2} \right) \quad (70)$$

$$+ \varepsilon \frac{\phi'}{\psi'} \left( \kappa' - \frac{\psi''}{\phi} + \frac{\psi' \phi'}{\phi^2} \right),$$

$$g(s) = \pm \frac{1}{\sqrt{\varepsilon d} \psi'} \left( \varepsilon \kappa' - \frac{\psi''}{\phi} + \frac{\psi' \phi'}{\phi^2} \right) \quad (71)$$

olarak bulunur.

*Durum II:* Dönme eksenini  $\ell_2$  zamansal bir doğru olsun. Yani,  $\ell_2$  üretici  $(1, 0, 0)$  zamansal vektörü olan doğrudur.  $\alpha_2$ , yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş

$$\alpha_2(s) = (\phi(s), \psi(s), 0) \quad (72)$$

şeklinde verilen düzgün bir eğri olsun. Yani,  $\psi'^2(s) - \phi'^2(s) = \varepsilon = \pm 1$  dir.  $x_1 x_2$  -düzleminde uzanan  $\alpha_2$  eğrisini profil eğrisi olarak kabul eden ve

(30) denklemi ile verilen  $T_2$  dönüşümü altında değişmez kalan  $M_2$  dönel yüzeyinin bir parametrizasyonu aşağıdaki şekilde verilir:

$$X_2(s, t) = (\phi(s), \psi(s) \cos t, \psi(s) \sin t). \quad (73)$$

Burada,  $0 \leq t < 2\pi$  dir.  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında,  $e_1, e_2$  vektörleri  $M_2$  yüzeyine teğet,  $G$  vektörü  $M_2$  yüzeyine normal olmak üzere,

$$e_1 = \frac{\partial}{\partial s}, \quad e_2 = \frac{1}{\psi(s)} \frac{\partial}{\partial t}; \quad \psi(s) > 0, \quad (74)$$

$$G = -(\psi'(s), \phi'(s) \cos t, \phi'(s) \sin t) \quad (75)$$

şeklinde  $M_2$  yüzeyi üzerinde  $\{e_1, e_2, G\}$  ortonormal bir çatı alanı seçilebilir. Burada,  $\langle e_1, e_1 \rangle = -\langle G, G \rangle = \varepsilon$  ve  $\langle e_2, e_2 \rangle = 1$  dir.  $\varepsilon = 1$  ise,  $M_2$  yüzeyi uzaysal;  $\varepsilon = -1$  ise,  $M_2$  yüzeyi zamansal bir yüzey olur. Bu yüzeye ait Levi-Civita konneksiyonları

$$\tilde{\nabla}_{e_1} e_1 = \varepsilon \kappa G, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} e_1 = \frac{\psi'}{\psi} e_2, \quad (76)$$

$$\tilde{\nabla}_{e_1} e_2 = 0, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} e_2 = -\frac{\varepsilon}{\psi} (\psi' e_1 + \phi' G), \quad (77)$$

$$\tilde{\nabla}_{e_1} G = \varepsilon \kappa e_1, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} G = -\frac{\phi'}{\psi} e_2 \quad (78)$$

denklemleri ile verilir. Burada,  $\kappa, \alpha_2$  profil eğrisinin eğriliğidir ve  $\kappa = \phi' \psi'' - \psi' \phi''$  ifadesi ile verilir. Böylece, (7) ve (19) denklemlerinden  $\mathbb{E}_1^3$  uzayındaki  $M_2$  yüzeyine ait ortalama eğrilik  $H$  ve Gauss eğriliği  $K$  sırasıyla aşağıdaki şekilde bulunur:

$$H = -\frac{1}{2} \left( \varepsilon \kappa - \frac{\phi'}{\psi} \right), \quad (79)$$

$$K = -\varepsilon \frac{\psi''}{\psi}. \quad (80)$$

(11) denkleminde  $M_2$  dönel yüzeyine ait  $G$  Gauss tasvirinin Laplasiyeni

$$\Delta G = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{\phi'^2}{\psi^2} \right) G \quad (81)$$

$$-\left( \kappa' - \varepsilon \frac{\phi''}{\psi} + \varepsilon \frac{\psi' \phi'}{\psi^2} \right) e_1$$

olarak elde edilir.

Şimdi,  $M_2$  yüzeyinin Gauss tasvirinin genelleştirilmiş 1-tipinden olması durumu incelenecektir.

(75) denklemi ile verilen  $G$  Gauss tasvirinin genelleştirilmiş 1-tipinden olduğu varsayalım. Bu durumda, (2), (12) ve (81) denklemlerinden

$$f - \varepsilon g C_G = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{\phi'^2}{\psi^2} \right), \quad (82)$$

$$g C_1 = -\varepsilon \kappa' + \frac{\phi''}{\psi} - \frac{\psi' \phi'}{\psi^2}, \quad (83)$$

$$g C_2 = 0 \quad (84)$$

eşitlikleri elde edilir.  $g \neq 0$  olduğundan, (84) denkleminde  $C_2 = 0$  bulunur.  $C_2 = h_{12}^3 = 0$  olduğu, (16) ve (18) denklemlerinde kullanılırsa,  $e_2(C_1) = e_2(C_G) = 0$  olarak bulunur. Dolayısıyla,  $C$  vektörünün,  $C_1$  ve  $C_G$  bileşenleri sadece  $s$ 'ye bağlıdır. Bu durumda, (13), (15) ve (17) denklemlerinden aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$C_1' = \varepsilon \kappa C_G, \quad (85)$$

$$C_G' = \varepsilon \kappa C_1, \quad (86)$$

$$\psi'(s) C_1 + \phi'(s) C_G = 0 \quad (87)$$

denklemleri bulunur. (85) ve (86) eşitliklerinden, sıfırdan farklı  $d$  sabiti için,  $C_1^2 - C_G^2 = d$  elde edilir. Profil eğrisinin tanımlandığı  $I$  aralığı üzerinde,  $\psi'(s) \neq 0$  dir. (87) denklemi bu eşitlikle göz önüne alınırsa,

$$C_1 = \pm \sqrt{-\varepsilon d} \phi'(s) \quad C_G = \mp \sqrt{-\varepsilon d} \psi'(s) \quad (88)$$

olarak bulunur. Burada,  $\varepsilon d < 0$  dür. Ayrıca,  $\varepsilon = 1$  ise, sabit  $C$  vektörü zamansal ve  $\varepsilon = -1$  ise, sabit  $C$  vektörü uzaysal bir vektördür. (12), (74), (75) ve (88) denklemlerinden

$$C = \pm \sqrt{-\varepsilon d} (1, 0, 0) \quad (89)$$

olduğu görülür. Dolayısıyla, sabit  $C$  vektörü  $\ell_2$  doğrusuna paraleldir. Ayrıca, (82) ve (83) denklemlerinden (2) eşitliğini sağlayacak türevlenebilir  $f$  ve  $g$  fonksiyonları



$$f(s) = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{\psi'^2}{\phi^2} \right) + \frac{\psi'}{\phi'} \left( \kappa' - \varepsilon \frac{\phi''}{\psi} + \varepsilon \frac{\psi' \phi'}{\psi^2} \right), \quad (90)$$

$$g(s) = \pm \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon d\phi'}} \left( \varepsilon \kappa' - \frac{\phi''}{\psi} + \frac{\psi' \phi'}{\psi^2} \right) \quad (91)$$

olarak bulunur.

*Durum III:* Dönme eksenini  $\ell_3$  ışık sal bir doğru olsun. Yani,  $\ell_3$  üretici  $(1, 1, 0)$  ışık sal vektörü olan bir doğrudur.  $\alpha_3$ , yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş

$$\alpha_3(s) = (\phi(s), \psi(s), 0) \quad (92)$$

şeklinde verilen düzgün bir eğri olsun. Yani,  $\psi'^2(s) - \phi'^2(s) = \varepsilon = \pm 1$  dir.  $x_1 x_2$  -düzleminde uzanan  $\alpha_3$  eğrisini profil eğrisi olarak kabul eden ve (31) denklemi ile verilen  $T_3$  dönüşümü altında değişmez kalan  $M_3$  dönel yüzeyinin bir parametrizasyonu aşağıdaki şekilde verilir:

$$X_3(s, t) = \left( \phi + \frac{t^2}{2} h, \psi + \frac{t^2}{2} h, th \right). \quad (93)$$

Burada,  $h(s) = \phi(s) - \psi(s) \neq 0$  şeklindedir.  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında,  $e_1, e_2$  vektörleri  $M_3$  yüzeyine teğet,  $G$  vektörü  $M_3$  yüzeyine normal olmak üzere,

$$e_1 = \frac{\partial}{\partial s}, \quad e_2 = \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial t}; \quad h(s) > 0, \quad (94)$$

$$G = \left( \frac{t^2}{2} h' - \psi', \frac{t^2}{2} h' - \phi', th' \right) \quad (95)$$

şeklinde  $M_3$  yüzeyi üzerinde  $\{e_1, e_2, G\}$  ortonormal bir çatı alanı seçilebilir. Burada,  $\langle e_1, e_1 \rangle = -\langle G, G \rangle = \varepsilon$  ve  $\langle e_2, e_2 \rangle = 1$  dir.  $\varepsilon = 1$  ise,  $M_3$  yüzeyi uzaysal;  $\varepsilon = -1$  ise,  $M_3$  yüzeyi zamansal bir yüzey olur. Bu yüzeye ait Levi-Civita konneksiyonları

$$\tilde{\nabla}_{e_1} e_1 = \varepsilon \kappa G, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} e_1 = \frac{h'}{h} e_2, \quad (96)$$

$$\tilde{\nabla}_{e_1} e_2 = 0, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} e_2 = -\varepsilon \frac{h'}{h} (e_1 - G), \quad (97)$$

$$\tilde{\nabla}_{e_1} G = \varepsilon \kappa e_1, \quad \tilde{\nabla}_{e_2} G = \frac{h'}{h} e_2 \quad (98)$$

ifadeleri ile verilir. Burada,  $\kappa = \phi' \psi'' - \psi' \phi''$  ile verilen  $\alpha_3$  profil eğrisinin eğriliğidir. Böylece, (7) ve (19) denklemlerinden  $\mathbb{E}_1^3$  uzayında  $M_3$  dönel yüzeyine ait ortalama eğrilik  $H$  ve Gauss eğriliği  $K$  sırasıyla aşağıdaki şekilde bulunur:

$$H = -\frac{1}{2} \left( \varepsilon \kappa + \frac{h'}{h} \right), \quad (99)$$

$$K = -\frac{h''}{h}. \quad (100)$$

(11) denkleminde  $M_3$  dönel yüzeyine ait  $G$  Gauss tasvirinin Laplasiyeni

$$\Delta G = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{h'^2}{h^2} \right) G - \varepsilon \left( \varepsilon \kappa' + \frac{h''}{h} - \frac{h'^2}{h^2} \right) e_1 \quad (101)$$

olarak bulunur.

Şimdi,  $M_3$  yüzeyinin Gauss tasvirinin genelleştirilmiş 1-tipinden olması durumu incelenecektir.

(95) denklemi ile verilen  $G$  Gauss tasviri genelleştirilmiş 1-tipinden olsun. Bu durumda, (2), (12) ve (101) denklemlerinden

$$f - \varepsilon g C_G = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{h'^2}{h^2} \right), \quad (102)$$

$$g C_1 = -\varepsilon \kappa' - \frac{h''}{h} + \frac{h'^2}{h^2}, \quad (103)$$

$$g C_2 = 0 \quad (104)$$

elde edilir. (104) denkleminde  $g \neq 0$  olduğundan  $C_2 = 0$  bulunur. Benzer şekilde, (15) ve (17) denklemlerinden  $C_1$  ve  $C_G$  bileşenleri sadece  $s$  parametresine bağlı olduğu görülür. Ayrıca, aşağıda verilen ifadeler elde edilir:

$$C_1' = \varepsilon \kappa C_G, \quad (105)$$

$$C_G' = \varepsilon \kappa C_1, \quad (106)$$

$$h'(C_1 - C_G) = 0. \quad (107)$$

$h'(s) \neq 0$  olduğundan,  $C_1 = C_G$  elde edilir. Diğer taraftan, (105) ve (106) denklemlerinden,  $d$  sabiti için  $C_1^2 - C_G^2 = d$  olarak bulunur. Bu durumda, sabit  $C$  vektörü ışıksal bir vektördür. (12), (94) ve (95) denklemleri kullanılarak  $C$  vektörünün

$$C = \varepsilon C_1(\phi' + \psi')(1,1,0) \quad (108)$$

olarak bulunur. Diğer taraftan, (105) denklemi ve  $\kappa$ 'nın tanımı kullanılarak,  $C_1(\phi' + \psi')$  ifadesinin sabit olduğu görülür. Dolayısıyla,  $C$  vektörü ışıksal  $\ell_3$  doğrusuna paraleldir. Ayrıca, (102) ve (103) denklemlerinden (2) denklemini sağlayan türevlenebilir  $f$  ve  $g$  fonksiyonları

$$f(s) = -\varepsilon \left( \kappa^2 + \frac{h'^2}{h^2} \right) \quad (109)$$

$$+ \left( \kappa' + \varepsilon \frac{h''}{h} - \varepsilon \frac{h'^2}{h^2} \right),$$

$$g(s) = -\frac{1}{C_1} \left( \varepsilon \kappa' + \frac{h''}{h} - \frac{h'^2}{h^2} \right) \quad (110)$$

şeklinde bulunur.

Yukarıda elde edilen ifadeler kullanılarak,  $\mathbb{E}_1^3$  uzayındaki genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip dönel yüzeyler için sırasıyla aşağıdaki teoremler ifade edilir.

**Teorem 3.1.1.**  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında (33) denklemi ile verilen ve yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş profil eğrisine sahip  $M$  dönel yüzeyi genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahiptir. Yani,  $M$  dönel yüzeyinin  $G$  Gauss tasviri  $\Delta G = fG + gC$

ifadesini (50) ve (51) denklemleri ile verilen sıfırdan farklı türevlenebilir  $f, g$  fonksiyonları ve  $C = \pm d(0,0,1)$  sabit vektörü için sağlar. Burada,  $d$  sıfırdan farklı bir sabittir.

**Teorem 3.1.2.**  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında (53) denklemi ile verilen ve yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş profil eğrisine sahip  $M_1$  dönel

yüzeyi genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahiptir. Yani,  $M_1$  dönel yüzeyinin  $G$  Gauss tasviri  $\Delta G = fG + gC$

ifadesini (70) ve (71) denklemleri ile verilen sıfırdan farklı türevlenebilir  $f, g$  fonksiyonları ve  $C = \pm \sqrt{\varepsilon d}(0, 0, 1)$  sabit vektörü için sağlar. Burada,  $\varepsilon = \pm 1$  ve  $d$  sıfırdan farklı bir sabittir.

**Teorem 3.1.3.**  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında (73) denklemi ile verilen ve yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş profil eğrisine sahip  $M_2$  dönel yüzeyi genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahiptir. Yani,  $M_2$  dönel yüzeyinin  $G$  Gauss tasviri  $\Delta G = fG + gC$

ifadesini (90) ve (91) denklemleri ile verilen sıfırdan farklı türevlenebilir  $f, g$  fonksiyonları ve  $C = \pm \sqrt{-\varepsilon d}(1, 0, 0)$  sabit vektörü için sağlar. Burada,  $\varepsilon = \pm 1$  ve  $d$  sıfırdan farklı bir sabittir.

**Teorem 3.1.4.**  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında (93) denklemi ile verilen ve yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş profil eğrisine sahip  $M_3$  dönel yüzeyi genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahiptir. Yani,  $M_3$  dönel yüzeyinin  $G$  Gauss tasviri  $\Delta G = fG + gC$

ifadesini (109) ve (110) denklemleri ile verilen sıfırdan farklı türevlenebilir  $f, g$  fonksiyonları ve  $C = d_1(1, 0, 1)$  sabit vektörü için sağlar. Burada,  $d_1$  sıfırdan farklı bir sabittir.

Şimdi,  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip bir dönel yüzey örneği verilecektir ve bu dönel yüzeyin grafiği Wolfram Mathematica 9.0<sup>®</sup> programı kullanılarak çizilecektir.

**Örnek 3.1.4** Yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş  $\gamma(s) = \frac{1}{2} \left( \frac{s^2}{2} + \ln s, -\frac{s^2}{2} + \ln s, 0 \right)$

şeklinde verilen düzgün  $\gamma(s)$  eğrisini göz önüne alınsın. Burada,  $s > 0$  dür.  $\gamma(s)$  eğrisi zamansal bir eğridir.  $\gamma(s)$  eğrisini profil eğrisi olarak kabul eden

$T_2$  dönüşümü altında değişmez kalan  $M$  döneel yüzeyinin parametrizasyonu

$$X(s, t) = \frac{1}{2} \left( \ln s + \frac{s^2}{2}, \left( \ln s - \frac{s^2}{2} \right) \cos t, \left( \ln s - \frac{s^2}{2} \right) \sin t \right)$$

şeklindedir. Grafiği Şekil 1’de gösterilmiştir. Bu döneel yüzey zamansal bir yüzeydir. Yüzeeye ait  $G$  Gauss tasviri

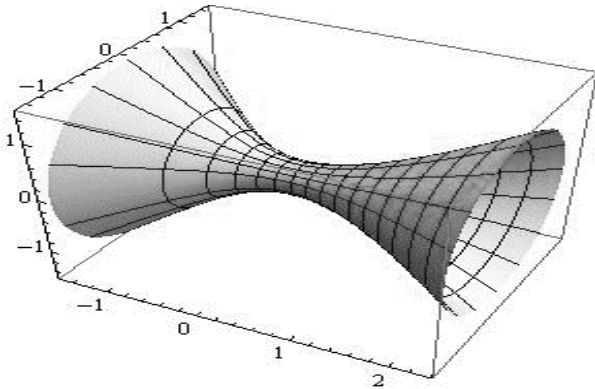
$$G = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{s} - s, \left( \frac{1}{s} + s \right) \cos t, \left( \frac{1}{s} + s \right) \sin t \right)$$

şeklinde verilir. Bu durumda,  $G$  Gauss tasviri (2) denklemini aşağıda verilen türevlenebilir  $f$  ve  $g$  fonksiyonları için sağlar.

$$f(s) = \frac{2}{s^2} \left( \frac{1}{s^2 + 1} + \frac{(s^2 - 1)^2}{(s^2 + 1)(2 \ln s - s^2)} + \frac{4(1 + s^4)}{(2 \ln s - s^2)^2} \right)$$

$$g(s) = \frac{2}{\sqrt{d}s(s^2 + 1)} \left( 1 - \frac{2(s^2 - 1)}{2 \ln s - s^2} + \frac{4(1 - s^4)}{(2 \ln s - s^2)^2} \right)$$

Ayrıca, sabit  $C = \sqrt{d}(1, 0, 0)$  ile verilir. Burada,  $d$  sıfırdan farklı bir sabittir.



Şekil 1. Genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine zamansal  $M$  döneel yüzeyi

### 3.2. $\mathbb{E}_1^m$ Minkowski Uzayında Genelleştirilmiş 1-Tipinden Gauss Tasvirine Sahip Regle Alt Manifoldları

Bu bölümde,  $\mathbb{E}_1^m$  uzayındaki silindirik regle alt manifoldlarından Gauss tasvirleri genelleştirilmiş 1-tipinden olanlar üzerine çalışılacaktır.

$m$  –boyutlu Minkowski uzayındaki regle alt manifoldlarının tanımı Thas (1978) ve Kim ve Kim (2012) çalışmalarında aşağıdaki şekilde verilmiştir.  $E(s, r)$ ,  $\mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayının  $r$  –boyutlu tünden jeodezik bir alt manifoldu olsun.  $M$  yarı-Riemann alt manifoldu,  $I$  açık aralığından  $M$  üzerinde tanımlı  $\alpha(s)$  düzgün eğrisi boyunca  $E(s, r)$  alt manifoldu tarafından üretiliyorsa, dejenere olmayan  $(r + 1)$  –boyutlu  $M$  yarı-Riemann alt manifolduna  $\mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayının regle alt manifoldu denir ve parametrizasyonu aşağıdaki şekilde verilir:

$$x(s, t_1, \dots, t_r) = \alpha(s) + \sum_{i=1}^r t_i e_i(s). \quad (111)$$

Burada,  $s \in I$  ve  $i = 1, 2, \dots, r$  için  $I_i$  açık aralıklar olmak üzere  $t_i \in I_i$  dir. Bu tanımda,  $E(s, r)$  alt manifolduna doğrultman ve  $\alpha(s)$  eğrisine ise,  $M$  regle alt manifoldunun taban eğrisi denir. Özel olarak, (111) denklemindeki  $e_i(s)$  vektörleri sabitse,  $M$  regle alt manifoldu silindirik olarak isimlendirilir. Aksi halde,  $M$  alt manifoldu silindirik olmayan regle alt manifoldu olarak adlandırılır.

$\mathbb{E}_1^m$  uzayında bir  $M$  regle alt manifoldu yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş  $\alpha(s)$  taban eğrisine sahip olsun. Yani,  $\langle \alpha'(s), \alpha'(s) \rangle = \varepsilon = \pm 1$  dir.  $\alpha$  eğrisi boyunca,  $i, j = 1, 2, \dots, r$  için,  $\langle \alpha'(s), e_i(s) \rangle = 0$ ,  $\langle e_i'(s), e_j(s) \rangle = 0$  ve  $\langle e_i(s), e_j(s) \rangle = \varepsilon_i \delta_{ij}$  koşullarını sağlayan  $\{e_1(s), e_2(s), \dots, e_r(s)\}$  ortonormal vektörleri seçilebilir (Kim and Kim, 2012).  $M$  regle alt manifoldunun  $G$  Gauss tasviri

$$G = \frac{1}{\|x_s\|} x_s \wedge x_{t_1} \wedge \dots \wedge x_{t_r} \quad (112)$$

şeklinde verilir.  $q = \langle x_s, x_s \rangle$ ,  $\Phi = \alpha' \wedge e_1 \wedge \dots \wedge e_r$  ve  $\Psi_i = e_i \wedge e_1 \wedge \dots \wedge e_r$  olarak tanımlansın. Bu durumda, (112) denklemini ile verilen  $G$  tasviri

$$G = \frac{1}{|q|^{\frac{1}{2}}} (\Phi + \sum_{i=1}^r t_i \Psi_i) \quad (113)$$

olarak ifade edilir.  $M$ 'nin silindirik olması durumunda,  $e'_i = 0$  olduğundan,  $\Psi_i = 0$  olur. Böylece,  $G$  Gauss tasviri  $G = \Phi$  olur. (9) denkleminde  $G$ 'nin Laplasiyenini  $\Delta G = -\varepsilon\Phi''$  olarak hesaplanır.

$M$  silindirik regle alt manifoldunun  $G$  tasviri genelleştirilmiş 1-tipinden olsun. Bu durumda, (2) denkleminde

$$\Phi''(s) = -\varepsilon(f\Phi + gC) \quad (114)$$

ifadesi elde edilir. Buradan,  $C = -\frac{\varepsilon\Phi'' + f\Phi}{g}$  olarak bulunur.  $C$  vektörü sabit olduğundan, bu denklem bir defa  $s$ 'ye göre türetilirse

$$\Phi''' - \frac{g'}{g}\Phi'' + \varepsilon f\Phi' + \varepsilon\left(f' - \frac{g'}{g}f\right)\Phi = 0 \quad (115)$$

elde edilir.  $\Phi = \alpha' \wedge e_1 \wedge \dots \wedge e_r$  olduğundan (115) denklemi aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir.

$$\alpha^{(4)} - \frac{g'}{g}\alpha''' + \varepsilon f\alpha'' + \varepsilon\left(f' - \frac{g'}{g}f\right)\alpha' = 0 \quad (116)$$

Diğer taraftan,  $g$  sıfırdan farklı türevlenebilir bir fonksiyondur. Bu nedenle, (116) denklemi  $g$  fonksiyonuna bölünür. Bu durumda, (116) denklemi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\left(\frac{1}{g}\alpha''' + \varepsilon\frac{f}{g}\alpha'\right)' = 0. \quad (117)$$

Dolayısıyla, (117) denkleminde  $D$  sabit vektör olmak üzere,

$$\alpha''' + \varepsilon f\alpha' = Dg \quad (118)$$

ifadesi bulunur. Böylece, aşağıdaki yardımcı teorem verilir.

**Yardımcı Teorem 3.2.1.**  $M, \mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayında (111) denklemi ile verilen birim hızlı  $\alpha(s)$  taban eğrisine sahip silindirik regle yarı-Riemann alt manifoldu olsun.  $M$  yarı-Riemann alt manifoldunun genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olabilmesi için gerek ve yeter koşul sıfırdan farklı türevlenebilir  $f$  ve  $g$  fonksiyonları ve  $D \in \mathbb{E}_1^m$  sabit vektörü için  $\alpha(s)$  eğrisinin

$$\alpha'''(s) + \varepsilon f(s)\alpha'(s) = Dg(s) \quad (119)$$

ifadesini sağlamasıdır.

Jung vd. (2018) çalışmasında  $\mathbb{E}_1^m$  uzayındaki regle yarı-Riemann alt manifoldlarının taban eğrileri için aşağıdaki Yardımcı Teoremi vermişlerdir.

**Yardımcı Teorem 3.2.2. (Jung et al. 2018)**  $\mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayında  $I$  açık aralığında tanımlanan birim hızlı  $\alpha(s)$  eğrisi  $f$  fonksiyonu ve  $C \in \mathbb{E}_1^m$  sabit bir vektörü için

$$\alpha'''(s) = f(s)(\alpha'(s) + C) \quad (120)$$

denklemini sağlıyorsa,  $\alpha(s)$  eğrisi  $\mathbb{E}_1^m$ 'in 3 –boyutlu uzayında kalır. Özel olarak, sabit  $C$  vektörü sıfır ise,  $\alpha(s)$  düzlemsel bir eğri olur.

Yardımcı Teorem 3.2.2'nin ispatına benzer şekilde aşağıdaki yardımcı teorem ispatlanır.

**Yardımcı Teorem 3.2.3.**  $\mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayında  $I$  açık aralığında tanımlanan yay uzunluğuna göre parametrelendirilmiş  $\alpha(s)$  eğrisi sıfırdan farklı türevlenebilir  $f, g$  fonksiyonları ve  $D \in \mathbb{E}_1^m$  sabit bir vektörü için

$$\alpha'''(s) = \varepsilon f(s)\alpha'(s) + Dg(s) \quad (121)$$

denklemini sağlıyorsa,  $\alpha(s)$  eğrisi  $\mathbb{E}_1^m$ 'in 3 –boyutlu bir uzayında kalır. Özel olarak,  $D$  vektörü sıfır ise,  $\alpha(s)$  düzlemsel bir eğri olur.

**İspat.**  $s_0 \in I$  için,  $\alpha'(s_0), \alpha''(s_0), D$  vektörleri tarafından lineer olarak gerilen bir  $V$  uzayı olsun. Bu durumda,  $V, \mathbb{E}_1^m$  uzayının en fazla 3-boyutlu bir alt uzayıdır.  $V$  uzayının  $V^\perp$  ortogonal tümleyeninden seçilen herhangi bir  $a$  vektörü için, aşağıda verilen  $h_a(s)$  fonksiyonu tanımlanabilir.

$$h_a(s) = \langle a, \alpha'(s) \rangle. \quad (122)$$

(122) denklemi iki kere  $s$  değişkenine göre türetilip,  $\alpha'''(s) = \varepsilon f(s)\alpha'(s) + Dg(s)$  ve  $\langle a, D \rangle = 0$  eşitlikleri kullanılırsa,

$$h_a''(s) = \langle a, \alpha'''(s) \rangle = \varepsilon f(s)h_a(s) \quad (123)$$

şeklinde 2. mertebe lineer bir diferansiyel denklem elde edilir. Bu diferansiyel denklem  $h_a(s_0) = h_a'(s_0) = 0$  başlangıç koşullarına sahiptir. Bu

nedenle,  $h_\alpha(s)$  fonksiyonu  $I$  aralığı üzerinde özdeş olarak sıfıra eşit olur. Bu durumda,  $s \in I$  için  $\alpha'(s) \in V$  olur. Dolayısıyla,  $\alpha(s)$  eğrisi  $V$  uzayından paralel kaydırma ile elde edilen  $\alpha(s_0) + V$  uzayında kalır. Yani,  $\alpha(s)$  eğrisi 3-boyutlu uzayın içinde kalır. Böylece ispat tamamlanır.

Bu durumda,  $\mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayında silindirik regle alt manifoldunun  $\mathbb{E}_1^m$  uzayının 3-boyutlu bir uzayında kaldığı elde edilmiş olur. Yoon vd. (2018) ve Choi ve Kim (2018) çalışmalarında ise,  $\mathbb{E}_1^3$  Minkowski uzayındaki genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip silindirik regle yüzeylerle ilgili sınıflandırma teoremleri elde edilmişlerdir. Böylece,  $\mathbb{E}_1^m$  Minkowski uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip silindirik regle alt manifoldların karakterizasyonu tamamlanmış olur.

#### 4. Sonuç

Euclid uzayında sonlu tipten alt manifold tanımı 1970'li yılların sonlarına doğru B.-Y. Chen tarafından ortaya atılmıştır. Daha sonra bu kavram diferansiyellenebilir tasvirler için benzer şekilde verilmiştir. Tanımlandığından bu zamana kadar bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır ve önemli sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, bazı yüzeylerin Gauss tasvirlerinin bu tanımı bir sabit için değil türevlenebilir bir fonksiyon için sağladığı gözlenmiştir ve noktasal 1-tipinden Gauss tasviri kavramı verilmiştir. Daha sonra noktasal 1-tipinden kavramı daha da genelleştirilerek genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri tanımı verilmiştir.

Bu çalışmada ise, Minkowski uzayında yarı-Riemann alt manifoldlarından genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olanlar üzerine çalışılmıştır. Öncelikle, ikinci çeşit noktasal 1-tipinden Gauss tasviri ile genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri kavramları arasındaki ilişki verilmiştir. Sonrasında, 3-boyutlu Minkowski uzayındaki bütün dönel yüzeylerin genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip olduğu gösterilmiştir ve (2) denklemini sağlayan türevlenebilir  $f$  ve  $g$  fonksiyonları ve sabit  $C$  vektörü belirlenmiştir. Buradaki,  $f$  ve  $g$  fonksiyonları sabit olmadığından, elde edilen sonuçlar Minkowski uzayındaki 1-

tipinden Gauss tasvirine sahip yüzey sınıflandırmasından farklı olacaktır.

Ayrıca, bu çalışmada  $m$ -boyutlu Minkowski uzayında genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasvirine sahip silindirik regle alt manifoldları üzerine de çalışılmıştır.

Genelleştirilmiş 1-tipinden Gauss tasviri kavramı, 1-tipinden Gauss tasviri ve noktasal 1-tipinden Gauss tasviri kavramlarının genelleştirilmesidir. Bu nedenle, bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde var olan 1-tipinden Gauss tasviri ve noktasal 1-tipinden Gauss tasviri ile ilgili sonuçları da kapsamaktadır.

#### 5. Kaynaklar

- Arslan, K., Bayram, B.K., Bulca, B., Kim, Y.-H., Murathan, C. and Öztürk, G., 2011. Rotational embeddings in  $\mathbb{E}^4$  with pointwise 1-type Gauss map. *Turkish Journal of Mathematics*, **35(3)**, 493-499.
- Aksoyak, F.K. and Yaylı, Y., 2015. General rotational surfaces with pointwise 1-type Gauss map in pseudo-Euclidean space  $\mathbb{E}_2^4$ . *Indian Journal of Pure and Applied Mathematics*, **46(1)**, 107-118.
- Arslan, K. and Milousheva, V., 2016. Meridian surfaces of elliptic or hyperbolic with pointwise 1-type Gauss map in Minkowski 4-space. *Taiwanese Journal of Mathematics*, **20(2)**, 311-332.
- Baikoussis, C. and Blair, D.E., 1992. On the Gauss map of ruled surfaces. *Glasgow Mathematical Journal*, **34(3)**, 355-359.
- Baikoussis, C., Chen, B.-Y. and Verstraelen, L., 1993. Ruled surfaces and tubes with finite type Gauss map. *Tokyo Journal of Mathematics*, **16(2)**, 341-349.
- Baikoussis, C., 1994. Ruled submanifolds with finite type Gauss map. *Journal of Geometry*, **49(1)**, 42-45.
- Bektaş, B. and Dursun, U., 2015. Timelike rotational surfaces of elliptic, hyperbolic and parabolic types in Minkowski space  $\mathbb{E}_1^4$  with pointwise 1-type Gauss map. *Filomat*, **29(3)**, 381-392.
- Chen, B.-Y., 1973, *Geometry of Submanifolds*, Marcel Dekker, Inc.
- Chen, B.-Y., Morvan, J. M. and Nore, T., 1986. Energy, tension and finite type maps. *Kodai Mathematical Journal*, **9(3)**, 406-418.

- Chen, B.-Y. and Piccinni, P., 1987. Submanifolds with finite type Gauss map. *Bulletin of the Australian Mathematical Society*, **35(2)**, 161-186.
- Chen, B.-Y., 1996. A report on submanifolds of finite type. *Soochow Journal of Mathematics*, **22(2)**, 117-337.
- Chen, B.-Y, Choi, M. and Kim, Y.-H., 2005. Surfaces of revolution with pointwise 1-type Gauss map. *Journal of the Korean Mathematical Society*, **42(3)**, 447-455.
- Chen, B.-Y., 2011, Pseudo-Riemannian Geometry,  $\delta$ -Invariants and Applications, World Scientific Publishing Company.
- Chen, B.-Y, 2014. Some open problems and conjectures on submanifolds of finite type: recent development. *Tamkang Journal of Mathematics*, **45(1)**, 87-108.
- Chen, B.-Y., 2014, Total Mean Curvature and Submanifolds of Finite Type, 27, World Scientific.
- Choi, M.-K. and Kim, Y.-H., 2001. Characterization of the helicoid as ruled surfaces with pointwise 1-type Gauss map. *Bulletin of the Korean Mathematical Society*, **38(4)**, 753-761.
- Choi, M.-K. and Kim, Y.-H., 2018. Extension of eigenvalue problems on Gauss map of ruled surfaces. *Symmetry*, **10(10)**, 514.
- Choi, M.-K. and Kim, Y.-H., 2018. Classification theorems of ruled surfaces in Minkowski three-space. *Mathematics*, **6(12)**, 318.
- Dursun, U., 2007. Hypersurfaces with pointwise 1-type Gauss Map. *Taiwanese Journal of Mathematics*, **11(5)**, 1407-1416.
- Dursun, U., 2009. Hypersurfaces with pointwise 1-type Gauss map in Lorentz-Minkowski space. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, **58(3)**, 146-161.
- Dursun, U. and Coşkun, E., 2012. Flat surfaces in  $\mathbb{E}_1^3$  with pointwise 1-type Gauss map. *Turkish Journal of Mathematics*, **36(4)**, 613-629.
- Dursun, U. and Bektaş, B., 2014. Spacelike rotational surfaces of elliptic, hyperbolic and parabolic types in Minkowski space  $\mathbb{E}_1^4$  with pointwise 1-type Gauss map. *Mathematical Physics, Analysis and Geometry*, **17(1)**, 247-263.
- İlim, K. and Öztürk, G., 2019. Tubular surface having pointwise 1-type Gauss map in Euclidean 4-space. *International Electronic Journal of Geometry*, **12(2)**, 202-209.
- Jung, S. M. and Kim, Y.-H., 2018. Gauss map and its applications on ruled submanifolds in Minkowski space. *Symmetry*, **10(6)**, 218.
- Jung, S. M., Kim, D. S., and Kim, Y.-H., 2018. Minimal ruled submanifolds associated with Gauss map. *Taiwanese Journal of Mathematics*, **22(3)**, 567-605.
- Kim, Y.-H. and Yoon, D.W., 2000. Ruled surfaces with pointwise 1-type Gauss map. *Journal of Geometry and Physics*, **34(3-4)**, 191-205.
- Kim, Y.-H. and Yoon, D.W., 2004. Classification of rotation surfaces in pseudo-Euclidean space. *Journal of the Korean Mathematical Society*, **41(2)**, 379-396.
- Ki, U.H, Kim, D.S., Kim, Y.-H. and Roh, Y.-H., 2009. Surfaces of revolution with pointwise 1-type Gauss map in Minkowski 3-space. *Taiwanese Journal of Mathematics*, **13(1)**, 317-338.
- Kim, D.-S. and Kim, Y.-H., 2012. Some classification results on finite-type ruled submanifolds in a Lorentz-Minkowski space. *Taiwanese Journal of Mathematics*, **16(4)**, 1475-1488.
- Milousheva, V. and Turgay, N.C., 2016. Quasi minimal Lorentz surfaces with pointwise 1-type Gauss map in Pseudo-Euclidean 4-space. *Journal of Geometry and Physics*, **106**, 171-183.
- O'Neill, B., 1983, Semi-Riemann Geometry with Applications to Relativity, Academic Press.
- Qian, J., Fu, X. and Jung, S. D., 2020. Dual associate null scrolls with generalized 1-type Gauss map. *Mathematics*, **8(7)**, 1111. Qian, J. H., Su, M. F. and Kim, Y.-H., 2021. Canal surfaces with generalized 1-type Gauss map. *Revista De La Union Matematica Argentina*, **62**, 199-211.
- Thas, C., 1978. Minimal monosystems. *Yokohama Mathematical Journal*, **26**, 157-167.
- Turgay, N. C, 2015. Some classifications of Lorentzian surfaces with finite type Gauss map in Minkowski 4-space. *Journal of the Australian Mathematical Society*, **99(3)**, 415-427.
- Yoon, D.W., 2001. Rotation surfaces with finite type Gauss map in  $\mathbb{E}^4$ . *Indian Journal of Pure & Applied Mathematics*, **32(12)**, 1803-1808.
- Yoon, D. W., Kim, D. S., Kim, Y.-H. and Lee, J. W., 2018. Classifications of flat surfaces with generalized 1-type Gauss map in  $\mathbb{L}^3$ . *Mediterranean Journal of Mathematics*, **15(3)**, 1-16.

Yoon, D. W., Kim, D. S., Kim, Y.-H. and Lee, J. W., 2018.  
Hypersurfaces with generalized 1-type Gauss maps.  
*Mathematics*,**6(8)**,130.

# Comparison of Hierarchic Clustering Methods with Cophenetic Correlation Coefficient in Big Data \*

Sinan SARAÇLI<sup>1</sup>, Murat AKŞİT<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, Afyonkarahisar.

<sup>2</sup>Big Cat Research, İstanbul, Turkey.

Sorumlu yazar e-posta: ssaracli@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4662-8031>

e-posta: murat@bigcatresearch.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1982-4849>

Geliş Tarihi: 19.11.2021

Kabul Tarihi: 07.06.2022

## Abstract

### Keywords

Cophenetic Correlation Coefficient; Big Data; Cluster Analysis; Data Mining

The aim of this study is to compare hierarchical clustering methods by Cophenetic Correlation Coefficient (CCC) when there is a big data. For this purpose, after giving information about big data, clustering methods and CCC, analyzes are carried out for the related data set. The 2015 air travel consumer report, which was used in the application part of the study and published by the US Ministry of Transport, was used as big data. Libraries of the Python programming language installed on the Amazon cloud server, which includes open-source big data technologies, were used for data analysis. Since there is big data in the study, in order to save time and economy, the variables used in the study were first reduced by feature selection method, standardized and analyzed over the final 4 different data sets. As a result of the clustering analysis, it was observed that the highest CCC was obtained with the Average clustering method for all of these four different data sets.

## Büyük Veride Hiyerarşik Kümeleme Yöntemlerinin Kofenetik Korelasyon Katsayısı ile Karşılaştırılması

### Öz

### Anahtar kelimeler

Kofenetik Korelasyon Katsayısı; Büyük Veri; Kümeleme Analizi; Veri Madenciliği

Bu çalışmanın amacı büyük veri söz konusu olduğunda hiyerarşik kümeleme yöntemlerini Kofenetik korelasyon katsayısı ile karşılaştırmaktır. Bu amaçla büyük veri, kümeleme yöntemleri ve Kofenetik korelasyon katsayısı hakkında bilgiler verildikten sonra ele alınan veri seti için analizler gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın uygulama kısmında kullanılan ve büyük veri olarak ABD ulaştırma bakanlığı tarafından yayınlanan 2015 yılı hava seyahat tüketici raporu kullanılmıştır. Veri analizi için açık kaynaklı büyük veri teknolojilerini içeren Amazon bulut sunucusuna kurulan Python programlama diline ait kütüphanelerden yararlanılmıştır. Çalışmada büyük veri söz konusu olduğundan, zamandan ve maliyetten tasarruf amacıyla çalışmada kullanılan değişkenler ilk olarak özellik seçimi yöntemi ile indirgenmiş, standardize edilmiş ve nihai 4 farklı veri seti üzerinden çözümlenmeye gidilmiştir. Kümeleme analiz sonucunda bu dört farklı veri setinin tamamı için en yüksek Kofenetik korelasyon katsayısının ortalama bağlantı kümeleme yöntemi ile elde edildiği gözlemlenmiştir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Introduction

Due to the increasing data volume and diversity, data has reached dimensions and differences that cannot be processed with traditional methods. Data, called as big data, is compiled in unconventional ways beyond what we are used to

(such as wireless sensors, blogs, e-mail, social media, etc.) and in larger sizes beyond what is expected and from many different sources. According to the literature, it has been observed that the data types are homogeneous and do not come with a specific format. This is one of the main challenges faced by researchers dealing with data

\* This study is a part of Murat Akşit's MS thesis, supervised by Sinan Saracli at Afyon Kocatepe University Institute of Science.



science. Other problems faced by researchers can be listed as follows; It is the need for large storage space and the need for a server with high hardware features. In order to meet these needs, there has been an increase in the hardware capacities of the computers and software diversity. In this way, big data technologies have emerged. Thanks to these technologies, large amounts of data can be processed in real time and practically. One of the most used methods in analysing big data is cluster analysis. Clustering analysis provides a better understanding of the data in the clusters created. Although the clustering method is the most frequently used method in the literature, no study has been encountered in which clustering methods in large data are compared with the Cophenetic Correlation Coefficient (CCC).

## 2. Literature review

### 2.1. Big Data

Researches examining and working on big data emphasized that there cannot be a single common definition on this subject, but different definitions can be made according to the area of use. According to Vinod (2013), big data is a concept that typically defines the size of data hundreds of times of Terabit or Petabit. According to Rubistein (2013), it argues that big data is in operational and application terms as "the use of confidential information and surprise correlations with statistics and data mining techniques by integrating different digital data sets of enterprises, government or organizations" (Demirtaş and Argan 2015). Big data consists of five components.

- Size of Data
- Speed of Data
- Diversity of Data
- Value of Data
- Verification of Data (Takcı and Aydemir 2018)

### 2.2 Cluster Analysis

Cluster analysis is one of the most significant data mining process to group objects according to their similarities and to obtain summary information about objects belonging to the same group through these groups (Yılmaz and Patır 2011).

#### 2.2.1. Distance Criteria

Distance criteria is the distance between two unit is less than or equal to the sum of the distances of these two units to a third unit (Yılmaz and Patır 2011).

##### 2.2.1.1. Canberra Distance

Canberra distance measure is a sensitive measure of distance for small points that take non-negative values and have a value close to zero (Kazaz 2019, Ziviani *et al.* 2004). The Canberra distance measure can be defined as a measure of absolute functional differences between the properties of a pair of data points. The Canberra distance is calculated with the formula given in equation 1:

$$d_{canberra}(x_i, x_j) = \sum_{l=1}^d \frac{|x_{il} - x_{jl}|}{|x_{il}| + |x_{jl}|} \quad (1)$$

##### 2.2.1.2. Euclidean Distance

Euclidean Distance is one of the significant and common classical measures of similarity used in various clustering algorithms such as K-means and hierarchical clustering. Euclidean distance can be defined as the distance between two points or vectors in Euclidean norm (Kumar and Toshniwal 2016). Euclidean distance is calculated with the formula given in equation 2:

$$d_{Euclidean}(T_1, T_2) = \sum_{j=1}^n \sqrt{(T_{1j} - T_{2j})^2} \quad (2)$$

##### 2.2.1.3. Minkowski Distance

Minkowski distance is defined as a metric in a vector space that can be considered as a generalization of both Euclidean distance and Manhattan distance (Kumar and Toshniwal 2016). The Minkowski distance between two points T1 and T2 on the p order can be determined as T1 = (T11, T12, ..., T1n) and T2 = (T21, T22, ..., T2n). Minkowski distance is calculated with the formula given in equation 3:

$$d_{Minkowski}(T_1, T_2) = (\sum_{i=1}^n |T_{1i} - T_{2i}|^p)^{\frac{1}{p}} \quad (3)$$

### 2.2.2. Hierarchical Clustering Methods

Backer (1995) defines hierarchical clustering as a partition sequence in which each partition is nested to the next partition in the series. There are two

main types of hierarchical clustering; agglomerative and divisive. Agglomerative methods start with each object being a cluster and continue by gradually combining the two closest clusters until all objects form a single cluster; n is a series of successive fusions of objects in groups (Sakarya 2007).

**2.2.2.1. The Single-linkage (SL)**

The single-linkage method is the oldest model developed by Polish researchers in 1950s (Murtagh and Contreras 2012). It was first defined by Florek *et al.* (1951) and later by Sneath (1957) and Johnson (1967). The distance between two clusters (C1) and (C2UC3) is defined as the minimum distance between any sample in a set and any other sample Everitt *et al.* (2011) and can be obtained by equation 4 (Carvalho *et al.* 2019).

$$d(C_1, C_2 \cup C_3) = \min[d(C_1, C_2), (C_1, C_3)] \tag{4}$$

Additionally, this method tends to produce unbalanced and scattered clusters ("chained"), especially in large data sets. Thus, it does not consider the cluster structure (Everitt *et al.* 2011).

**2.2.2.2. Complete-linkage (CL)**

Complete- Linkage clustering method is similar to the single- link method except for the distance between the two clusters (C1) and (C2UC3). It is described as the largest distance between pairs of samples in each set, rather than the smallest Everitt *et al.* (2011) Mardia *et al.* (1989) Carvalho *et al.* (2019) and can be obtained by equation 5:

$$d(C_1, C_2 \cup C_3) = \max[d(C_1, C_2), (C_1, C_3)] \tag{5}$$

This method tends to find compact clusters of equal diameters (maximum distance between objects). It does not take into account the cluster structure (Everitt *et al.* 2011).

**2.2.2.3. Average- Linkage (AL)**

Average-linkage Clustering Method is also known as the unweighted pair group method using the average approximation (UPGMA). The distance between two sets is the average of the distance between all pairs of samples consisting of one sample from each group (Everitt *et al.* 2011). The distance between clusters is determined by the Lance-William correlation:

$$d(C_1, C_2 \cup C_3) = \frac{n_2 \cdot d(C_1, C_2) + n_3 \cdot d(C_1, C_3)}{n_2 + n_3} \tag{6}$$

$n_2$  and  $n_3$  are the number of samples in cluster  $C_2$  and  $C_3$ , respectively (Carvalho *et al.* 2019).

**2.2.2.4. Ward Clustering Method**

Ward-Clustering Method obtains new clusters by minimizing intra-cluster variance. Among these clusters, the cluster with the lower error square value is chosen (Çelik 2017). Ward clustering method is calculated as given in equation 7.

d= distance between two clusters  
 x= observation  
 n= number of data

$$= \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n} \tag{7}$$

**2.3. Cophenetic Correlation Coefficient (CCC)**

The CCC is a coefficient calculated to evaluate the fit between raw data distances and the distance measures used (Ponde *et al.* 2016). It is widely preferred to evaluate both an appropriate distance measure of data set classification and the efficiency of various clustering techniques (Saraçlı *et al.* 2013). The high CCC indicates that it is the most accurate clustering and distance criterion for the data set (Ponde *et al.* 2016). CCC is calculated as given in equation 8.

$x(i, j) = |X_i - X_j|$  = Euclidean distance  
 $t(i, j) = |T_i - T_j|$  = Dendrogram distance

$$c = \frac{\sum_{i<j} (x(i, j) - x)(t(i, j) - t)}{\sqrt{\sum_{i<j} [x(i, j) - x]^2 \sum_{i<j} [t(i, j) - t]^2}} \tag{8}$$

**2.4. Feature Selection**

Feature selection is an important set of algorithms used to achieve more consistent results by improving the correct classification rates or performances of the methods used in machine learning systems (Gazeloğlu 2020). Feature selection can be defined as the selection of the best

subset that can present the data set by selecting k features among n features from the data set (Budak 2018). Feature selection is used to determine the variables that will not affect the result in the data set before starting the analysis. This method is one of the first and significant steps in big data and data mining processes (Guyon and Elisseeff 2003).

The methods used in feature selection are composed of three groups as; Filtering methods Coiled Methods and Embedded Methods (Rong *et al.* 2019).

In this study related with the aim of the study, which emphasises the CCC, Correlation based feature selection is considered.

**2.4.1. Correlation Based Feature Selection**

Correlation-based feature selection chooses on the basis of finding subsets of the data set that have the highest correlation coefficient and that contain different features (Emrah and Akın 2019). Correlation-based feature selection method is calculated as given in equation 9.

k= The numbers of features in subset  
 $\bar{r}_{ci}$ = Average correlation between y and property  
 $\bar{r}_{ii}$ = Average internal correlation of properties between each other

$$M_s = \frac{k\bar{r}_{ci}}{\sqrt{k + k(k - 1)\bar{r}_{ii}}} \tag{9}$$

**3. Material and Method**

This study conducted cloud server service offered by Amazon to perform cluster analysis. Amazon cloud server service is a collection of web services that allow many developments for enterprise applications, big data projects and mobile applications to be developed in cloud infrastructure. Thus, Amazon elastic computing cloud was activated on this cloud service. Moreover, Amazon elastic computing cloud, is a cloud computing environment with a specific operating system, specific computing, storage and networking features that provides mechanisms for starting and managing virtual machines (Kokkinos *et al.* 2015). Another significant cloud computing environment used Amazon Elastic MapReduce (EMR) is built on this server. Amazon Elastic MapReduce (EMR)

service is a data processing platform that includes open-source big data technologies such as Hadoop and Spark developed by Amazon and is used to process and manage data quickly. Python programming language is preferred to perform cluster analysis. Dask and Sicikit-Learn libraries were used in the study.

In this study, 2015 Air Travel Consumer Report data set is used, which was published by the US Department of Transportation. Thus, this data set published as free and open access. Before starting the clustering analysis, feature selection process was carried out in order to determine the variables that would not affect the result in the data set. This feature selection provided the opportunity to work with the data set containing more observations, since the variables that would not affect the result were removed from the data set. Correlation-based feature selection among filtering methods was preferred here.

As a result of the feature selection, a new data set was created by removing other variables from the data set. The multivariate normality assumptions of this data set were provided. Next, the variables were standardized because the units of the variables were different. For this purpose Z score standardization is applied to all data set.

Following that, 4 different data sets were created by random selection method to represent this data set and fit into the memory. The number of observations was randomly selected in all data sets. The second data set was created by removing the first data set from the total data set. This method has also been used in the creation of other data sets. In this way, different data sets were created as given in Table 1.

**Table 1.** Number of observations and variables belonging to the 4 selected clusters.

Cluster	Number of observations	Variables	Airline Companies
1 <sup>st</sup> Data Set	10,859	*Taxi Entry Time	*United Airlines
		*Taxi Departure Time	*American Airlines
		*Wheel Closing Time	*US Airlines
		*Wheel Closing Time	*Frontier Airlines
2 <sup>nd</sup> Data Set	51,428	*Time between closing and opening the wheels	*JetBlue Airlines
		*Distance	*Skywest Airlines
			*Alaska Airlines
			*Spirit Airlines
			*Southwest Airlines

3 <sup>rd</sup> Data Set	72,553	*Total Delay Time *Flight Time	*Delta Airlines *AtlanticSoutheast Airlines *Hawaiian Airlines
4 <sup>th</sup> Data Set	108,568		

After all these processes were completed, the clustering analysis process was started. Initially, the CCCs of the first data set were calculated. The clustering method and the distance criterion where the CCC get the highest value were determined. These processes were applied for all other data sets.

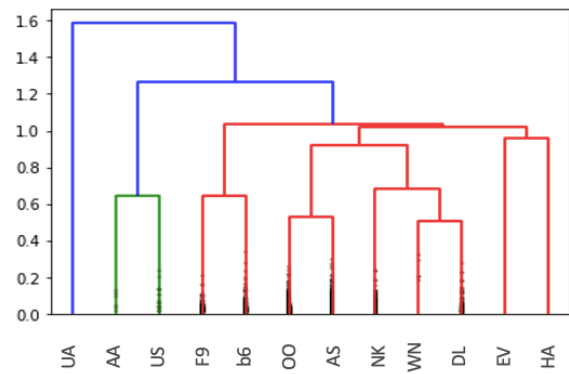
#### 4. Results

For the 1<sup>st</sup> data set, CCC was the greatest for Average-Linkage (AL) as the clustering method and Euclid distance as the distance criterion. Detailed results are given in Table 2.

**Table 2.** Cophenetic correlation coefficients for the 1<sup>st</sup> data set

Distance Criterion	Clustering Method	Cophenetic correlation
Euclidean	SL	0,577
Euclidean	CL	0,698
<b>Euclidean</b>	<b>AL</b>	<b>0,783</b>
Euclidean	Centroid	0,757
Euclidean	Ward	0,480
Canberra	SL	0,608
Canberra	CL	0,575
Canberra	AL	0,773
Minkowski	SL	0,577
Minkowski	CL	0,698
Euclidean	AL	0,577

When the clustering method is AL and the distance criterion is Euclidean, the dendrogram graph indicates that the Airline companies are divided into 3 clusters with 11 units of distance value. According to the results, UA (United Airlines) in a single cluster, AA (AmericanAirlines) and US (US Airways) in same cluster, F9 (FrontierAirlines), B6 (JetBlueAirlines), OO (SkywestAirlines), AS (Alaska Airlines), NK (SpiritAirlines), WN (SouthwestAirlines), DL (Delta Airlines), EV (AtlanticSoutheastAirlines) and HA (HawaiianAirlines) are collected in the other cluster as given in Figure 1.



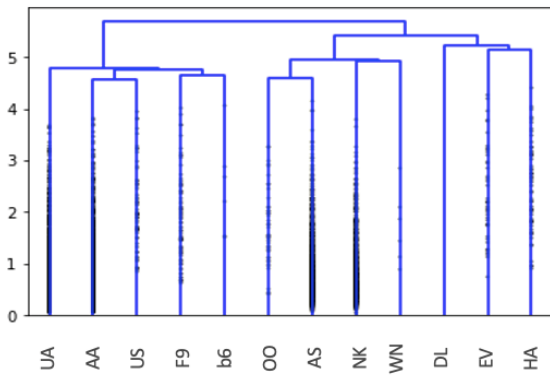
**Figure 1.** Dendrogram chart for Average-Linkage as Clustering method and Euclidean as distance criterion.

For the 2<sup>nd</sup> data set, CCC was the greatest for AL as the clustering method and Canberra distance as the distance criterion. Detailed results are given in Table 3.

**Table 3.** Cophenetic correlation coefficients for the 2<sup>nd</sup> data set

Distance Criterion	Clustering Method	Cophenetic correlation
Euclidean	SL	0,524
Euclidean	CL	0,644
Euclidean	AL	0,753
Euclidean	Centroid	0,750
Euclidean	Ward	0,574
Canberra	SL	0,597
Canberra	CL	0,588
<b>Canberra</b>	<b>AL</b>	<b>0,764</b>
Minkowski	SL	0,524
Minkowski	CL	0,644
Minkowski	AL	0,751

When the clustering method is AL and the distance criterion is Canberra, the dendrogram graph indicates that the Airline companies are divided into 2 clusters with 6 units of distance value. When these clusters are examined, in the first cluster, UA (United Airlines), AA (AmericanAirlines), US (US Airways), F9 (FrontierAirlines) and B6 (JetBlueAirlines) take part together and in the second cluster, OO (SkywestAirlines), AS (Alaska Airlines), NK (SpiritAirlines), WN (SouthwestAirlines), DL (Delta Airlines), EV (AtlanticSoutheastAirlines) and HA (HawaiianAirlines) take part together as it can be seen from Figure 2.



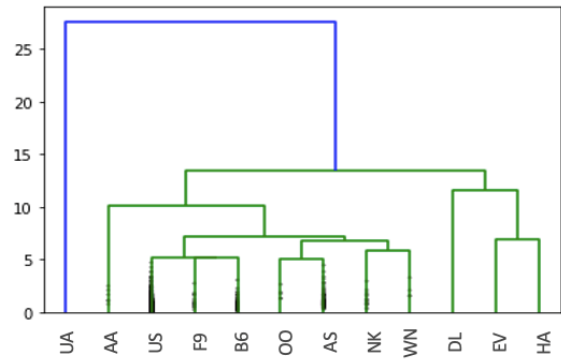
**Figure 2.** Dendrogram chart for Average-Linkage as Clustering method and Canberra as distance criterion.

For the 3<sup>rd</sup> data set, CCC was the greatest for AL as the clustering method and Euclidean distance as the distance criterion. Detailed results are given in Table 4.

**Table 4.** Cophenetic correlation coefficients in the 3<sup>rd</sup> data set

<i>Distance Criterion</i>	<i>Clustering Method</i>	<i>Cophenetic correlation coefficient</i>
Euclidean	SL	0,510
Euclidean	CL	0,671
<b>Euclidean</b>	<b>AL</b>	<b>0,774</b>
Euclidean	Centroid	0,765
Euclidean	Ward	0,542
Canberra	SL	0,612
Canberra	CL	0,554
Canberra	AL	0,768
Minkowski	SL	0,510
Minkowski	CL	0,671
Minkowski	AL	0,771

When the clustering method is AL and the distance criterion is Euclidean, the dendrogram graph indicates that the Airline companies are divided into 2 clusters with a distance value of 15 units. Results indicate that while UA is in a single cluster, other airlines AA, US, F9, B6, OO, AS, NK, WN, DL, EV and HA are in the other as it can be seen from Figure 3.



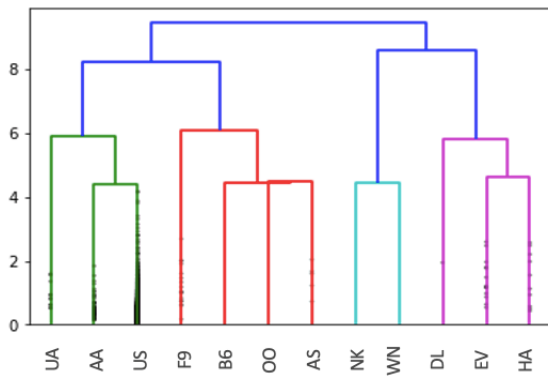
**Figure 3.** Dendrogram chart for Average-Linkage as Clustering method and Euclidean as distance criterion.

For the 4<sup>th</sup> data set, CCC was the greatest for Centroid as the clustering method and Euclidean distance as the distance criterion. Detailed results are given in Table 5.

**Table 5.** Cophenetic correlation coefficients in the 4<sup>th</sup> data set

<i>Distance Criterion</i>	<i>Clustering Method</i>	<i>Cophenetic correlation coefficient</i>
Euclidean	SL	0,492
Euclidean	CL	0,717
Euclidean	AL	0,760
<b>Euclidean</b>	<b>Centroid</b>	<b>0,779</b>
Euclidean	Ward	0,465
Canberra	SL	0,579
Canberra	CL	0,555
Canberra	AL	0,768
Minkowski	SL	0,492
Minkowski	CL	0,717
Minkowski	AL	0,750

Dendrogram chart for Centroid as Clustering method and Euclidean as distance criterion given in Figure 4. indicate that, while UA, AA and US are in the same cluster, F9, B6, OO and AS are in the other cluster, NK and WN together in an other cluster and finally DL, EV and HA are in other cluster. As it can be seen from the figure, there are 4 clusters for this data set.



**Figure 4.** Dendrogram chart for Centroid as Clustering method and Euclidean as distance criterion.

### 5. Discussion and Conclusion

In this study, hierarchical clustering methods were compared with the CCC by using big data Technologies like Elastic computing cloud server, one of the cloud server services offered by Amazon. In order to facilitate the processing of big data on this server, Amazon Elastic Map Reduce (EMR) service, which includes open-source big data technologies such as Hadoop, Spark, were activated.

Moreover, Python libraries are used in clustering analysis. The first of these libraries, Dask is used to create a virtual server that can run in parallel on datasets that cannot fit in the main memory. The next one is the Scikit-Learn library. Scikit-Learn library is used to perform cluster analysis and calculate CCCs.

Before starting the cluster analysis, feature selection process was carried out in order to determine the variables that would not affect the result in the data set. Correlation-based feature selection, which is a sub-method of method filtering feature selection, was used. At this point, variables with a correlation coefficient less than 0.8 were removed from the data set.

Following that, 4 different data sets were created by random selection method by representing the main population from the data set. Clustering methods were applied by calculating distance criteria in each data set. Finally, the clustering method and the

distance criterion were determined, where the CCC gave the highest value.

As a result of the study, it was observed that in the first data set, when the clustering method was average linkage and the distance criterion was Euclidian, the CCC gave the highest result. It was observed that in the 2<sup>nd</sup> data set, when the clustering method is average linkage again and the distance criterion is Canberra, the CCC gave the best result. Similar to first data set, for the 3<sup>rd</sup> data set, CCC was the greatest for AL as the clustering method and Euclidean distance as the distance criterion. For the 4<sup>th</sup> data set, Centroid as Clustering method and Euclidean as distance criterion which gave the highest CCC, there were found four final clusters. The results of this study indicate that, Average-Linkage as Clustering method is giving the highest CCC for most of the clustering analysis.

Previous studies also indicate that (Silva and Dias 2013, Carvalho *et al.* 2019, Kumar and Toshniwal 2016, Ponde *et al.* 2016, Saraçlı *et al.* 2013), the CCC gave the highest result in the average linkage method.

We hope that this study, which was designed as considering the previous studies, will contribute to the literature as it was aimed at determining the best clustering method in big data by using big data Technologies.

It has been also observed that one of the biggest problems for the researchers who apply clustering analysis in big data is, hardware deficiency. The solution for this problem can be recommended as using Amazon EMR, Python and Dask.

According to the findings obtained from the study, it is also recommended to use the average linkage method in different big data sets such as marketing, e-commerce, etc.

## 5. References

- Backer, E., 1995. Computer-Assisted Reasoning in Cluster Analysis. Prentice Hall, Hertfordshire, 214.
- Budak, H., 2018. Özellik Seçim Yöntemleri ve Yeni Bir Yaklaşım: *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **22**, 21-31.
- Carvalho, P.R., Munita, C.S. and Lapolli, A.L., 2019. Validity Studies Among Hierarchical Methods of Cluster Analysis Using Cophenetic Correlation Coefficient. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, **7**, 1-14.
- Çelik, S., 2017. Büyük Veri Teknolojilerinin İşletmeler İçin Önemi. *Social Sciences Studies Journal*, **3**(6), 873-883.
- Demirtaş, B. and Argan, M., 2018. Büyük Veri ve Pazarlamadaki Dönüşüm: Kuramsal Bir Yaklaşım. *Pazarlama ve Pazarlama Araştırmaları Dergisi*, **8**(15), 1-21.
- Emhan, Ö. and Akın, M., 2019. Filtreleme Tabanlı Öz Nitelik Seçme Yöntemlerinin Anomali Tabanlı Ağ Saldırısı Tespit Sistemlerine Etkisi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **10**(2), 549-559.
- Everitt, B.S., Landau, S., Leese, M. and Stahl, D., 2011. Cluster analysis. London: Edward, 73-169.
- Florek, K., Lukaszewicz, L. and Perkal, L., 1951. Sur la liaison et la division des points d'un ensemble fini. *Colloquium Mathematicum*, **2**, 282-285.
- Gazeloğlu, C., 2020. Prediction of heart disease by classifying with feature selection and machine learning methods. *Progress in Nutrition*, **22**(2), 660-670.
- Guyon, I. and Elisseeff, A., 2003. An Introduction to Variable and Feature Selection. *The Journal of Machine Learning Research*, **3**, 1157-1182.
- Johnson, S.C., 1967. Hierarchical clustering schemes. *Psychometrika*, **32**, 241-254.
- Kazaz N.M.E., 2019. Veri Madenciliğinde Kümeleme Analizi Yöntemlerinin İncelenmesi Ve Sağlık Bilimleri Alanındaki Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 45.
- Kokkinos, P., Varvarigou, T.A., Kretsis, A., Soumplis, P. and Varvarigos, E.A., 2015. SuMo: Analysis and Optimization of Amazon EC2 Instances. *J Grid Computing*, **13**, 255-274.
- Kumar, C. and Toshniwal, D., 2016. Analysis Of Hourly Road Accident Counts Using Hierarchical Clustering and Cophenetic Correlation Coefficient (CPC). *Journal Big Data*, **3**(13), 2-11.
- Mardia, K.V., Kent, J.T. and Bibby, J. M., 1989. Multivariate Analysis. London: Academic Press, 385.
- Murtagh, F. and Contreras, P., 2012. Methods of Hierarchical Clustering, Data Mining and Knowledge Discovery. *Wiley-Interscience*, **2**(1), 86-97.
- Ponde, P., Shirwaikar, S. and Gore, S., 2016. Hierarchical Cluster Analysis on Security Design Patterns. *Association for Computing Machinery*, **92**, 1-6.
- Rong, M., Gong, D. and Gao, X., 2019. Feature Selection and its Use in Big Data: Challenges, Methods, and Trends, *IEEE Access*, **7**, 19709-19725.
- Rubistein, I.S., 2013. Big Data: The end of privacy or a new beginning? *International Data Privacy*, **3**(2), 74-86.
- Sakarya, B., 2007. From Delphi to Scenario by Using Cluster Analysis: Turkish Foresight Case, Middle east technical university. Doctoral dissertation, 119.
- Saraçlı, S., Dogan, N. and Dogan, I., 2013. Comparison of Hierarchical Cluster Analysis Methods by Cophenetic Correlation. *Journal of Inequalities and Applications*, **203**, 1-8.
- Silva, A.R. and Dias, C.T.S., 2013. A cophenetic correlation coefficient for Tocher's method. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **48**(6), 589-596.
- Sneath, P.H.A., 1957. The application of computers to taxonomy. *J. General Microbiology*, **17**, 201-226.
- Takcı, H. and Aydemir, N., 2018. Büyük Veri Yaklaşımıyla Birden Çok Bilgi Erişim Merkezinin Kolektif Kullanımı. *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, **11**(2), 123-129.
- Vinod, B., 2013. Leveraging big data for competitive advantage in travel. *Journal of Revenue and Pricing Management*, **12**(1), 96-100.
- Yılmaz, Ş. and Patır, S., 2011. Kümeleme Analizi ve Pazarlamada Kullanımı. *Akademik Yaklaşımlar Dergisi*, **2**(1), 91-113.
- Ziviani, A., Fdida, S., Ezende, J.F. and Duarte, M.B., 2004. Toward a Measurement Based Geographic Location Service. *Lecture Notes in Computer Science*, **3015**, 43-52.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 031303 (560-569)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 031303 (560-569)

DOI: 10.35414/akufemubid.1107460

Araştırma Makalesi / Research Article

# Proposed Tests for The General Alternative in A Mixed Design Consist of Completely Randomized and Randomized Block Design

Hasan Hüseyin GÜL<sup>1\*</sup>, Hülya BAYRAK<sup>2</sup><sup>1</sup>Faculty of Arts and Sciences, Department of Statistics, Giresun University, Giresun.<sup>2</sup>Faculty of Sciences, Department of Statistics, Gazi University, Ankara.\*Corresponding Author e-mail: hasan.huseyin@giresun.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9905-8605>

e-mail: hbayrak@gazi.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5666-4250>

Geliş Tarihi: 22.04.2022

Kabul Tarihi: 30.06.2022

## Abstract

### Keywords

Friedman test; Doksum test; Modified Page test; General alternative; Mixed design

Two nonparametric tests are proposed in testing for a general alternative under a mixed design consisting of a randomized complete block portion and a completely randomized block portion. In this paper, the proposed tests are a combination of the Doksum test, Modified Page test and Friedman test. A simulation study is conducted to estimate the powers of the tests for 4 and 5 treatment effects under a variety of different location parameters and sample sizes. We compare the performance of the tests in terms of the empirical type I error rates and power of tests. The simulation results show that at least one of the proposed test versions generally has higher power than the other tests. Finally, the usefulness of proposed tests is implemented on a real data set.

## Tamamlanmış Blok ve Tamamen Rasgele Tasarımdan Oluşan Bir Karma Tasarımda Genel Alternatif için Önerilen Testler

### Öz

### Anahtar kelimeler

Friedman test; Doksum test; Uyarlanmış Page testi; Genel alternatif; Karma tasarım

Rasgele tamamlanmış blok ve tamamen rasgele bloktan oluşan bir karma tasarım altında, genel alternatifleri test etmek için iki parametrik olmayan test önerilmiştir. Bu makalede, önerilen testler Doksum testi, uyarlanmış Page testi ve Friedman testlerinin kombinasyonlarıdır. Farklı konum parametreleri ve örnek çapları altında 4 ve 5 işlem etkilerinin testlerinin güçlerini tahmin etmek için bir simülasyon çalışması yapılmıştır. Deneysel I. Tip hata oranı ve testin gücü bakımından testlerin performansları karşılaştırılmıştır. Simülasyon sonuçlarından, önerilen testlerden en az bir tanesinin diğer testlerden daha yüksek güç değerine sahip olduğu görülmüştür. Son olarak, önerilen testlerin kullanışlılığı, gerçek bir veri seti üzerinde uygulanmıştır.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Introduction

There are two important branches of hypothesis testing: parametric and nonparametric. Parametric tests require heavy assumptions about the nature of the population from which the data are drawn. If necessary assumptions are not provided, we can use two methods in statistics namely, using data transformation or nonparametric tests. Data transformation is mostly used in hopes of achieving the normality of the data. However, it does not apply in all situations where transformations can

correct data to meet assumptions and requirements for a parametric test.

Another way is to use nonparametric tests. The purpose of using nonparametric tests in many experimental studies is to test the effects of treatments by performing hypothesis testing. To do this, researchers need to determine the hypothesis test and the design structure for the test. The null hypothesis is used to test that there are no differences among treatment effects. Though, the alternative hypothesis is at least one treatment is



different. The scope of our paper concentrates on general alternative hypotheses. That is,

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_t$$

$H_1$ : At least one  $\mu_i$  is different.

As for the design structure, the researchers have started with one experimental design, they may have to change their designs for a variety of reasons before the experiment is complete. One of these reasons is that a situation may arise when it may not be possible to continue the experiment using a full randomized complete block design (RCBD) for the test. After a while, the researchers may realize that the design is too expensive to continue. So they might need to shift to another design structure.

Another reason is that the researchers wish to conduct their experiment by choosing a RCBD, but issues may arise while collecting data. The cost of obtaining subjects may perhaps be higher than projected. It may be impractical for the researchers to continue using a RCBD. Therefore, the researchers decide to use a completely randomized design (CRD) before the experiment is completed.

At this point, we have a mixed design consists of a RCBD portion and a CRD portion. For example, according to Magel *et al.* (2010), let us suppose there are four graders who grade exams for a biology class and they would like to test and see if there are differences among graders (treatments). The researchers start by having each student exam graded by all four graders. In here, each student paper is a block. So, this part constitutes the RCBD part of the experiment.

After a while, they realized that all of the tests cannot be graded by each of the graders because this method was too expensive to continue. Later, they decide to use CRD in the last part of the experiment instead of RCBD. Each of the remaining papers is graded by only one of four possible graders. In this example, we have a mixed design consisting of RCBD and CRD. The situation in which this mixed design could occur in different combinations that a paired data, two independent

sample data, a balanced incomplete block design and a matched pairs design.

Magel *et al.* (2009) proposed nonparametric tests for a mixed design consisting of RCBD and CRD to test an ordered alternative. Their nonparametric test versions are a combination of Page's test ( $P$ ) by Page (1963) and the Jonckheere-Terpstra test ( $JT$ ) by (Terpstra 1952, Jonckheere 1954).

Magel *et al.* (2014) proposed a nonparametric test for a mixed design consisting of a paired sample portion and a two-independent-sample portion to test for differences in treatment effects. The proposed test statistic is the same as the test developed by Dubnicka *et al.* (2002).

Gül and Bayrak (2021) proposed two nonparametric tests in testing for ordered alternatives under a mixed design consisting of CRD and RCBD. Their test statistics are combinations of the Hollander test ( $H$ ) by Hollander (1697) and the  $JT$  test.

Magel *et al.* (2010) developed a test statistic in mixed design consisting of RCBD and CRD for a general alternative. The proposed test statistic,  $T_1$ , is a combination of Friedman's ( $F$ ) test statistic by Friedman (1937) and Kruskal-Wallis ( $KW$ ) test statistic by Kruskal and Wallis (1952). The test statistic,  $T_1$ , is

$$T_1 = F + KW$$

The  $F$  and  $KW$  test statistic are as follows:

$$F = \frac{12}{bk(k+1)} \sum_{j=1}^k \left[ R_j - \frac{b(k+1)}{2} \right]^2 \quad (1)$$

and

$$KW = \frac{12}{N(n+1)} \sum_{j=1}^k \frac{1}{n_i} \left[ R_i - \frac{n_i(N+1)}{2} \right]^2, \quad (2)$$

respectively. Under the  $H_0$ ,  $T_1$  has an asymptotic chi-square distribution with  $2k - 2$  degrees of freedom.

Doksum ( $D$ ) is a nonparametric test based on Wilcoxon signed ranks for general alternatives in a RCBD Doksum (1967). The  $D$  test statistic is

$$D = \sum_{j=1}^k \frac{[H_{j.-\{(k-1)/2k\}}]^2}{(k-1)V_u/2k}, \tag{3}$$

where

$$V_u = \frac{2n-1+(k-2)[7(n-2)+13-6n]}{3kn(n-1)},$$

$$H_{u.} = \sum_{j=1}^k \frac{H_{uj}}{k}, \quad u = 1, \dots, k,$$

$$H_{uv} = \frac{2(T_{uv}-B_{uv})}{n(n-1)}, \quad 1 \leq u < v \leq k,$$

$$T_{uv} = \sum_{i=1}^n R_{uv}^i \psi_{uv}^i, \quad B_{uv} = \sum_{i=1}^n \psi_{uv}^i \text{ and}$$

$$\psi_{uv}^i = \begin{cases} 1, & \text{if } X_{iu} < X_{iv} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}.$$

The asymptotic null distribution of the D test statistic is chi-square with k-1 degrees of freedom with k being the number of treatments.

Best *et al.* (2009) defined the Modified Page (MP) test for ordered and general alternatives. The MP test statistic is given by

$$MP = \frac{CL^2}{\sum_{i=1}^t \lambda_j^2}, \tag{4}$$

where  $L = \sum_{j=1}^t \lambda_j \bar{R}$  orthogonal trend contrast,  $\lambda_j$  is a linear coefficient,  $\bar{R} = R_j/b$ . The C and V terms are as follows

$$C = \begin{cases} \frac{b(t-1)}{tV}, & \text{ties} \\ \frac{12b}{t(t+1)}, & \text{no ties} \end{cases}$$

$$V = \begin{cases} \{\sum_{s=1}^q r_s^2 c_s/bt\} - (t+1)^2/4, & \text{ties} \\ \frac{(t^2-1)}{12}, & \text{no ties} \end{cases},$$

where  $r_s$  and  $c_s$  denote the sth ranking and its associated count, respectively. The asymptotic null distribution of the MP test statistic is chi-square with k-1 degrees of freedom.

Our motivation for proposing nonparametric tests is the lack of a general alternative for mixed design in the literature and the applicability of this problem to various fields. In this article, we proposed two nonparametric tests for a general alternative in a mixed design consisting of a combination of a RCBD and then a CRD. We are also assuming that the

underlying distributions being sampled from are unknown or that only rank data is available. For this reason, we used nonparametric tests for mixed design.

### 2. Proposed Tests

In this article, we are proposing two test statistics for a mixed design consisting of RCBD and CRD. Test statistics are considered a general alternative. The test statistics we are proposing is a similar idea to the test developed by Magel *et al.* (2010).

The first proposed test statistic, denoted by  $T_{first}$ , is given in (5):

$$T_{first} = D + KW$$

$$T_{first} = \sum_{j=1}^k \frac{[H_{j.-\{(k-1)/2k\}}]^2}{\frac{(k-1)V_u}{2k}} + \frac{12}{N(n+1)} \sum_{j=1}^k \frac{1}{n_i} \left[ R_i - \frac{n_i(N+1)}{2} \right]^2. \tag{5}$$

The test statistic,  $T_{first}$ , is the sum of the D test statistic and the KW test statistic. Under  $H_0$ ,  $T_{first}$  has an asymptotic chi-square distribution with 2k-2 degrees of freedom.

The second proposed test statistic, denoted by  $T_{second}$ , is given in (6):

$$T_{second} = MP + KW$$

$$T_{second} = \frac{CL^2}{\sum_{i=1}^t \lambda_j^2} + \frac{12}{N(n+1)} \sum_{j=1}^k \frac{1}{n_i} \left[ R_i - \frac{n_i(N+1)}{2} \right]^2. \tag{6}$$

The test statistic,  $T_{second}$ , is the sum of the MP test statistic and the KW test statistic. Under  $H_0$ ,  $T_{second}$  has an asymptotic chi-square distribution with 2k-2 degrees of freedom.

### 3. Simulation Study

A simulation study was designed to estimate and compare the powers of the proposed tests and the powers of the test,  $T_1$ , constructed by Magel *et al.* (2010). The underlying population distribution is considered as standard normal. The number of treatments was taken 4 and 5. A simulation of size

5000 was implemented for each combination of the different equal and unequal sample sizes, and locations parameters arrangements. We also considered 24, 30 and 48 blocks for the randomized

complete block portion and 6, 10, 12, 15 and 24 for the completely randomized portion. Programs for simulation are coded using MATLAB (R2018b).

**Table 1.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=4$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 24 blocks and CRD portion 6 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.0520	0.0558	0.0544	0.0424	0.0534	0.0426
0.00	0.25	0.50	0.75	0.4626	0.6042	0.6590	0.4478	0.5816	0.5350
0.00	0.00	0.50	0.50	0.3680	0.4966	0.4748	0.3510	0.4780	0.3632
0.00	0.25	0.25	0.50	0.2078	0.2842	0.3034	0.1754	0.2514	0.2038
0.00	0.20	0.30	0.90	0.6302	0.7604	0.7454	0.6270	0.7590	0.6574
0.00	0.10	0.70	0.90	0.7714	0.8864	0.8734	0.7762	0.8848	0.8238
0.00	0.70	0.80	0.90	0.6810	0.8116	0.7574	0.6836	0.8126	0.6672
0.00	0.10	0.50	0.80	0.5966	0.7252	0.7536	0.5862	0.7310	0.6570
0.00	0.50	0.60	0.90	0.6056	0.7452	0.7490	0.5862	0.7238	0.6404
0.00	0.30	0.60	0.90	0.6552	0.7878	0.8156	0.6410	0.7750	0.7224
0.00	0.90	0.90	0.90	0.7716	0.8896	0.7092	0.7762	0.8904	0.6638

**Table 2.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=4$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 24 blocks and CRD portion 12 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.0504	0.0594	0.0500	0.0422	0.0474	0.0468
0.00	0.25	0.50	0.75	0.4812	0.6104	0.6624	0.5612	0.6762	0.6524
0.00	0.00	0.50	0.50	0.3972	0.5262	0.4772	0.4696	0.5784	0.4836
0.00	0.25	0.25	0.50	0.2094	0.2840	0.3074	0.2340	0.3078	0.2664
0.00	0.20	0.30	0.90	0.6514	0.7818	0.7578	0.7628	0.8510	0.7932
0.00	0.10	0.70	0.90	0.7656	0.8852	0.8728	0.8724	0.9420	0.9066
0.00	0.70	0.80	0.90	0.6890	0.8216	0.7486	0.8080	0.8904	0.8080
0.00	0.10	0.50	0.80	0.5824	0.7278	0.7514	0.7126	0.8108	0.7710
0.00	0.50	0.60	0.90	0.6040	0.7506	0.7510	0.7246	0.8280	0.7788
0.00	0.30	0.60	0.90	0.6426	0.7850	0.8090	0.7642	0.8546	0.8290
0.00	0.90	0.90	0.90	0.7818	0.8974	0.7102	0.8856	0.9494	0.8210

**Table 3.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=4$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 48 blocks and CRD portion 12 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.0526	0.0554	0.0482	0.0456	0.0572	0.0424
0.00	0.25	0.50	0.75	0.8136	0.9164	0.9186	0.8272	0.9272	0.8842
0.00	0.00	0.50	0.50	0.6962	0.8378	0.7534	0.7146	0.8380	0.6998
0.00	0.25	0.25	0.50	0.3950	0.5376	0.5152	0.3876	0.5128	0.4156
0.00	0.20	0.30	0.90	0.9298	0.9816	0.9568	0.9466	0.9844	0.9480

0.00	0.10	0.70	0.90	0.9818	0.9978	0.9934	0.9890	0.9986	0.9912
0.00	0.70	0.80	0.90	0.9582	0.9906	0.9558	0.9682	0.9928	0.9528
0.00	0.10	0.50	0.80	0.9132	0.9746	0.9678	0.9304	0.9788	0.9494
0.00	0.50	0.60	0.90	0.9126	0.9738	0.9552	0.9298	0.9792	0.9434
0.00	0.30	0.60	0.90	0.9394	0.9836	0.9830	0.9488	0.9846	0.9706
0.00	0.90	0.90	0.90	0.9852	0.9980	0.9414	0.9880	0.9988	0.9548

**Table 4.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=4$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 48 blocks and CRD portion 24 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.0544	0.0550	0.0508	0.0484	0.0592	0.0452
0.00	0.25	0.50	0.75	0.8150	0.9156	0.9192	0.9134	0.9606	0.9466
0.00	0.00	0.50	0.50	0.7108	0.8458	0.7678	0.8306	0.9116	0.8324
0.00	0.25	0.25	0.50	0.3916	0.5260	0.5194	0.4722	0.5774	0.5226
0.00	0.20	0.30	0.90	0.9312	0.9796	0.9596	0.9828	0.9950	0.9858
0.00	0.10	0.70	0.90	0.9772	0.9960	0.9912	0.9974	0.9998	0.9982
0.00	0.70	0.80	0.90	0.9550	0.9892	0.9594	0.9902	0.9988	0.9884
0.00	0.10	0.50	0.80	0.9104	0.9662	0.9584	0.9702	0.9888	0.9796
0.00	0.50	0.60	0.90	0.9198	0.9756	0.9644	0.9768	0.9926	0.9852
0.00	0.30	0.60	0.90	0.9364	0.9816	0.9816	0.9864	0.9962	0.9942
0.00	0.90	0.90	0.90	0.9842	0.9986	0.9392	0.9974	0.9999	0.9882

**Table 5.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=4$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 30 blocks and CRD portion 10 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.0504	0.0586	0.0556	0.0436	0.0562	0.0464
0.00	0.25	0.50	0.75	0.5900	0.7292	0.7662	0.6314	0.7550	0.7046
0.00	0.00	0.50	0.50	0.4714	0.6230	0.5756	0.5010	0.6320	0.5074
0.00	0.25	0.25	0.50	0.2536	0.3548	0.3854	0.2568	0.3430	0.2842
0.00	0.20	0.30	0.90	0.7440	0.8730	0.8442	0.7890	0.8918	0.8146
0.00	0.10	0.70	0.90	0.8688	0.9508	0.9418	0.9174	0.9692	0.9368
0.00	0.70	0.80	0.90	0.7984	0.9136	0.8460	0.8414	0.9298	0.8292
0.00	0.10	0.50	0.80	0.7186	0.8482	0.8536	0.7606	0.8692	0.8158
0.00	0.50	0.60	0.90	0.7092	0.8482	0.8406	0.7564	0.8688	0.8080
0.00	0.30	0.60	0.90	0.7506	0.8748	0.8970	0.7984	0.8972	0.8612
0.00	0.90	0.90	0.90	0.8694	0.9516	0.8054	0.9178	0.9706	0.8340

**Table 6.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=4$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 30 blocks and CRD portion 15 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.0464	0.0584	0.0538	0.0470	0.0548	0.0476
0.00	0.25	0.50	0.75	0.5706	0.7162	0.7628	0.6928	0.7996	0.7724
0.00	0.00	0.50	0.50	0.4852	0.6318	0.5754	0.5832	0.6916	0.5870
0.00	0.25	0.25	0.50	0.2598	0.3582	0.3746	0.2916	0.3824	0.3300

0.00	0.20	0.30	0.90	0.7468	0.8744	0.8478	0.8574	0.9246	0.8732
0.00	0.10	0.70	0.90	0.8666	0.9506	0.9390	0.9528	0.9806	0.9642
0.00	0.70	0.80	0.90	0.7994	0.9044	0.8390	0.9006	0.9500	0.8918
0.00	0.10	0.50	0.80	0.7084	0.8350	0.8404	0.8226	0.8990	0.8630
0.00	0.50	0.60	0.90	0.7130	0.8558	0.8464	0.8364	0.9138	0.8732
0.00	0.30	0.60	0.90	0.7444	0.8630	0.8848	0.8636	0.9294	0.9148
0.00	0.90	0.90	0.90	0.8732	0.9512	0.8156	0.9550	0.9820	0.9124

**Table 7.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=5$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 24 blocks and CRD portion 6 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0530	0.0580	0.0484	0.0456	0.0528	0.0454
0.00	0.25	0.50	0.75	0.90	0.6872	0.8002	0.8754	0.6844	0.7964	0.7800
0.00	0.00	0.50	0.50	0.50	0.4148	0.5304	0.5218	0.3972	0.5018	0.4016
0.00	0.25	0.25	0.50	0.50	0.2488	0.3216	0.3984	0.2238	0.2922	0.2552
0.00	0.20	0.30	0.40	0.90	0.6226	0.7336	0.7794	0.6048	0.7116	0.6558
0.00	0.10	0.50	0.70	0.90	0.7492	0.8484	0.9082	0.7368	0.8390	0.8246
0.00	0.60	0.70	0.80	0.90	0.6586	0.7708	0.7744	0.6470	0.7572	0.6598
0.00	0.10	0.30	0.60	0.80	0.6172	0.7252	0.8130	0.6140	0.7178	0.7046
0.00	0.50	0.60	0.75	0.90	0.6336	0.7420	0.7948	0.6202	0.7248	0.6798
0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	0.5548	0.6640	0.7766	0.5366	0.6424	0.6376
0.00	0.90	0.90	0.90	0.90	0.7824	0.8644	0.6500	0.7844	0.8690	0.5954

**Table 8.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=5$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 24 blocks and CRD portion 12 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0466	0.0490	0.0448	0.0476	0.0508	0.0470
0.00	0.25	0.50	0.75	0.90	0.6928	0.8046	0.8752	0.8064	0.8754	0.8760
0.00	0.00	0.50	0.50	0.50	0.4354	0.5454	0.5496	0.5090	0.5948	0.5250
0.00	0.25	0.25	0.50	0.50	0.2524	0.3298	0.3872	0.2854	0.3456	0.3354
0.00	0.20	0.30	0.40	0.90	0.6170	0.7276	0.7702	0.7252	0.8014	0.7728
0.00	0.10	0.50	0.70	0.90	0.7570	0.8516	0.9020	0.8488	0.9146	0.9094
0.00	0.60	0.70	0.80	0.90	0.6652	0.7708	0.7714	0.7772	0.8448	0.7956
0.00	0.10	0.30	0.60	0.80	0.5990	0.7236	0.8054	0.7096	0.8084	0.7912
0.00	0.50	0.60	0.75	0.90	0.6252	0.7408	0.7900	0.7316	0.8156	0.7874
0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	0.5568	0.6760	0.7840	0.6610	0.7532	0.7570
0.00	0.90	0.90	0.90	0.90	0.7864	0.8732	0.6632	0.8834	0.9314	0.7692

**Table 9.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=5$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 48 blocks and CRD portion 12 blocks.

Location parameters				$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0464	0.0592	0.0502	0.0438	0.0506	0.0456
0.00	0.25	0.50	0.75	0.90	0.9570	0.9916	0.9940	0.9706	0.9926	0.9866
0.00	0.00	0.50	0.50	0.50	0.7634	0.8646	0.8252	0.7644	0.8660	0.7410

0.00	0.25	0.25	0.50	0.50	0.4964	<b>0.6216</b>	0.6924	0.4846	0.6004	0.5430
0.00	0.20	0.30	0.40	0.90	0.9238	0.9742	0.9750	0.9324	0.9750	0.9492
0.00	0.10	0.50	0.70	0.90	0.9760	0.9958	0.9956	0.9858	0.9968	0.9930
0.00	0.60	0.70	0.80	0.90	0.9426	0.9804	0.9720	0.9576	0.9880	0.9550
0.00	0.10	0.30	0.60	0.80	0.9206	0.9728	0.9806	0.9356	0.9766	0.9618
0.00	0.50	0.60	0.75	0.90	0.9288	0.9714	0.9738	0.9426	0.9758	0.9528
0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	0.8918	0.9524	0.9758	0.9006	0.9596	0.9480
0.00	0.90	0.90	0.90	0.90	0.9846	0.9976	0.9286	0.9930	0.9980	0.9290

**Table 10.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=5$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 48 blocks and CRD portion 24 blocks.

Location parameters					$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0474	0.0552	0.0520	0.0472	0.0524	0.0488
0.00	0.25	0.50	0.75	0.90	0.9632	0.9884	0.9920	0.9912	0.9964	0.9962
0.00	0.00	0.50	0.50	0.50	0.7668	0.8656	0.8308	0.8744	0.9264	0.8642
0.00	0.25	0.25	0.50	0.50	0.4952	0.6156	0.6810	0.5928	0.6898	0.6564
0.00	0.20	0.30	0.40	0.90	0.9262	0.9748	0.9754	0.9820	0.9954	0.9870
0.00	0.10	0.50	0.70	0.90	0.9792	0.9950	0.9970	0.9972	0.9992	0.9994
0.00	0.60	0.70	0.80	0.90	0.9444	0.9838	0.9726	0.9856	0.9958	0.9892
0.00	0.10	0.30	0.60	0.80	0.9190	0.9688	0.9818	0.9738	0.9880	0.9864
0.00	0.50	0.60	0.75	0.90	0.9280	0.9756	0.9774	0.9778	0.9932	0.9884
0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	0.8854	0.9498	0.9788	0.9590	0.9834	0.9804
0.00	0.90	0.90	0.90	0.90	0.9848	0.9978	0.9330	0.9980	0.9998	0.9876

**Table 11.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=5$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 30 blocks and CRD portion 10 blocks.

Location parameters					$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0482	0.0478	0.0490	0.0482	0.0498	0.0446
0.00	0.25	0.50	0.75	0.90	0.8112	0.9022	0.9186	0.8514	0.9432	0.9126
0.00	0.00	0.50	0.50	0.50	0.5292	0.6494	0.6316	0.5552	0.6634	0.5446
0.00	0.25	0.25	0.50	0.50	0.3242	0.4104	0.4938	0.3316	0.4078	0.3866
0.00	0.20	0.30	0.40	0.90	0.7294	0.8406	0.8554	0.7706	0.8662	0.8004
0.00	0.10	0.50	0.70	0.90	0.8504	0.9284	0.9476	0.8926	0.9562	0.9352
0.00	0.60	0.70	0.80	0.90	0.7706	0.8680	0.8626	0.8128	0.8870	0.8164
0.00	0.10	0.30	0.60	0.80	0.7322	0.8276	0.9008	0.7746	0.8600	0.8448
0.00	0.50	0.60	0.75	0.90	0.7464	0.8504	0.8704	0.7832	0.8818	0.8270
0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	0.6714	0.7902	0.8642	0.7178	0.8138	0.8098
0.00	0.90	0.90	0.90	0.90	0.8778	0.9420	0.7614	0.9154	0.9576	0.7844

**Table 12.** Estimated powers for  $T_{first}$ ,  $T_{second}$ ,  $T_1$ ,  $F$ ,  $D$ , and  $MP$  tests for  $k=5$ ; normal populations with variance=1; sample sizes RCBD portion 30 blocks and CRD portion 15 blocks.

Location parameters					$F$	$D$	$MP$	$T_1$	$T_{first}$	$T_{second}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0476	0.0556	0.0508	0.0470	0.0494	0.0464
0.00	0.25	0.50	0.75	0.90	0.8126	0.8974	0.9458	0.9060	0.9486	0.9478

0.00	0.00	0.50	0.50	0.50	0.5226	0.6410	0.6306	0.6248	0.7138	0.6322
0.00	0.25	0.25	0.50	0.50	0.3178	0.4046	0.4920	0.3614	0.4390	0.4210
0.00	0.20	0.30	0.40	0.90	0.7250	0.8252	0.8570	0.8410	0.8956	0.8718
0.00	0.10	0.50	0.70	0.90	0.8520	0.9264	0.9598	0.9366	0.9692	0.9646
0.00	0.60	0.70	0.80	0.90	0.7748	0.8726	0.8688	0.8792	0.9322	0.8938
0.00	0.10	0.30	0.60	0.80	0.7222	0.8338	0.8946	0.8322	0.8982	0.8918
0.00	0.50	0.60	0.75	0.90	0.7494	0.8498	0.8836	0.8678	0.9170	0.8980
0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	0.6702	0.7846	0.8708	0.7792	0.8542	0.8576
0.00	0.90	0.90	0.90	0.90	0.8764	0.9450	0.7604	0.9496	0.9770	0.8718

The empirical type I error rates were within acceptable values ranging between 0.0424 and 0.0594 for all number of treatments and sample size combinations.

When the sample size for the CRD portion was 1/2 and 1/3 that of the RCBD portion,  $T_{first}$  is superior to the other tests. When the sample size for the CRD portion was 1/4 that of the RCBD portion, in Tables 3 and 9,  $T_{first}$  has higher power than the other tests. In this scenario,  $MP$ ,  $D$  and  $T_{first}$  have higher power than the other tests, especially in Tables 1 and 7. When the sample size increases, it is seen that the power of all tests is getting higher.

**4. Illustrative Example**

In this section, we present a real data set to show the usefulness of proposed test statistics,  $T_{first}$  and  $T_{second}$ , for a mixed design consisting of RCBD and CRD. The data set represents four graders grading exams of 35 students taken from Magel et al. (2010). The data are given in Figure 1.

Grader				
Student	1	2	3	4
1	80	83	74	85
2	62	67	60	64
3	73	80	69	82
4	85	90	75	88
5	50	57	48	60
6	79	84	71	87
7	90	95	86	97
8	88	93	84	92
9	83	90	80	91
10	79	78	81	84
11	66	67	60	69
12	74	78	70	79
13	82	79	85	78

14	91	94	89	95
15	83	80	81	84
16	66	.	.	.
17	75	.	.	.
18	88	.	.	.
19	77	.	.	.
20	92	.	.	.
21	.	70	.	.
22	.	77	.	.
23	.	90	.	.
24	.	76	.	.
25	.	95	.	.
26	.	.	65	.
27	.	.	86	.
28	.	.	72	.
29	.	.	89	.
30	.	.	74	.
31	.	.	.	80
32	.	.	.	90
33	.	.	.	70
34	.	.	.	94
35	.	.	.	78

Figure 1. Four graders grading exams of 35 students.

All four graders are graded for 15 students (randomized block portion). Figure 2 gives the ranks for randomized block portion.

Grader				
Student	1	2	3	4
1	2	3	1	4
2	2	4	1	3
3	2	3	1	4
4	2	4	1	3
5	2	3	1	4
6	2	3	1	4
7	2	3	1	4
8	2	4	1	3
9	2	3	1	4
10	2	1	3	4
11	2	3	1	4

12	2	3	1	4
13	3	2	4	1
14	2	3	1	4
15	3	1	2	4

Figure 2. Ranks of the completely randomized block design.

If these four graders continue to be applied to all students, it will be a waste of time and money. Therefore, the remaining twenty exams to each of the four graders are assigned randomly (completely randomized portion). Figure 3 gives the ranks for completely randomized portion.

Student	Grader			
	1	2	3	4
16	2	.	.	.
17	7	.	.	.
18	14	.	.	.
19	9.5	.	.	.
20	18	.	.	.
21	.	3.5	.	.
22	.	9.5	.	.
23	.	16.5	.	.
24	.	8	.	.
25	.	20	.	.
26	.	.	1	.
27	.	.	13	.
28	.	.	5	.
29	.	.	15	.
30	.	.	6	.
31	.	.	.	12
32	.	.	.	16.5
33	.	.	.	3.5
34	.	.	.	19
35	.	.	.	11

Figure 3. Ranks of the completely randomized design.

$T_{first}$  test statistic is computed by using the following formula:

$$D = \sum_{j=1}^k \frac{[H_j - \frac{(k-1)}{2k}]^2}{\frac{(k-1)V_u}{2k}} = 2.29,$$

$$KW = \frac{12}{N(n+1)} \sum_{j=1}^k \frac{1}{n_i} \left[ R_i - \frac{n_i(N+1)}{2} \right]^2 = 1.57,$$

$$T_{first} = D + KW = 2.28 + 1.57 = 3.85.$$

$T_{second}$  test statistic is computed by using the following formula:

$$MP = \frac{CL^2}{\sum_{i=1}^t \lambda_j^2} = 3.96$$

$$T_{second} = MP + KW = 3.96 + 1.57 = 5.53.$$

### 5. Conclusion

Two nonparametric test statistics were introduced for the mixed design consisting of a CRD portion and a RCBD portion. We compared them with the  $F$ ,  $D$ ,  $MP$  and  $T_1$  in terms of type I error rate and power of the tests. A significant level of 0.05 was considered for all the proposed tests based on the asymptotic standard normal distribution of the test statistics under the null hypothesis. A variety of location parameters configurations were considered for the power of tests.

The empirical type I error rates of all tests are close to the nominal level. When more randomized complete blocks are present in the mixed design, the results show that  $T_{first}$  is significantly more powerful than the other tests. When more completely randomized blocks are used in the mixed design,  $T_{first}$ ,  $MP$  and  $D$  have a greater power than the other tests. As in the case, the differences between the power of the tests are not pronounced. So,  $T_{first}$  is preferable when more randomized complete blocks are used.

### 5. References

Best, D. J., Rayner, J. C. W., & Thas, O., 2009. Nonparametric tests for randomized block data with ties and ordered alternatives. Third Annual ASEARC Conference, 7-8.

Doksum, K., 1967. Robust procedures for some linear models with one observation per cell. *The Annals of Mathematical Statistics*, **38(3)**, 878-883.

Dubnicka, S. R., Blair, R. C., & Hettmansperger, T. P., 2002. Rank-based procedures for mixed paired and two-sample designs. *Journal of Modern Applied Statistical Methods*, **1(1)**, 6.

Friedman, M., 1937. The use of ranks to avoid the assumption of normality implicit in the analysis of variance. *Journal of the American statistical association*, **32(200)**, 675-701.

Gül, H. H., & Bayrak, H., 2021. Proposed nonparametric tests for the ordered alternative in a completely



randomized and randomized block mixed design. *Cumhuriyet Science Journal*, **42(1)**, 191-200.

Hollander M., 1967. Rank tests for randomized blocks when the alternatives have a priori ordering. *Annals of Mathematical Statistics*, **38**, 867-877.

Jonckheere A. R., 1954. A distribution-free k-sample test against. *Biometrika*, **41**, (1/2), 133-145.

Kruskal W. H., & Wallis W. A., 1952. Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American Statistical Association*, **47(260)**, 583-621.

Magel, R. C., & Fu, R., 2014. Proposed nonparametric test for the mixed two-sample design. *Journal of Statistical Theory and Practice*, **8(2)**, 221-237.

Magel, R., Terpstra, J., Canonizado, K., & Park, J. I., 2010. Nonparametric tests for mixed designs. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, **39(6)**, 1228-1250.

Magel, R., Terpstra, J., & Wen, J., 2009. Proposed tests for the nondecreasing alternative in a mixed design. *Journal of Statistics and Management Systems*, **12(5)**, 963-977.

Page, E. B., 1963. Ordered hypotheses for multiple treatments: a significance test for linear ranks. *Journal of the American Statistical Association*, **58(301)**, 216-230.

Terpstra T. J., 1952. The asymptotic normality and consistency of Kendall's test against trend, when ties are present in one ranking. *Indications Mathematicae*, **14**, 327-333.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035101 (570-576)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035101 (570-576)

DOI: 10.35414/akufemubid.1011058

Araştırma Makalesi / Research Article

## Balancing the Dataset by Generating New Synthetic Data Based on Heinz Mean in Medical Data

İbrahim Halil GÜMÜŞ<sup>1</sup>, Serkan GÜLDAL<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Adiyaman University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Adiyaman, 02040, Turkey<sup>2</sup>Adiyaman University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Adiyaman, 02040, Turkeye-mail<sup>1</sup>: igumus@adiyaman.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3071-1159>Corresponding Author\* e-mail<sup>2</sup>: sguldal@adiyaman.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4247-0786>

Submission Date: 18.10.2021

Acceptance Date: 16.05.2022

### Abstract

Advances in science and technology have caused data sizes to increase at a great rate. Thus, unbalanced data has arisen. A dataset is unbalanced if the classes are not nearly equally represented. In this case, classifying the data causes performance values to decrease because the classification algorithms are developed on the assumption that the datasets are balanced. As the accuracy of the classification favors the majority class, the minority class is often misclassified. The majority of datasets, especially those used in the medical field, have an unbalanced distribution. To balance this distribution, several studies have been performed recently. These studies are undersampling and oversampling processes. In this study, distance and mean based resampling method is used to produce synthetic samples using minority class. For the resampling process, the closest neighbors for all data points belonging to the minority class were determined by using the Euclidean distance. Based on these neighbors and using the Heinz Mean, the desired number of new synthetic samples were formed between each sample to obtain balance. The Random Forest (RF) and Support Vector Machine (SVM) algorithms are used to classify the raw and balanced datasets, and the results were compared. Additionally, the other well known methods (Random Over Sampling-ROS, Random Under Sampling-RUS, and Synthetic Minority Oversampling TEchnique-SMOTE) are compared with the proposed method. It was shown that the balanced dataset using the proposed resampling method increases classification efficiency as compared to the raw dataset and other methods. Accuracy measurements of RF are 0.751 and 0.799 and, accuracy measurements of SVM are 0.762 and 0.781 for raw data and resampled data respectively. Likewise, there are improvements in the other metrics such as Precision, Recall, and F1 Score.

### Keywords

Machine learning;  
Synthetic data;  
Balanced data;  
Heinz mean

## Tıbbi Verilerde Heinz Ortalamasına Dayalı Yeni Sentetik Veriler Üretmek Veri Kümesini Dengeleme

### Öz

Bilim ve teknolojiye ilerlemeler veri boyutlarının büyük hızla artmasına neden olmuştur. Böylece dengesiz veriler ortaya çıkmıştır. Sınıflar neredeyse eşit olarak temsil edilmiyorsa, bir veri kümesi dengesizdir. Bu durumda sınıflandırma algoritmaları veri setlerinin dengeli olduğu varsayımı ile geliştirildiği için verilerin sınıflandırılması performans değerlerinin düşmesine neden olur. Sınıflandırmanın doğruluğu çoğunluk sınıfını desteklediğinden, azınlık sınıfı genellikle yanlış sınıflandırılır. Özellikle tıp alanında kullanılan veri kümelerinin çoğu dengesiz bir dağılıma sahiptir. Bu dağılımı dengelemek için son zamanlarda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, eksik örnekleme ve aşırı örnekleme süreçleridir. Bu çalışmada, azınlık sınıfı kullanılarak sentetik örnekler üretmek için uzaklık ve ortalama tabanlı yeniden örnekleme yöntemi kullanıldı. Yeniden örnekleme işlemi için, azınlık sınıfına ait tüm veri noktaları için en yakın komşular Öklid uzaklığı kullanılarak belirlendi. Bu komşulara dayalı olarak ve Heinz Ortalaması kullanılarak veri setini dengeye getirmek için her numune arasında istenilen sayıda yeni sentetik numuneler oluşturuldu. Ham ve dengeli veri setlerini sınıflandırmak için Rassal Orman (RF) ve Destek Vektör Makinesi (SVM) algoritmaları kullanıldı ve sonuçlar karşılaştırıldı. Ayrıca, iyi bilinen diğer yöntemler (ROS, RUS ve SMOTE) önerilen yöntemle karşılaştırılmıştır. Önerilen yeniden örnekleme yöntemini kullanan dengeli veri kümesinin, ham veri kümesi ve diğer yöntemlere kıyasla sınıflandırma verimliliğini artırdığı gösterilmiştir. Sırasıyla ham veriler ve yeniden örnekleme verileri için RF'nin

### Anahtar

### kelimeler

Makine öğrenimi;  
Sentetik veri;  
Dengesiz veri;  
Heinz ortalaması

doğruluk ölçümleri 0.751 ve 0.799'dur ve SVM'nin doğruluk ölçümleri 0.762 ve 0.781'dir. Aynı şekilde Kesinlik, Hassasiyet ve F1 Skoru gibi diğer metriklerde de iyileştirmeler vardır.

## 1. Introduction

Machine learning and deep learning methods have been widely used in the medical diagnosis of diseases (Gopinath *et al.* 2019). However, due to the large volume, multidimensionality, and complexity of medical data, the problem of imbalance between classes arises. In such cases, the direct use of classification algorithms on the raw dataset causes performance degradation. In order to prevent performance losses and increase the predictive power of the classifier algorithms, the classes can be balanced (Mohammed *et al.* 2020). In the medical dataset, some classes are represented by a large number of samples, while others are represented by only a few. As a result of the research, several methods are discussed about this problem. These are considered as data-level resampling (Random Over Sampling, ROS, and Random Under Sampling, RUS), learning algorithm selection according to imbalance situation, and the relationship between class imbalance and cost-sensitive learning (Elreedy and Atiya 2019). The most successful results were obtained from the ROS model, one of the sampling methods generally used at the data level (Fotouhi *et al.* 2019). In addition, hybrid applications have been made to combine data and algorithm levels to achieve more successful results (Krawczyk 2016).

There have been many studies in the literature on balancing unbalanced data in medical and other fields (Chawla *et al.* 2002, Han *et al.* 2005). Various problems arise due to low model accuracies resulting from unbalanced datasets (Chawla *et al.* 2004). In such datasets, the number of majority observations is higher than the number of minority observations. Majority class observations are more effective in classification methods and minority observations are generally ignored. Therefore, some observations belonging to the minority class are misclassified. This case reduces the accuracy of the model. Many resampling approaches have been proposed to improve the model performance of classifiers (Kovács 2019). The Synthetic Minority Oversampling TEchnique-SMOTE algorithm, which

produces synthetic observations, is one of the basic samplings that increases the success rate (Chawla, Bowyer, Hall, and Kegelmeyer 2002). SMOTE resamples data by randomly generated synthetic data between minority class data. The SVM-SMOTE algorithm is proposed to generate new minority observations near the boundary between the majority and minority classes (Nguyen *et al.* 2011). In medical and other datasets of different sizes, RUS, which randomly deletes from the majority class, and ROS, which randomly copies from the minority class, can reduce the rates of evaluation metrics according to the dataset. To solve this problem and reduce noisy data in datasets, the hybrid method SMOTE-ENN is proposed (Batista *et al.* 2004). As a result of the performance analysis of these methods proposed in the literature, more successful results were obtained by balancing medical data (Rahman and Davis 2013).

In this study, a synthetic sample generation study is conducted using a Heinz mean-based approach using a dataset with an unbalanced distribution of diabetes patients. The difference between this study and the methods previously used in synthetic sample replication is that Heinz mean generated synthetic samples is a distinctive approach at the mean level. The aim of the study is to balance the raw data with this proposed method and to obtain more successful results. The dataset balanced with the proposed method is classified with Random Forest and Support Vector Machine algorithms and the results are compared. Accuracy, Precision, Recall, and F1 score values are taken into account as performance values.

## 2. Materials and method

To remedy the imbalanced dataset problem, the medical dataset is selected since it is a common problem to obtain a balanced dataset. By the proposed method, the dataset is balanced and used to feed machine learning methods, namely random forest and support vector machines. Additionally, the findings are compared with the well-known

dataset balance methods. The detailed explanations are given in the following sections.

### 2.1. Dataset Used

In this study, Pima Indians real diabetes dataset is used from KEEL (Knowledge Extraction based on Evolutionary Learning) opensource software tool site (Int. Ref. 1). Although the study covers the medical data as a case study, the proposed method has the flexibility to be applied to any imbalanced dataset which has positive values. The aim of this dataset is to diagnose whether or not a patient has diabetes based on certain diagnostic measures included in the dataset. In this dataset, a total of 768 patient women were subjected, including 500 of them not having diabetes and 268 of them having diabetes with 8 attributes are available for each sample. These attributes are; Pregnancies, Glucose, Blood pressure (mm Hg), Skin thickness (mm), Insulin (mu U/ml), Body mass index (kg/m<sup>2</sup>), Diabetes pedigree function, Age (years) and Outcome (Diabetic = 1 and Non-Diabetic = 0).

The imbalance ratio between the diabetic and non-diabetic classes is 53%. It is clear that the dataset's distribution is unbalanced based on the numbers and this ratio. In this study, the diabetic patient population in the minority class is resampled and approximated to the majority class using the approach suggested in this study, so the dataset is balanced.

### 2.2. Proposed Method

In this study, a strategy that differs from previous methods has been used to solve the problem of unbalanced data distribution. In this approach, the Euclidean distance metric is used to calculate the distance between the closest neighboring couples in the minority class. By using Heinz mean, among the samples described in the predefined range, synthetic data is generated in an amount equal to the number of balances required. The method steps developed in the study are as follows;

- Firstly, the imbalance ratio is calculated by dividing the number of samples in the majority class by the number of samples in the minority class in the dataset. If the

dataset is unbalanced, other steps are applied.

- In order to balance the dataset, a sufficient number of synthetic data is generated from the minority class. The Euclidean distance metric, which calculates the distance between the two samples, was used during this process. If  $x = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T$  and  $y = [y_1, y_2, \dots, y_n]^T$ , then the Euclidean distance metric is shown by formula 1.

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} \quad (1)$$

- For the samples, a specified zone around every point was determined then the remaining samples within the zone were paired with the selected datum. The range of these areas is determined by brute force until the missing number of data points is obtained.
- We use Heinz mean to generate the synthetic samples. The Heinz mean for vectors with positive components is defined as follows: Let  $\alpha$  be a random number in  $[0,1]$ . For  $x = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T$ ,  $y = [y_1, y_2, \dots, y_n]^T \in R_+^n$

$$x \Delta y = \begin{bmatrix} \frac{x_1^\alpha y_1^{1-\alpha} + x_1^\alpha y_1^{1-\alpha}}{2} \\ \frac{x_2^\alpha y_2^{1-\alpha} + x_2^\alpha y_2^{1-\alpha}}{2} \\ \vdots \\ \frac{x_n^\alpha y_n^{1-\alpha} + x_n^\alpha y_n^{1-\alpha}}{2} \end{bmatrix} \quad (2)$$

- For generating synthetic samples, we use the following formula,

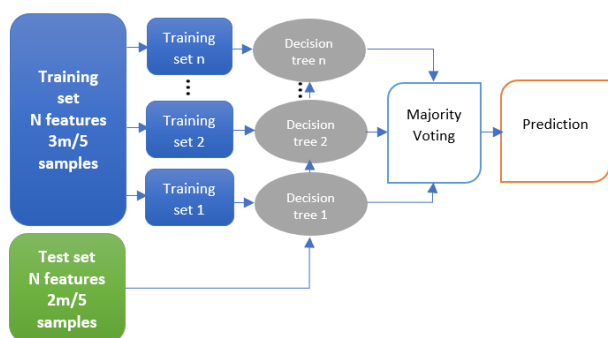
$$S_{new} = x \Delta y \quad (3)$$

- Formula 3 is repeated until all of the pairs are utilized.
- A reasonable amount of synthetic data is generated from the minority class in order to balance the dataset.

### 2.3. Random Forest Algorithm

There exist several classification techniques such as Decision Trees, K-Nearest Neighbor, and Support Vector Machine. Due to its simplicity, comprehensibility, and high predictive efficiency, decision tree is the most common and effective method among these. Even though decision trees have many advantages over the other classifiers, they have several disadvantages, including inconsistency and many more. However, they are eliminated by constructing a random forest. The random forest is one way to maximize the potential of these decision tree algorithms. The Random Forest algorithm predicts future instances using several classifiers rather than a single classifier to improve the accuracy and correctness of prediction (Breiman 2001). Random Forest takes a random subset of variables to obtain a split at each node of the trees. For classification, the input vector is transferred to each tree in the algorithm, and each tree casts a vote for one of the classes.

The class with the most votes is chosen by the algorithm (Liaw and Wiener 2002). The working system of the Random Forest algorithm is shown in Figure 1.



**Figure 1.** Random Forest algorithm working system.  $m$  is the number of total samples and  $n$  is the number of the decision tree.

As shown in Figure 1, the Random Forest approach requires two separate data classes. These are a training dataset (in-bag) and a test dataset (out-of-bag, oob). Throughout our analysis, the training dataset makes up 3/5 of the data and the test dataset makes up 2/5. The training dataset is used to train the tree, while the test dataset is used to figure out the generalized error rate (oob error) of the tree. Each tree's training and test datasets are distinct to avoid bias. In this study, the analysis is

based on 1500 runs of Random Forest to extract the statistically significant result. If the original dataset has a data group set aside for test, this data group is used to detect the forest's general fault. The average error rates of individual trees and the forest's total error rate are nearly identical.

### 2.4. Support Vector Machine Algorithm

Vapnik (Vapnik 2013) suggested the Support Vector Machine (SVM) algorithm as a modern approach to solving pattern recognition problems. The SVM algorithm maps the sample points into high-dimensional feature space in order to find the best separating hyperplane by optimizing the margin between two classes. The SVM algorithm is the supervised machine learning algorithm. New objects can be classified using an SVM classifier that has had adequate training and testing results. The SVM algorithm has been successfully used in a variety of applications for different classification problems. Medical diagnostics, text categorization, information extraction, and other applications have used SVM classifiers based on the SVM algorithm (Demidova *et al.* 2017). Equation 4 can be used to represent the separating hyperplane for the objects from the training set.

$$\langle w, z \rangle + b = 0 \quad (4)$$

where  $w$  is a vector-perpendicular to the separating hyperplane and the shortest distance between the origin and the hyperplane is represented by the parameter  $b$ . Also  $\langle w, z \rangle$  is the dot product of  $w$  and  $z$ . We can more confidently classify objects the wider the strip is. The objects that are nearest to the separating hyperplane are precisely on the strip's boundaries (Demidova, Klyueva, Sokolova, Stepanov, and Tyart 2017).

### 2.5. Model Performance Measurements

For a binary class problem, a confusion matrix is used to evaluate the performance of machine learning methods as shown in Table 1. The columns present predicted classes, and the rows present the actual classes. In the confusion matrix, TP, FP, TN, FN represents true positive samples, false positive samples, true negative samples, and false negative samples respectively.

**Table 1.** Confusion Matrix.

	Predicted class Positive (Diabetic = 1)	Predicted class Negative (Non-Diabetic = 0)
Actual class Positive (Diabetic = 1)	True Positive (TP)	False Negative (FN)
Actual class Negative (Non-Diabetic = 0)	False Positive (FP)	True Negative (TN)

The confusion matrix can be used to create a variety of evaluation metrics. In this study, widely accepted measurements such as Accuracy, Recall, Precision, and F1 score were used.

Accuracy is determined by the ratio of samples correctly classified by a classifier to the number of all samples.

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + FP + TN + FN} \quad (5)$$

The ratio of correct positive predictions to the total number of positive examples in the dataset is referred to as Recall.

$$Recall = \frac{TP}{TP + FN} \quad (6)$$

Precision is calculated by dividing the number of samples correctly classified as positive by all samples classified as positive.

$$Precision = \frac{TP}{TP + FP} \quad (7)$$

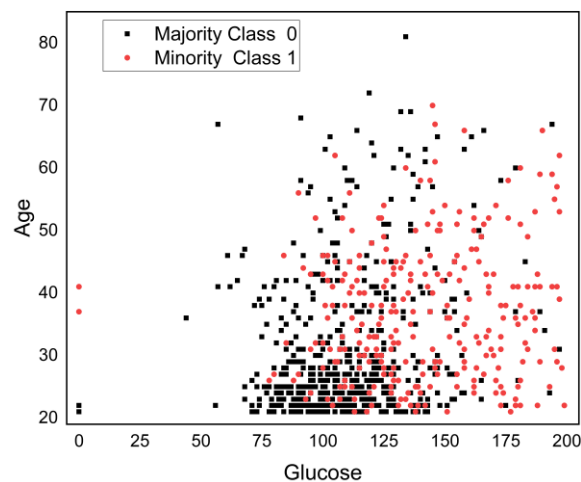
The harmonic mean of Precision and Recall values is F1 score.

$$F1 \text{ score} = 2 * \frac{Precision * Recall}{Precision + Recall} \quad (8)$$

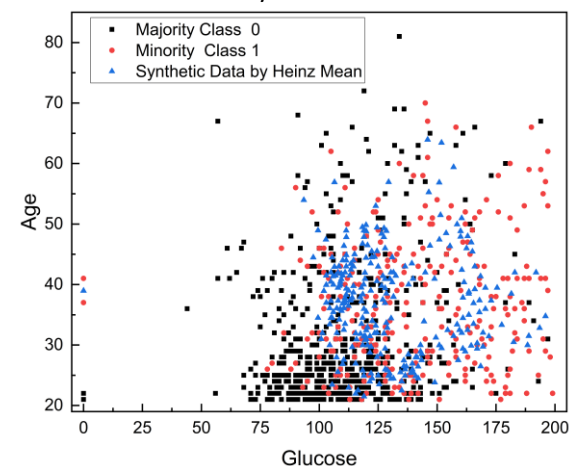
### 3. Results and Discussion

The experimental results of the resampling strategy based on Heinz mean are presented in this section. The Pima Indians Diabetes dataset is used for the resampling method. Out of 768 patient samples in the dataset, 500 of them fall into the majority (non-Diabetic = 0) category and 268 into the minority (Diabetic = 1) class. Minority class samples were regenerated synthetically using the following resampling methodology in order to minimize the

imbalance rate and provide a balanced dataset. 267 synthetic samples were created from minority class samples, yielding a total of 535 samples. Synthetically generated data is an approximation of the original dataset, so the perfect fit of the data topology is not expected. Age and Glucose attributes are used as a basis to illustrate the balanced dataset class distribution, and raw data and resampling data are represented in a two-dimensional plane in Figure 2 and 3, respectively.



**Figure 2.** (Color online) The raw dataset is 500 majority and 268 minority classes.



**Figure 3.** (Color online) Resampled data with the original data. 267 synthetic data is generated by weighted Heinz mean.

In this study, we handled Random Forest (RF) and Support Vector Machine (SVM) as classification algorithms. Firstly, the dataset is balanced by 535 minority class samples and combined with 500 majority classes. The resampled and the raw dataset are classified by RF and SVM. Accuracy (Acc), Precision (P), Recall (R), F1 score values were considered as performance values for the

classification. Classification results of these values for both datasets are shown in Tables 2 and 3 for RF and SVM. The best performance values are shown in bold.

Pima dataset balanced by the proposed method and classified by using RF, an increase in performance values observed, as shown in Table 2. When we measured the overall performance of the proposed model, the Accuracy value increased from 0.751 to 0.799 by the proposed method. Since only the increase of Accuracy performance value is not a criterion in unbalanced data, Precision, Recall, and F1 score values should also be taken as a basis. The minority class (1) outperformed the raw data in all outcomes. Precision increased from 0.685 to 0.800, Recall from 0.539 to 0.816, and F1 score from 0.599 to 0.807 for raw and resampled data. Additionally, the proposed method is compared to another mean based approach, and it is observed slightly better performance metrics (Dal *et al.* 2021). Therefore, the Heinz mean method outperforms the listed methods.

**Table 2.** Performance Values of Pima Dataset Classification Results with Random Forest Algorithm.

Dataset	Class	Acc	P	R	F1 score
Raw	0	0.751	0.778	<b>0.865</b>	0.819
	1		0.685	0.539	0.599
RUS	0	0.737	0.733	0.749	0.738
	1		0.746	0.726	0.733
ROS	0	0.757	<b>0.891</b>	0.733	<b>0.827</b>
	1		0.505	0.710	0.588
SMOTE	0	0.785	0.789	0.784	0.784
	1		0.784	0.786	0.786
Weighted (Dal, Gümüş, Güldal, and Yavaş 2021)	0 and 1	0.792	0.793	0.792	0.792
Heinz	0	<b>0.799</b>	0.800	0.782	0.790
	1		<b>0.800</b>	<b>0.816</b>	<b>0.807</b>

The dataset used in the study was classified with the SVM algorithm and the performance values are shown in Table 3. Considering the performance values of the minority class, there is an increase in the values of the resampled dataset by Heinz mean compared to the raw data. Precision increased from 0.697 to 0.778, Recall from 0.573 to 0.807, and F1 score from 0.625 to 0.792 for raw and resampled data. In addition, the Accuracy value increased from 0.762 to 0.781.

**Table 3.** Performance Values of Pima Dataset Classification Results with SVM Algorithm.

Dataset	Class	Acc	P	R	F1 score
Raw	0	0.762	0.791	<b>0.864</b>	<b>0.825</b>
	1		0.697	0.573	0.625
RUS	0	0.738	0.741	0.736	0.737
	1		0.738	0.741	0.738
ROS	0	0.737	<b>0.895</b>	0.738	0.808
	1		0.481	0.736	0.579
SMOTE	0	0.764	0.776	0.745	0.759
	1		0.755	0.784	0.768
Heinz	0	<b>0.781</b>	0.786	0.754	0.768
	1		<b>0.778</b>	<b>0.807</b>	<b>0.792</b>

According to the classification results shown in Table 2 and Table 3, the minority group of the resampled dataset generally produced more successful results in all metrics. Between all methods, the proposed method provides the best performance. When compared based on classification algorithms, the Random Forest algorithm, which works based on ensemble learning, has been more successful.

#### 4. Conclusions

A synthetic sample generating method with higher performance values has been introduced in this study. The nearest neighbors of the minority group samples were found using the Euclidean distance metric in the proposed method and Heinz Mean was used to generate new synthetic data in the desired number of samples. The balanced dataset is classified using the Random Forest (RF) and Support Vector Machine (SVM). When the raw dataset, resampled by the known methods and resampled by Heinz mean datasets were compared, the Heinz mean resampled dataset outperformed the raw dataset in almost every metric for both classifier algorithms. Also, when compared based on the classifier algorithm, the RF algorithm was more successful than SVM. As a result of the experimental study, it is seen that the data set balanced using the proposed method based on Heinz mean is more successful than the raw dataset and the listed methods.

#### Acknowledgments

No acknowledgements have been declared by the authors.

#### Authors' contribution statement

The authors contributed equally to the development, testing, and reporting of the new method.

### Ethics committee approval and conflict of interest statement

This study does not require ethics committee permission or any special permission.

### 5. References

- Batista GE, Prati RC, Monard MC, 2004. A study of the behavior of several methods for balancing machine learning training data. *ACM SIGKDD explorations newsletter*, **6** (1), 20-29.
- Breiman L, 2001. Random forests. *Machine learning*, **45** (1), 5-32.
- Chawla NV, Bowyer KW, Hall LO, Kegelmeyer WP, 2002. SMOTE: Synthetic Minority Over-Sampling Technique. *Journal of artificial intelligence research*, **16**, 321-357.
- Chawla NV, Japkowicz N, Kotcz A, 2004. Special Issue on Learning from Imbalanced Data Sets. *ACM SIGKDD explorations newsletter*, **6** (1), 1-6.
- Dal A, Gümüş İH, Güldal S, Yavaş M, 2021. A New Resampling Approach Based on Weighted Geometric Mean for Unbalanced Data. *Journal of Engineering Science of Adiyaman University*, **8** (15), 343-352. doi:10.54365/adyumbd.940539.
- Demidova L, Klyueva I, Sokolova Y, Stepanov N, Tyart N, 2017. Intellectual Approaches to Improvement of the Classification Decisions Quality on the Base of the SVM Classifier. *Procedia Computer Science*, **103**, 222-230.
- Elreedy D, Atiya AF, 2019. A comprehensive analysis of synthetic minority oversampling technique (SMOTE) for handling class imbalance. *Information Sciences*, **505**, 32-64.
- Fotouhi S, Asadi S, Kattan MW, 2019. A comprehensive data level analysis for cancer diagnosis on imbalanced data. *Journal of biomedical informatics*, **90**, 103089.
- Gopinath M, Aarthy S, Manchanda A. 2019. Machine Learning on Medical Dataset. In S. C. Satapathy, V. Bhateja, R. Somanah, X.-S. Yang, R. Senkerik (Eds.), *Information Systems Design and Intelligent Applications*, Singapore: Springer, 133-143.
- Han H, Wang W-Y, Mao B-H. 2005. Borderline-SMOTE: A New Over-Sampling Method in Imbalanced Data Sets Learning. Paper presented at the International Conference on Intelligent Computing.
- Kovács G, 2019. Smote-Variants: A Python Implementation of 85 Minority Oversampling Techniques. *Neurocomputing*, **366**, 352-354.
- Krawczyk B, 2016. Learning from imbalanced data: open challenges and future directions. *Progress in Artificial Intelligence*, **5** (4), 221-232.
- Liaw A, Wiener M, 2002. Classification and Regression by Random Forest. *R news*, **2** (3), 18-22.
- Mohammed AJ, Hassan MM, Kadir DH, 2020. Improving Classification Performance for a Novel Imbalanced Medical Dataset using SMOTE Method. *International Journal*, **9** (3), 3161-3172.
- Nguyen HM, Cooper EW, Kamei K, 2011. Borderline over-sampling for imbalanced data classification. *International Journal of Knowledge Engineering and Soft Data Paradigms*, **3** (1), 4-21.
- Rahman MM, Davis DN, 2013. Addressing the Class Imbalance Problem in Medical Datasets. *International Journal of Machine Learning and Computing*, **3** (2), 224-228.
- Vapnik V. (2013). *The Nature of Statistical Learning Theory* (2<sup>nd</sup> ed.). New York, USA: Springer Science & Business Media. 1-314.

### Internet References

- 1-<https://sci2s.ugr.es/keel/dataset.php?cod=21> (05.06.2021)



# Boruta Öznitelik Seçimi Algoritması ve Derin Öğrenme Yöntemleri Kullanılarak Covid-19 Hastalığının Prognozunun Tahmini

Nedim MUZOĞLU<sup>1</sup>, Melike KAYA KARAASLAN<sup>2</sup>, Ahmet Mesrur HALEFOĞLU<sup>3</sup>, Bekir Sıddık Binboğa YARMAN<sup>4</sup>

<sup>1</sup> İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyomedikal Mühendisliği, İstanbul, Türkiye,

<sup>2</sup> Kocaeli Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyomedikal Mühendisliği, Kocaeli, Türkiye

<sup>3</sup> Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Şişli Hamidiye Etfal Eğitim ve Araştırma Hastanesi, Radyoloji Departmanı, İstanbul, Türkiye,

<sup>4</sup> İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Bölümü, İstanbul, Türkiye.

Sorumlu yazar e-posta: nmuzoglu@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1591-2806>

melikekaya08@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9078-8468>

halefoglu@hotmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2054-3550>

yarman@istanbul.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1562-5524>

Geliş Tarihi: 09.05.2022

Kabul Tarihi: 23.06.2022

## Öz

Covid-19 pandemisi nedeniyle milyonlarca insan hayatını kaybetmiş ve birçok ülkede yetersiz sağlık sistemleri hizmet veremez hale gelmiştir. Covid-19 hastalarının yoğun bakım ve ventilasyon ihtiyaçlarının belirlenerek hastalığın prognozu hakkında tahminlerde bulunulması, hastanın sağlık durumu ve sağlık sistemlerinin etkin kullanımı açısından önemlidir. Bu amaçla oluşturulan Covid-19 akciğer bilgisayarlı tomografi (BT) bulguları veri seti buzlu cam opasitesi, konsolidasyon, kaldırım taşı paterni, konsolidasyon ve buzlu cam, nodül ve buzlu cam sınıflarını içermektedir. Bu çalışmada önerilen yaklaşım dört adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda VGG-16 modeli akciğer BT bulguları veri seti ile eğitilmiştir. İkinci adımda elde edilen en ayırt edici öznitelikler BORUTA algoritması kullanılarak seçilmiştir. Üçüncü adımda sıralama yöntemiyle her görüntü için en değerli ilk 200, 300 ve 400 öznitelikler elde edilmiştir. Son adımda ise Destek Vektör Makineleri ve Lineer Diskriminant Analizi ile bu özellikler sınıflandırılmıştır. Akciğer BT bulguları veri seti için elde edilen genel doğruluk %97,02'dir. Derin Öğrenme yöntemleri ile Covid-19 hastalık prognozunu tahmin etmek için oluşturulan veri seti kullanılarak elde edilen bu başarılı sonuç, viral pnömoni türlerinin akciğer BT bulgularının sınıflandırılmasında çok önemli bir yeniliktir.

## Anahtar kelimeler

Covid-19; Akciğer bt bulguları; Boruta; Buzlu cam opasitesi; Konsolidasyon; Kaldırım taşı paterni

## Prediction of the Prognosis of Covid-19 Disease Using Deep Learning Methods and Boruta Feature Selection Algorithm

### Abstract

Millions of people have lost their lives due to the Covid 19 pandemic, and inadequate health systems have been overwhelmed in many countries. Determining the intensive care and ventilation needs of Covid-19 patients and thus making predictions about the prognosis of the disease is crucial in terms of the patient's health status and the effective use of health systems. The Covid-19 chest computed tomography (CT) findings dataset created for this purpose consists of ground-glass opacity (GGO), consolidation, crazy paving pattern (CPP), consolidation and ground glass (GGOC), nodule and ground glass classes (GGON). The approach proposed in this study consists of four steps. The VGG16 model was trained with the chest CT findings dataset in the first step. The most discriminative features obtained in the second step were selected using the BORUTA algorithm. In the third step, the most valuable top 200, 300 and 400 features for each image were obtained by ranking method. In the last step these features were classified with Support Vector Machines and Linear Discriminant Analysis. The overall accuracy obtained for the chest CT findings dataset is 97.02%. This successful result, obtained using the dataset to predict Covid 19 disease prognosis with Deep Learning methods, is a crucial innovation in the classification of chest CT findings in viral types of pneumonia.

### Keywords

Covid-19; Chest ct findings; Boruta; Ground glass opacities; Consolidation; Crazy paving pattern

## 1. Giriş

Aralık 2019'da Çin'in Wuhan kentinde ilk SarsCov2(Covid-19) enfeksiyon vakası bildirilmiştir. SarsCov2 (Covid-19) virüsü dünya çapında hızla yayılmış ve Mart 2020'de Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından pandemi olarak ilan edilmiştir (Özdemir, 2021). Covid-19 genellikle birbirine yakın kişiler arasında virüsü içeren aerosoller veya damlacıklar solunduğunda veya doğrudan burun, ağız veya gözlerle temas ettiğinde bulaşmaktadır. Diğer bir çok virüs gibi Covid-19'da bir RNA virüsüdür (Batirel 2020, Türken ve Köse 2020, Gayaf vd. 2021). Covid-19 virüsü vücudumuza girdikten sonra RNA'sını serbest bırakır(Togay ve Yılmaz 2020). Enfekte olan hücreler bu RNA'yı okur ve virüsün yeni kopyalarının bir araya getirilmesine yardımcı olan proteinleri üretir böylece hastalığın tüm vücuda ve diğer insanlara yayılmasına neden olmaktadır. Virüs bulaşan hastada semptomların ortaya çıkması ortalama olarak 5-6 gün sürmektedir. Hastalığın en yaygın semptomları arasında vücut sıcaklığının artması, öksürük, yorgunluk, tat veya koku kaybı ve vücut ağrısı şeklinde görülmektedir (Çelik ve Köse 2020, Kıral 2021). Covid-19 yaygın bulaşıcı bir salgın haline gelerek dünya çapında 532.887.351 doğrulanmış vakaya ve 6.307.021 ölüme neden olurken ekonomik ve sosyal problemleri de beraberinde getirmiştir (Int Kyn. 1). Hastalığın tespitinde ters transkripsiyon polimeraz zincir reaksiyonu (rt-PCR) testi, hastalığın erken evrelerinde veya düşük yüklü örneklerde yeterli duyarlılığa (% 60 -70) sahip olmasa da Covid-19'un tanısında kabul edilen standart referanstır (Fang *et al.*, 2020). Öte yandan, yüksek duyarlılığı (% 98) nedeniyle bilgisayarlı tomografi (BT) görüntüleme ile de Covid-19'un akciğerdeki şiddeti ve seyri takip edilebilmektedir (Ai *et al.*, 2020, Akbaş 2021, Ozer 2020, Cömert 2020). Bu nedenle Covid-19 hastalığının hızlı ve yüksek hassasiyette tespitinde, pulmoner evresinin radyologlar tarafından değerlendirilmesinde ve hastaların uygun triyajında BT görüntüleme çok önemli bir rol oynamaktadır. Covid-19'un akciğerlerdeki BT bulguları ve hastalığın prognozu ile arasındaki ilişki birçok çalışmada incelenmiş olup hastalığın evreleri aşağıda verilmiştir (Altıntaş ve Şenol 2021, Akdaş vd. 2021, Karahacıoğlu vd. 2022).

I. Erken evrede, ilk semptomun başlamasından 0-4 gün sonra buzlu cam opasitesi (GGO) genellikle alt loblarda tek veya çift taraflı olarak görülür.

II. İlk semptomdan 5-8 gün sonra ilerleyici aşamaya gelinir ve hastalık ilerledikçe bilateral GGO, kaldırım taşı paterni (CPP) ve konsolidasyon görülür.

III. İlk semptomdan 9-13 gün sonra hastalığın zirvesine ulaşılır ve yoğun konsolidasyon, GGO ve CPP alanları gözlenir.

IV. Absorpsiyon fazı olarak da adlandırılan ilk semptomdan sonraki 14 günlük dönemde konsolidasyon yavaş yavaş kaybolur ve CPP artık görülmez, ancak GGO gözlemlenebilir.

Yapılan çalışmalarda, sıradan hastalar ile ağır/kritik hastaların Covid-19 BT bulguları incelendiğinde hastaların yoğun bakım ünitesine (YBÜ) yatırılmasına ve/veya mekanik ventilasyon gerekip gerekmediğine karar verecek şekilde önemli farklılıklar olduğu yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir(Cau *et al.*, 2021). Dolayısıyla bu bulguların tespitiyle, Covid-19 hastalarının prognozu tahmin edilerek hem sağlık hizmetlerinin yeterliliği artırılacak hem de hastaların sağlığı açısından önemli kazanımlar sağlanabilecektir (Pekçevik ve Belet, 2020). Covid-19 hastalığının çeşitli evrelerinde göğüs BT bulgularını inceleyerek hastalığın prognozunu tahmin etmeye yönelik bazı çalışmalar aşağıdaki gibidir.

Sanli vd., (2021) 7 günden az dışardan tedavisine devam edilen (grup1), yedi günden fazla hastanede tedavi olan (grup2) ve en az bir gün yoğun bakımda kalan (grup3) toplam 231 Covid-19 hastası ile yapılan çalışmada grup2 ve grup3'te kaldırım taşı paternleri ve konsolidasyon paternlerinin oranlarının ayrıca etkilenen lob sayısının yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Konsolidasyon paterni ile sağ orta veya üst lob tutulumunun hâkim olduğu infiltrasyon durumunda YBÜ ihtiyacının artabileceğini belirtmişlerdir. Li *et al.*, (2020) akciğer tomografi bulgularının mortalite ile ilişkisini araştırdıkları çalışmalarında konsolidasyon bulgularının hayatını kaybeden grupta daha sıklıkla karşılaşıldığını tespit etmişlerdir. Ding *et al.*, (2020) 112 Covid-19 hastalığının devam ettiği süre esas alınarak beş farklı grupta yaptığı araştırmada hastalığı daha uzun sürede geçiren 3., 4. ve 5. grupta konsolidasyon ve CPP'nin daha sıklıkla görüldüğünü tespit etmişlerdir. Cau *et al.*, (2021) 23 hasta YBÜ'den ve 195 hasta kliniklerde yatan Covid-19 hastalarına ait BT bulguları ile yaptıkları çalışmalarında YBÜ hastalarının, YBÜ olmayan hastalara göre GGO ile karışık akciğer konsolidasyonu ve bilateral akciğer tutulumu insidansının daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Yapay zekâ kullanılarak tıbbi görüntülerden

hastalıkların teşhis edilmesi konusunda çok başarılı çalışmalar olduğu gibi Covid-19'un tespitinde ve hastalığın prognozunda da birçok başarılı çalışma yapılmıştır (Toğaçar *et al.*, 2020). Kauczor *et al.*, (2000) 84 hasta BT görüntüsünde buzlu cam opasitesinin tespiti için bir model önermişlerdir. Buzlu cam opasitesinin (GGO) segmentasyonunda bir yoğunluk maskesi kullanarak önerilen model ile %99 hassasiyet ve %89 doğruluk elde etmişlerdir. Covid-19'un şiddetini değerlendirmek için klinik ve görüntüleme verilerini kullanan Quiroz *et al.*, (2021) önerdikleri model için toplam 346 hastaya ait görüntüleri kullanmışlardır. Ayrıca, EfficientNetB7 U-Net mimarisini göğüs BT bulguları GGO, konsolidasyon ve diğer anormallikleri içeren veri setini segmentlere ayırmak için kullanmışlardır. İlave, sentetik azınlık aşırı örnekleme tekniği (SMOTE), ciddi ve kritik durumlarda dengesizlik oranını aşırı derecede örnekleme için kullanılmıştır. Sonuç olarak, Shapley Katkı Açıklamaları (SHAP) ile değerlendirmede, şiddeti belirleyen en önemli özelliklerin başında BT bulgularının geldiğini ortaya koymuşlardır. Doğrusal regresyon ile elde edilen en iyi sonuçlar ise %95 AUC, %76 duyarlılık ve %91,19 özgüllük olmuştur. Toğaçar *et al.*, (2022) ilk kez, Covid-19 BT taramalarının radyologlar tarafından BT bulgularına göre sınıflandırıldığı akciğer BT bulguları Veri Setini kullanmıştır. Veri seti GGO, nodül ve GGO (GGON), CPP, konsolidasyon, konsolidasyon ve GGO (GGOC) içeren BT bulgu sınıflarını içerir. Bu çalışmalarında baskın aktivasyon setlerini çıkarmak için ResNet modellerini kullanıp ardından yerel yorumlanabilir model agnostik açıklamalar (LIME) yöntemini kullanarak en iyilerini seçip ardından Softmax ile sınıflandırılma işlemi yapılmıştır. Bu öneri ile %99,62 genel doğruluk elde edilmiştir. Çalışmalar Covid-19 BT bulgularının tespitinin hastalığın ciddiyetini ve seyrini tahmin etmede kullanılabileceğini böylece hastaların ayaktan tedavi, hastane klinik ya da yoğun bakım servislerinde tedavilerine karar vermede sağlık çalışanlarına yardımcı olabileceğini göstermektedir.

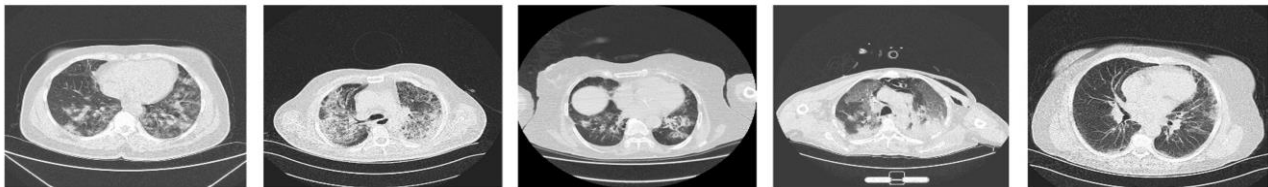
Bu çalışmada, Covid-19 hastalığının akciğerlerdeki tutulumunun tespiti için oluşturulan beş sınıflı (GGO, GGON, GGOC, CPP ve Konsolidasyon) BT akciğer bulguları veri seti kullanılarak hastalığın prognozunun tahmininin yapılması ve hastaların gerektiğinde yoğun bakım ihtiyacının hızlıca tespit edilmesi amaçlanmıştır. Böylece Covid-19 ve olası benzer pandemilerde BT akciğer bulguları kullanılarak yapılan tespitlerin sağlık sistemlerinin etkin olarak kullanılmasına katkıda bulunması amaçlanmıştır. Bu çalışmada derin öğrenme modelinden elde edilen özniteliklerden en etkin olanlar seçim algoritması yardımıyla seçilerek makine öğrenme sınıflandırıcılarıyla sınıflandırılıp BT bulgularının tespiti yöntem olarak tercih edilmiştir.

Bu çalışma şu şekilde düzenlenmiştir; veri seti, derin öğrenme modeli ve uygulama detayları Bölüm 2'de açıklanmıştır. Bulgular Bölüm 3'te tartışma Bölüm 4'te ve çalışmanın sonunda ise sonuç bölümü yer almaktadır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Veri Seti

Veri seti, gerekli Etik Kurul izinleri, alındıktan sonra İstanbul Hamidiye Etfal Eğitim ve Araştırma Hastanesi PACS sisteminde kayıtlı ve hastane radyologları tarafından incelenen 196 hastaya ait 614 Covid-19 BT görüntüsünden elde edilmiştir. Ayrıca bu veri setine Yang *et al.*, (2020) tarafından yayınlanan COVID-CT Veri seti de radyologlar tarafından BT bulgularına göre analiz edilip eklenerek CovCT Bulgular Veri Seti oluşturulmuştur. Tüm resimler .jpg, .jpeg formatındadır ve 512x512 ile 1096x1289 piksel arasında değişen boyutlara sahiptir. Ancak Derin Öğrenme modelinin girdi boyutuna göre 224x224 olarak yeniden boyutlandırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan CovCT Bulgular Veri Setinden her bir sınıfa ait örnek görüntüler Şekil 1'de ve CovCT-Bulgular Veri Setinde yer alan her bir sınıftaki BT görüntü sayıları ile ilgili ayrıntılar ise Çizelge 1'de verilmiştir.



**Şekil 1.** CovCT Bulguları Veri Seti sınıflarından örnek BT görüntüleri a) Buzlu Cam ve Nodül (GGON) b) Kaldırım Taşı Paterni (CCP) c) Konsolidasyon d) Buzlu Cam ve Konsolidasyon (GGOC) e) Buzlu Cam Opasitesi (GGO).

**Çizelge 1.** CovCT Bulgular Veri Setinde her bir sınıfa ait toplam BT görüntü sayıları.

CovCT-Bulgular Veri Seti	COVID-CT Veri Seti	COVID-19 Veri Seti	BT Görüntü Sayısı	Toplam BT Görüntü Sayısı
Buzlu Cam Opasitesi (GGO)	0	337	337	
Konsolidasyon (Consolidation)	108	36	144	
Buzlu Cam ve Nodül (GGON)	7	191	198	785
Buzlu Cam ve Konsolidasyon (GGOC)	27	23	50	
Kaldırım Taşı Paterni (CPP)	29	27	56	

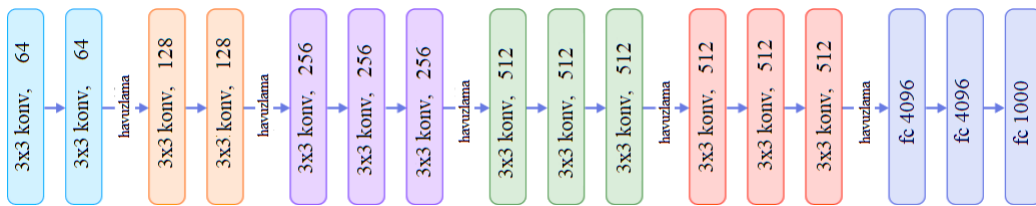
## 2.2 Konvolüsyonel Derin Öğrenme Ağları

VGG-16 derin öğrenme ağı ile Covid-19 hastalığının teşhisinde birçok çalışmada başarılı sonuçlar elde edildiğinden bu çalışmada da tercih edilmiştir. VGG-16'nın giriş görüntülerin boyutu 224x224 olmalıdır. Derin öğrenme ağının eğitiminde VGG-16'nın girişindeki görüntüler çekirdek adı verilen matrislerle eleman bazında çarpılarak ve konum bazında toplanıp öznitelik haritaları elde edilir. Elde edilen her bir öznitelik haritası ise sonrasında lineer olmayan aktivasyon fonksiyonuna işlemine tabi tutulur. İki konvolüsyon katmanı arasında ise genellikle bir havuzlama katmanı kullanılarak önemli özellikler kaybedilmeden aktivasyon haritalarının boyutu düşürülür. Havuzlama katmanından elde edilen öznitelikler tek boyutlu vektöre dönüştürülerek tüm nöronlarının birbirine bağlı olduğu tam bağlantılı katmana iletilir. Tam bağlantılı katmanın en sonunda sınıflandırma katmanı olarak kullanılan Softmax fonksiyonu bulunur. Softmax fonksiyonu girdilerini, giriş

verisinin sınıfları sayısında, çıkışlarında olasılık değerlerine dönüştürerek maliyet fonksiyonuna aktarır. Giriş değeri ile çıkışta tahmin edilen sınıfa ait hata değeri belirlenen değere ulaşana kadar derin öğrenme ağının parametreleri güncellenir ve bu derin öğrenme ağının eğitimi olarak tanımlanır. VGG-16 ağının ağırlıklarının eğitim tamamlanana kadar optimize edilmesi Stokastik gradyan inişi (SGD) ile gerçekleştirilmiştir. SGD optimizasyonu her bir eğitim verisi  $x^i$  ve etiketi  $y^i$  için parametre güncellemesi yapar ve  $\alpha$  öğrenme katsayısı ile gradyanların çarpılması sonucunda güncel ağırlıklar ( $w_t$ ) Eşitlik 1'de ifade edilmiştir.

$$w_t = w_t - \alpha \frac{\partial L}{\partial w_t} \quad (1)$$

Bu çalışmada eğitim sırasında derin öğrenme ağının öğrenme oranı  $10^{-5}$ , yığın boyutu 64, döngü sayısı 50 ve veri setinin eğitim test oranı 70:30 seçilmiştir. VGG-16'nın özniteliklerin çıkartıldığı fc8 katmanına kadar ki genel gösterimi Şekil 2'de verilmiştir.



**Şekil 2.** VGG -16 Derin Öğrenme Ağının Mimarisi.

## 2.3 Öznitelik Seçme Yöntemi

Yapay zekâ için kullanılan veri setleri aslında bir grup öznitelikten oluşmaktadır. Veri setleri içerisindeki gereksiz ve yararsız özniteliklerin belirlenerek veri setinden çıkartılarak boyutun düşürülmesiyle daha iyi sınıflandırma performansı sağlanacaktır. Kurşa, *et al.*, (2010) önemli ve önemsiz nitelikleri birbirlerinden ayırt etmek için öncelikle orijinal veri setine rastgele gölge öznitelikler ekleyerek genişletip sonrasında ise genellikle rastgele karar ormanları tarafından eğitildiği Boruta'ya

önermişlerdir. Bu yöntemde belirli bir özelliği kullanan ormandaki tüm karar ağaçları için sınıflandırma doğruluğu kaybı ayrı ayrı hesaplanırken her seferinde niteliklerin önemi hesaplanır. Önem ölçüsü, ortalama kaybı standart sapmasına bölerek hesaplanan Z puanıdır. Her bir öznitelik için ve gölge özniteliklerin en yüksek olduğu Z puanı hesaplanarak (MZS) belirlenen değerden çok yüksek ve çok düşük olanlar elenir. Rastgele değişkenlerden daha yüksek öneme sahip değişkenler

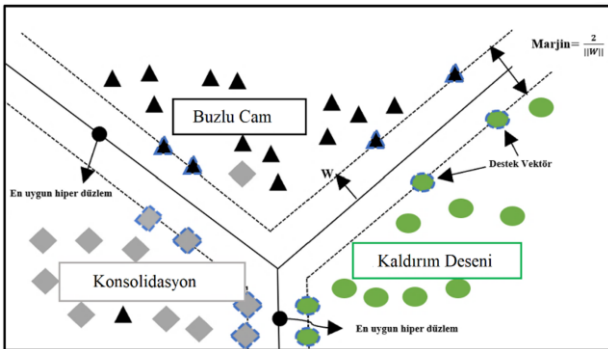
önemli kabul edilmiştir. Gölge olanlardan çok daha kötü öneme sahip özellikler ise elenir. Bu süreç belirlenen bir iterasyon sayısı kadar ya da özniteliklerin reddedilme ve kabul edilme işlemleri tamamlanana kadar devam eder. Bu çalışmada Boruta öznitelik seçimi algoritması rastgele karar ormanları ile çalıştırılarak en değerli öznitelikler elde edilmiştir. Rastgele Ormanlar birbirinden bağımsız karar ağaçlarından oluşur ve bu yapıda her bir karar ağacının sınıf tahmini değerlendirilerek en çok oyu alan tahmin modelin tahmini olacağından herhangi bir ağacın bireysel performansından daha yüksek performans gösterirler.

## 2.4 Destek Vektör Makineleri

Destek Vektör Makineleri (DVM), sınıflar arasında en büyük marjla optimal hiperdüzlemi bulmak için geliştirilmiş bir sınıflandırma yöntemidir (Cortes *et al.*, 1995). Sınıflardan hiperdüzleme en yakın olan ve hiperdüzlem/karar sınırını bir sütun olarak destekleyen noktalara destek vektörleri denir. N boyutlu uzayda giriş örnekleri ve çıkış değerleri  $\{x_i, y_i\}$  olmak üzere  $i=1, 2, \dots, r$ , ve x hiperdüzlem üzerinde uzanan bir noktayı,  $y_i = \{1, -1\}$  ile temsil edilen eğitim verilerini ve  $(w \cdot x_i + b) \geq \pm 1$  ile tanımlanan hiperdüzlemi, w hiperdüzlemin katsayı vektörünü, b hiperdüzlemin orijinden uzaklığı olmak üzere birleştirilen hiperdüzlemlerin denklemi Eşitlik 2'de ifade edilmiştir.

$$y_i(w \cdot x_i + b) - 1 \geq 0 \quad (2)$$

Doğrusal olarak ayrılabilen sınıflar için iki boyutlu uzayda DVM temsili gösterimi Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. DVM temsili gösterimi.

Burada destek vektörleri ile hiperdüzlem arasındaki maksimum mesafenin genişliği marjin olarak tanımlanmıştır. DVM iki sınıflı sınıflandırma esasına göre yapılan bir metot olsa da çok sınıflı sınıflandırmalar için sınıflı sınıflandırma düzeyine düşürülerek çoklu

sınıflandırmalar için birçok çalışmada kullanılmaktadır. Sınıfların arasında doğrusal olmayan karar yüzeyleri olduğu durumlarda ise doğrusal olmayan karar yüzeylerini doğrusal bir fonksiyona dönüştürerek sınıflandırmak için çekirdek fonksiyonları kullanılır. Bu çalışmada bazı denemeler sonucunda en yüksek başarıyı verdiği tespit edilen doğrusal DVM metodu tercih edilmiştir.

## 2.5 Doğrusal Diskriminant Analizi

Doğrusal Diskriminant Analizi (DDA) ile veri sınıflandırılması yapılırken veri setinde sınıflar arası varyansın sınıf içi varyansa oranı maksimize edilerek maksimum ayrılabilirlik sağlanır (Park and Park, 2008). Veri seti ve test setinin ortalama değerleri  $\mu_1$  ve  $\mu_2$  olarak ve sınıfların bağımsız olasılık değerleri  $p_1$  ve  $p_2$  alınarak  $\mu_3$  her iki kümenin birleşiminin ortalaması olmak üzere Eşitlik 3 ile ifade edilmektedir. Her bir sınıfın beklenen kovaryans matrisi ve dağılımı Eşitlik 4 ve Eşitlik 5 ile ifade edildiğinde sınıflar arası beklenen dağılım ise Eşitlik 6 ile ifade edilir. Burada  $S_b$  her bir sınıftaki verilerin ortalama değerlerinin kovaryansı olmak üzere optimizasyon kriterini hesaplamak için sınıflar arası dağılımın sınıf içi dağılıma oranı hesaplanır. Bu kriteri maksimum yaparak dönüştürülmüş uzayın eksenlerini elde edip Eşitlik 7'de verilmiştir.

$$\mu_3 = p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2 \quad (3)$$

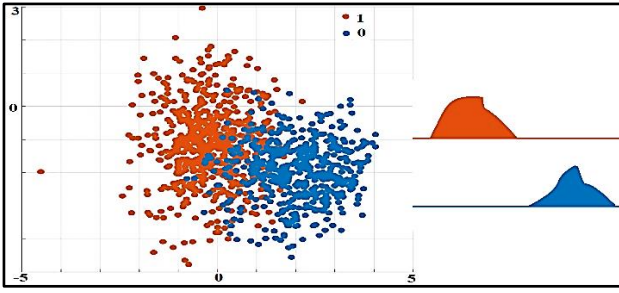
$$cov_j = (x_j - \mu_j)(x_j - \mu_j)^T \quad (4)$$

$$S_w = \sum_j P_j x(cov_j) \quad (5)$$

$$S_b = \sum_j (\mu_j - \mu_3) x (\mu_j - \mu_3)^T \quad (6)$$

$$kriter_{opt} = inv(S_w) x S_b \quad (7)$$

DDA kullanılarak dönüşüm sağlanan yeni uzayda hesaplanan Euclidian mesafesi ile her bir sınıf elemanı sınıflandırılabilir. Şekil 4'te ikili sınıflandırmada verilerin saçılım ve varyansa göre ayrıştırılması gösterimi verilmiştir.

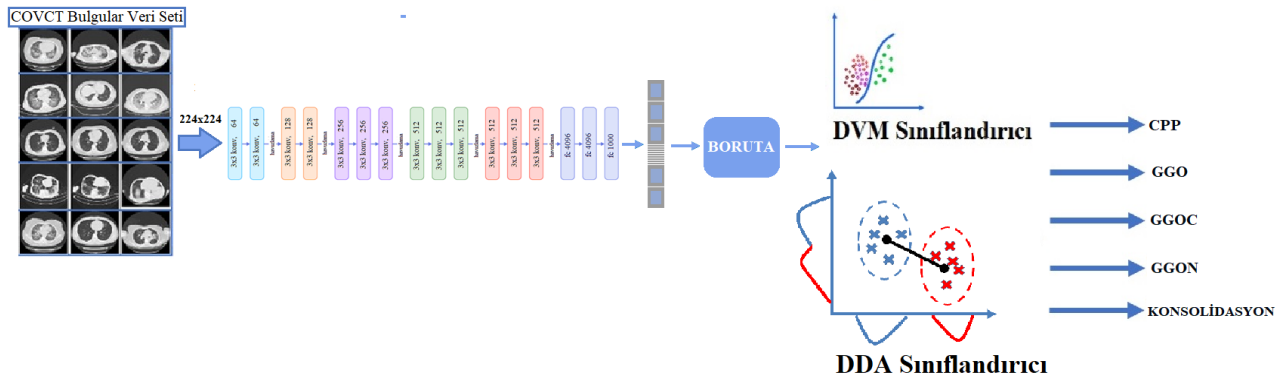


Şekil 4. DDA ile sınıfların varyansa bağlı ayrışımı.

## 2.6 Yöntem

Bu çalışma Covid-19'un akciğerlerdeki seyirinin derin öğrenme yöntemleriyle tespit edilebilmesi amacıyla hazırlanan CovCT Bulguları Veri Seti kullanılarak yapılmıştır. CovCT Bulguları Veri Setinde Covid-19'un

akciğerlerdeki düzeyi beş farklı sınıfta temsil edilmiştir. Bu sınıflar GGO, GGON, GGOC, CCP ve Konsolidasyon' dur. Önerilen yaklaşım dört adımdan oluşmaktadır. CovCT Bulguları Veri Seti ile önceden eğitilmiş derin öğrenme ağının (VGG-16) eğitildiği veri setinin görüntü özellikleri çok farklı olduğundan ilk adımda ağ baştan sona yeniden eğitilmiş ve sınıflandırma başarısı incelenmiştir. İkinci adımda veri seti ile eğitilen VGG-16'nın fc8 tam bağlantılı katmanından elde edilen öznitelikler elde edilmiştir. Üçüncü adımda Boruta öznitelik seçme algoritması kullanılarak en ilgili öznitelikler seçilmiştir. Ayrıca elde edilen öznitelikler içerisinde en verimli olan ilk 200, 300 ve 400 elde edilerek son adımda DVM ve DDA sınıflandırıcılarıyla sınıflandırılmıştır. Şekil 5 ile önerilen yaklaşımın genel yapısını gösterilmektedir.



Şekil 5. Covid-19 'un akciğerlerdeki prognozunun tespiti için önerilen yöntemin genel gösterimidir.

## 2.7. Performans Metriklerinin Elde Edilmesi

Bu çalışma, AMD Ryzen7@3.20 GHz işlemci, 32 GB RAM ve 8 GB NVIDIA GeForce RTX 3070 ekran kartı (GPU) içeren Windows 10 64 bit işletim sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sınıflandırma için MATLAB 2021 ve Python 3.7 Keras kütüphaneleri kullanılmıştır. Karmaşıklık matrisi sonuçlarından duyarlılık, özgüllük, hassasiyet, F-skor ve doğruluk metriklerini elde etmek için öncelikle doğru pozitif (DP), doğru negatif (DN), yanlış pozitif (YP), yanlış negatif (YN) değerleri elde edilmiştir. Sonrasında aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak metrik değerler Eşitlik 8, Eşitlik 9, Eşitlik 10, Eşitlik 11 ve Eşitlik 12'de verilmiştir.

$$\text{Duyarlılık} = \frac{DP}{DP + DN} \quad (8)$$

$$\text{Özgüllük} = \frac{DN}{DN + DP} \quad (9)$$

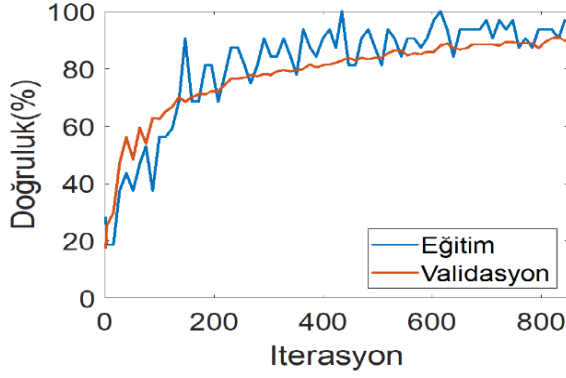
$$\text{Hassasiyet} = \frac{DP}{DP + YP} \quad (10)$$

$$F - \text{Skor} = \frac{2XDP}{2XDP + YP + YN} \quad (11)$$

$$\text{Doğruluk} = \frac{DP + DN}{DP + DN + YP + YN} \quad (12)$$

### 3. Bulgular

CovCT Bulguları Veri Seti kullanılarak yapılan çalışmada COVID-19 hastalığının akciğerlerdeki seyri beş farklı sınıfta (GGO, GGON, GOOC, CPP ve Konsolidasyon) sınıflandırılmıştır. Çalışmanın ilk adımında CovCT Bulguları Veri Seti ile eğitilen VGG-16 modeline ait doğruluk grafiği ve eğitim sonrasında sınıflara ait



performans metriklerinin elde edildiği karmaşıklık matrisi Şekil 6'da verilmiştir. CovCT Bulguları Veri Seti VGG-16 modeli ile eğitilip modelin son katmanında mevcut olan Softmax sınıflandırıcısıyla sınıflandırıldığında her bir sınıfa ait duyarlılık, özgüllük, hassasiyet, F-skor ve doğruluk değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

		Tahmin Etiket					Gerçek Etiket
		CPP	Consolidation	GGO	GGOC	GGON	
Gerçek Etiket	CPP	14	3				
	Consolidation		41	1	1		
	GGO			95			6
	GGOC		3		12		
	GGON			4			55

Şekil 6. VGG-16 modelinin CovCT Bulguları Veri Seti eğitim validasyon grafiği ve ilgili karmaşıklık matrisi.

Çizelge 2. CovCT Bulguları Veri Setinin VGG-16 ile eğitiminden elde edilen performans metrik değerleri.

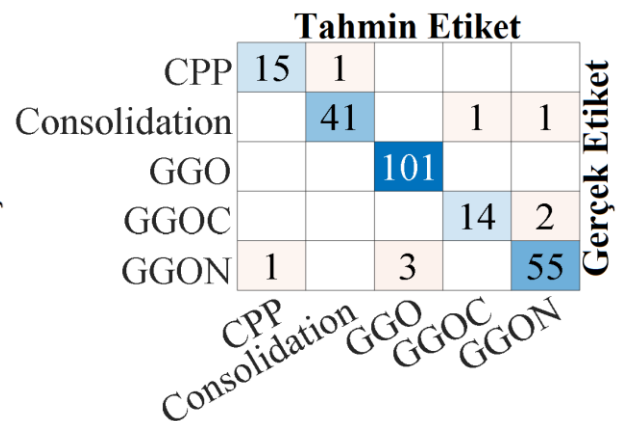
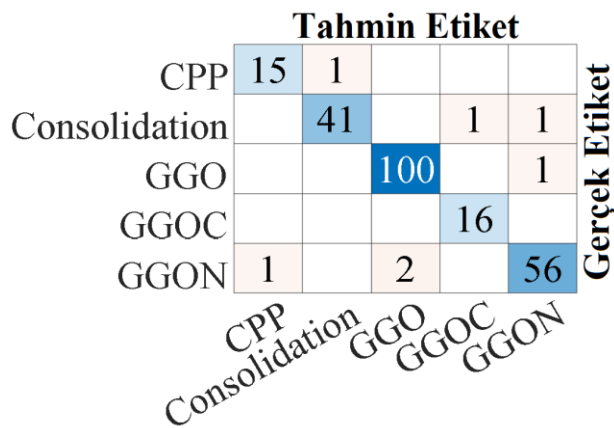
Öznitelik Sayısı	Sınıflandırıcı	Sınıflar	Duyarlılık (%)	Özgüllük (%)	Hassasiyet (%)	F-Skor (%)	Doğruluk (%)	Genel Doğruluk (%)
1000	Softmax	CCP	82.35	100	100	90.32	98.72	92.34
		Konsolidasyon	95.35	96.88	87.23	91.11	96.60	
		GGO	94.06	96.18	95	94.53	95.26	
		GGOC	80	99.55	92.31	85.71	98.30	
		GGON	93.22	96.59	90.16	91.67	95.74	

VGG-16 modeli fc8 katmanından her bir görüntü için elde edilen öznitelikler tam bağlantılı katmana ileterek yapılan eğitim sonunda elde edilen genel doğruluk değeri %92,34 olarak elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci adımında VGG-16 modelinin fc8 katmanından elde edilen özniteliklerden sistem performansına katkısı az olan ilgisiz öznitelikleri belirleyip en verimli öznitelikleri seçmek için üçüncü adımda Boruta öznitelik seçme algoritması rastgele orman ağaçlarıyla birlikte kullanılmış olup 100 karar ağacı ve 100 iterasyon değerleri seçilmiştir. Optimizasyon sonucunda toplam 1000 öznitelikten 473 adeti algoritma tarafından verimli ve faydalı olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen 473 öznitelik verimlilik önem sırasına göre

sıralandıktan sonra en verimli 200, 300 ve 400 adeti seçilerek ayrı ayrı DVM ve DDA sınıflandırıcılarıyla sınıflandırılmıştır. Önerilen yaklaşımın performans metrik değerleri ayrıntılı olarak Çizelge 3'te verilmiştir. Yapılan çalışma sonrasında toplam 1000 öznitelik kullanılarak elde edilen %92,34 genel doğruluk oranı, Boruta seçim algoritmasıyla seçilen en değerli 300 öznitelik kullanılarak DVM sınıflandırıcısıyla yapılan çalışma sonrasında %97.02'ye yükseltilmiştir. En başarılı sonuçların elde edildiği 300 özniteliğin DVM ve DDA sınıflandırıcıları kullanılarak elde edilen karışıklık matrisleri Şekil 7'de verilmiştir.

**Çizelge 3.** Boruta Algoritmasıyla seçilen özneliklerin DVM ve LDA ile sınıflandırılması.

Öznitelik Sayısı	Sınıflandırıcı	Sınıflar	Duyarlılık (%)	Özgüllük (%)	Hassasiyet (%)	F-Skor (%)	Doğruluk (%)	Genel Doğruluk (%)
200	Destek Vektör Makineleri	CCP	100	98.6	84.21	91.43	98.72	94.04
		Konsolidasyon	88.64	100	100	93.98	97.87	
		GGO	98.02	94.78	93.40	95.65	96.17	
		GGOC	80	100	100	88.89	98.72	
		GGON	93.32	97.73	93.22	93.22	96.60	
	Doğrusal Diskriminant Analizi	CCP	87.50	98.17	77.78	82.35	97.45	
		Konsolidasyon	88.64	97.91	90.7	89.66	96.17	
		GGO	95.05	96.27	95.05	95.05	95.74	
		GGOC	93.33	99.55	93.33	93.33	99.15	
		GGON	91.53	97.73	93.1	92.31	96.17	
300	Destek Vektör Makineleri	CCP	93.75	99.54	93.75	93.75	99.15	97.02
		Konsolidasyon	95.35	99.48	97.62	96.47	98.72	
		GGO	99.01	98.51	98.04	98.52	98.72	
		GGOC	100	99.54	94.12	99.97	99.57	
		GGON	94.92	98.86	96.55	95.73	97.87	
	Doğrusal Diskriminant Analizi	CCP	93.75	99.54	93.75	93.75	99.15	
		Konsolidasyon	95.35	99.48	97.62	96.47	98.72	
		GGO	100	97.76	97.12	98.54	98.72	
		GGOC	87.5	99.54	93.33	90.32	98.72	
		GGON	93.22	98.3	94.83	94.02	97.02	
400	Destek Vektör Makineleri	CCP	100	99.54	94.12	96.97	99.57	96.59
		Konsolidasyon	95.35	100	100	97.62	99.15	
		GGO	100	94.74	93.58	96.68	97.02	
		GGOC	93.33	100	100	96.55	99.57	
		GGON	91.53	100	100	95.58	97.87	
	Doğrusal Diskriminant Analizi	CCP	100	99.54	94.12	96.97	99.57	
		Konsolidasyon	95.35	100	100	97.62	99.15	
		GGO	99.02	93.98	92.66	95.73	96.17	
		GGOC	93.33	100	100	96.55	99.57	
		GGON	89.83	99.43	98.15	93.81	97.02	



**Şekil 7.** Boruta öznelik seçim algoritmasıyla seçilen 300 özneliğin DVM ve LDA sınıflandırması sonucunda elde edilen karmaşıklık matrisleri.



#### 4. Tartışma

Covid-19 hastalığının akciğerlerdeki seyrinin hastalığın prognozu ile ilgili bilgiler içerdiği ve bu bilgilerin Covid-19 ve benzer pandemilerde ilgili hekimler için yol gösterici olduğu ayrıca hasta sağlığı açısından etkin kullanımında ise önemli bir rol oynayabileceği konuyla ilgili birçok tıp makalesinde ortaya konmuştur (Cau *et al.*, 2021). Ancak bildiğimiz ve araştırdığımız kadarıyla derin öğrenme çalışmalarında kullanılmak üzere Covid-19 Akciğer BT Bulgularının incelendiği bir veri seti, CovCT Bulguları Veri Seti dışında henüz sunulmadığından bu çalışmanın sonuçları bu anlamda değerlidir. Bu çalışma ile CovCT Bulguları Veri Seti kullanılarak Covid-19 hastalığının akciğerlerdeki seyri beş farklı sınıfta (GGO, GGON, GOOC, CPP ve Konsolidasyon) sınıflandırılmış böylece hem hastalığın prognozunun tahmin edilmesi hem de gerektiğinde hastanın yoğun bakım ve/veya ventilasyon sürecinin başlatılmasına karar verilmesinde ilgili hekimlere yardımcı bir uygulama olarak önerilmiştir. CovCT Bulguları Veri Setini kullanarak Toğaçar vd., (2022) tarafından yapılan önceki çalışmada ResNet modelleri özellik çıkarıcı olarak kullanılmış ve SoftMax'tan önce her modelden baskın aktivasyonları seçen bir yaklaşım önerilmiştir. 5 sınıflı bir sınıflandırma problemi için %99,15'lik bir genel doğruluk elde etmişlerdir. Toğaçar *et al.*, (2022) tarafından önerilen yaklaşımda özneteliklerin üç farklı ResNet modelinden alınmasında yaşanan manuel işlem fazlalığı göz önünde bulundurularak birçok Covid-19 derin öğrenme çalışmasında kullanılan VGG-16 modeli kullanılmıştır. Önceki çalışmada seçilen özneteliklerden baskın olanların seçilme işlemi bu

çalışmada ise seçilen özneteliklerden daha verimli olanlar kullanılarak en başarılı sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. Toğaçar *et al.*, (2022) tarafından önerilen yaklaşımda ResNet modellerinden elde edilen en düşük sınıflandırma genel doğruluğu olan %96,80 önerilen yaklaşımla yaklaşık %2,5'lik bir artış sağlanarak %99,15'e yükseltilmiştir. Önerilen yaklaşımda VGG-16 modelinden elde edilen %92,34 genel doğruluk oranı ise önerilen yaklaşımla 97,02'ye yükseltilerek yaklaşık %5 artış sağlanmıştır. Dolayısıyla Boruta öznetelik seçim algoritmasıyla elde edilen en etkin özneteliklerle birbirinden farklı modellerin ve uygulamaların birlikte kullanılmasına gerek kalmadan başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Her ne kadar Covid-19 akciğer bulguları ile ilgili sınıflandırma çalışması henüz bu çalışmalar dışında tespit edebildiğimiz kadarıyla yapılmamış olsa da farklı akciğer hastalıklarının BT bulgularıyla ilgili nadir de olsa bazı çalışmalar ile karşılaşılmıştır. Hashimoto *et al.* (2018) diffüz akciğer hastalığının BT bulgularını ayırt etmek için konsolidasyon, GGO ve normal opasiteli dokudan oluşan bir BT veri seti oluşturmuşlardır. BT görüntülerini sınıflandırmak için iki konvolüsyonel sinir ağını birliktelik yöntemiyle kullanarak %93,3 sınıflandırma doğruluğu elde etmişlerdir. Gauss filtre kullanılarak opaklıkların sınırlarının yumuşatıldığı çalışmada toplam 50 görüntü dilimi kullanılmıştır. Önceki çalışmalar ve önerilen yaklaşıma ait veriler Çizelge 4'te özetlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen başarılı sonuçlara rağmen sistemin manuel işlemlere gerek duyması önerilen yaklaşımın bir dezavantajıdır. Ancak Covid-19 BT Bulgularının önerilen yaklaşımla yüksek doğrulukta tespiti bu alanda önemli bir yenilik olmuştur.

**Çizelge 4.** Covid-19 Akciğer BT Bulgularıyla ilgili yapılan derin öğrenme çalışmaları.

Önceki Çalışma	Model/Metot	Veri Seti	Eğitim/Validasyon Oranı	Görüntü Kaynağı	Yıl	Genel Doğruluk (%)
Hashimoto <i>et al.</i>	Derin Konvolüsyonel Sinir Ağı, Gauss Filtreleme,	50 GGO 50 Konsolidasyon 50 Normal Opasiteli Doku	80:20	BT	2018	93.3
Togacar <i>et al.</i>	Transfer Öğrenme, Öznetelik Seçimi, LIME	436 GGO 144 Konsolidasyon 198 GGON 50 GGOC 56 CCP 337 GGO	70:30	BT	2022	99.15
Önerilen Yaklaşım	Transfer Öğrenme, Öznetelik Seçimi, Boruta	144 Konsolidasyon 198 GGON 50 GGOC 56 CCP	70:30	BT	2022	97.02

## 5. Sonuç

Covid-19 hastalığının derin öğrenme modelleriyle tespitiyle ilgili birçok başarılı çalışma yapılmıştır. Hastalığın prognozunun BT bulgularıyla tahmin edilebileceğinin ise alanında birçok tıbbi çalışma ile ortaya konmasına rağmen akciğer BT bulgularının sınıflandırılması ve tespitiyle ilgili çalışmalar CovCT Bulguları Veri Seti oluşturulana kadar henüz yapılamamıştır. Covid-19 Bulgularının tespitinin hastalığın prognozundaki önemi çalışma içerisinde belirtilmiş olup elde edilen sonuçlar transfer öğrenme ve öznetelik seçilmesi yöntemiyle yapılan çalışmaların bu alanda da oldukça başarılı sonuçlar verebileceğini göstermiştir. Önerilen çalışmada oluşturulan CovCT Bulgular Veri Seti, VGG-16 modeli ile eğitildikten sonra Boruta öznetelik seçim algoritması ve DVM sınıflandırıcı kullanılarak en başarılı genel doğruluk başarıları %97,02 olarak elde edilmiştir. Yapılan çalışma ile derin öğrenme yapılarıyla Covid-19 tespiti yapıldıktan sonra hastalığın akciğerlerdeki tutulumunun seyrinin de başarılı tespit edileceği gösterilmiştir. Elde edilen başarılı sonuçlar ile önerilen çalışmanın bilgisayar destekli yazılım olarak radyoloji departmanlarında yardımcı bir uygulama olarak önerilebileceğini böylece Covid-19 ve benzer pandemilerde sağlık tesislerinde hastalığın hızlı tespiti ve etkin yönetimi için kullanılabileceğini de ayrıca göstermiştir.

## 6. Kaynaklar

- Ai, T., Yang, Z., Hou, H., Zhan, C., Chen, C., Lv, W., ... Xia, L., 2020. Correlation of Chest CT and RT-PCR Testing for Coronavirus Disease 2019 (COVID-19) in China: A Report of 1014 Cases. *Radiology*, **296**(2), E32–E40. <https://doi.org/10.1148/radiol.2020200642>
- Akbaş, İ., 2021. Emergency departments in the detection of COVID-19 cases; multi-centered data from Turkey. *Haydarpaşa Numune Training and Research Hospital Medical Journal*, **61**(3), 314–324. <https://doi.org/10.14744/hnhj.2021.26121>
- Akdaş Tekin, E., Meke, A., Küçükkepeci, H., Önel, S. D., Şimşek, F., Arıca, S., & Turgut, N., 2021. Prediction of Clinical Results with the First Thoracic CT Findings in COVID-2019 Patients; Survey Study. *European Archives of Medical Research*, **37**(4), 268–272. <https://doi.org/10.4274/eamr.galenos.2021.87004>
- Altıntaş, D. D., & Şenol, A., 2021. Hastaneye Yatırılan COVID -19 Hastalarında Akciğer Bilgisayarlı Tomografi Parankimal Bulguları ile C Reaktif Protein A Rasındaki İlişki The

Relationship Between Parenchymal Findings of Chest Computed Tomography and C Reactive Protein in COVID-19 Pati. *Kocaeli Medical Journal*, **10**(2), 160–166.

- BATIREL, A., 2020. SARS-CoV-2: Ways of Transmission and Methods of Prevention. *Southern Clinics of Istanbul Eurasia*, **31**, 1–7. <https://doi.org/10.14744/scie.2020.00378>
- Cau, R., Falaschi, Z., Paschè, A., Danna, P., Arioli, R., Arru, C. D., ... Saba, L., 2021. CT findings of COVID-19 pneumonia in ICU-patients. *Journal of Public Health Research*, **10**, 515–521. <https://doi.org/10.4081/jphr.2021.2270>
- COMERT, S. S., 2020. Radiological findings of COVID-19 pneumonia. *Southern Clinics of Istanbul Eurasia*, **31**, 16–22. <https://doi.org/10.14744/scie.2020.96158>
- Cortes, C., Vapnik, V., & Saitta, L., 1995. Support-Vector Networks Editor. In *Machine Learning* (Vol. 20). Kluwer Academic Publishers.
- Çelik, D., & Köse, Ş., 2020. COVID-19 in Adults: Clinical Findings. *The Journal of Tepecik Education and Research Hospital*, **30**, 43–48. <https://doi.org/10.5222/terh.2020.88896>
- Ding, X., Xu, J., Zhou, J., & Long, Q., 2020. Chest CT findings of COVID-19 pneumonia by duration of symptoms. *European Journal of Radiology*, (January), 127.
- Fang, Y., Zhang, H., Xie, J., Lin, M., Ying, L., Pang, P., & Ji, W., 2020. Sensitivity of chest CT for COVID-19: Comparison to RT-PCR. *Radiology*, Vol. **296**, E115–E117. Radiological Society of North America Inc. <https://doi.org/10.1148/radiol.2020200432>
- Gayaf, M., Anar, C., Güldaval, F., Karadeniz, G., Polat, G., Ayrancı, A., ... Tatar, D., 2021. Clinical Characteristics and Transmission Routes of COVID-19 in the Early Period of the Pandemic in a Non-Covid Ward of Chest Diseases Hospital. *Journal of İzmir Chest Hospital*, **35**(3), 140–148. <https://doi.org/10.5222/igh.2021.24633>
- Hashimoto N, Suzuki K, Liu J, et al., 2018. Deep neural network convolution (NNC) for three-class classification of diffuse lung disease opacities in high-resolution CT (HRCT): Consolidation, ground-glass opacity (GGO), and normal opacity. *Med Imaging* 2018 **10575**,113. <https://doi.org/10.1117/12.2293550>
- Hatipoğlu, N., 2020. The “New” Problem of Humanity: New Coronavirus (2019-nCoV / COVID-19) Disease. *Medical Journal of Bakirkoy*, **16**(1), 1–8. <https://doi.org/10.5222/BMJ.2020.22931>
- Karahacıoğlu, D., Önel, S. D., Bayraktarlı, R. Y., & Şimşek, F. (2022). COVID-19 Pneumonia: Variation of Chest Computed Tomographic Findings at Different Phases of

- Disease. *European Archives of Medical Research*, **38(1)**, 61–66. <https://doi.org/10.4274/eamr.galenos.2022.27676>
- Kauczor, H. U., Heitmann, K., Heussel, C. P., Marwede, D., Uthmann, T., & Thelen, M., 2000. Automatic detection and quantification of ground-glass opacities on high-resolution CT using multiple neural networks: Comparison with a density mask. *American Journal of Roentgenology*, **175(5)**, 1329–1334. <https://doi.org/10.2214/ajr.175.5.1751329>
- Kiral, N., 2021. The effect of frequency of comorbidity on the severity and prognosis of hospitalized patients with SARS-Cov-2 infection. *Southern Clinics of Istanbul Eurasia*, **32** (March 2020), 245–252. <https://doi.org/10.14744/scie.2021.35467>
- Kursa, M. B., Jankowski, A., & Rudnicki, W. R., 2010. Boruta - A system for feature selection. *Fundamenta Informaticae*, **101(4)**, 271–285. <https://doi.org/10.3233/FI-2010-288>
- Li, K., Wu, J., Wu, F., Guo, D., Chen, L., Fang, Z., & Li, C., 2020. The Clinical and Chest CT Features Associated with Severe and Critical COVID-19 Pneumonia. *Investigative Radiology*, **55(6)**, 327–331. <https://doi.org/10.1097/RLI.0000000000000672>
- OZER, K. B., 2020. The Effect of Radiological and Laboratory Parameters on Prognosis in COVID 19 Disease. *Southern Clinics of Istanbul Eurasia*, **31(3)**, 203–207. <https://doi.org/10.14744/scie.2020.87609>
- Özdemir, Ö., 2021. Pathogenesis of Imaging in COVID-19 (narrative review). *Southern Clinics of Istanbul Eurasia*, **33(1)**, 92–97. <https://doi.org/10.14744/scie.2021.97658>
- Park, C. H., & Park, H., 2008. A comparison of generalized linear discriminant analysis algorithms. *Pattern Recognition*, **41(3)**, 1083–1097. <https://doi.org/10.1016/j.patcog.2007.07.022>
- Pekçevik, Y., & Belet, Ü., 2020. Patient Management in the Radiology Department, the Role of Chest Imaging During the SARS-CoV-2 Pandemic and Chest CT Findings Related to COVID-19 Pneumonia. *The Journal of Tepecik Education and Research Hospital*, **30**, 195–212. <https://doi.org/10.5222/terh.2020.13549>
- Quiroz, J. C., Feng, Y. Z., Cheng, Z. Y., Rezazadegan, D., Chen, P. K., Lin, Q. T., ... Cai, X. R., 2021. Development and validation of a machine learning approach for automated severity assessment of COVID-19 based on clinical and imaging data: Retrospective study. *JMIR Medical Informatics*, **9(2)**, 1–14. <https://doi.org/10.2196/24572>
- Tekcan Sanli, D. E., Yildirim, D., Sanli, A. N., Erozan, N., Husmen, G., Altundag, A., ... Erel Kirisoglu, C., 2021. Predictive value of CT imaging findings in COVID-19 pneumonia at the time of first-screen regarding the need for hospitalization or intensive care unit. *Diagnostic and Interventional Radiology*, **27(5)**, 599–606. <https://doi.org/10.5152/dir.2020.20421>
- Toğaçar, M., Ergen, B., & Cömert, Z., 2020. COVID-19 detection using deep learning models to exploit Social Mimic Optimization and structured chest X-ray images using fuzzy color and stacking approaches. *Computers in Biology and Medicine*, **121**. <https://doi.org/10.1016/j.compbiomed.2020.103805>
- Toğaçar, M., Muzoğlu, N., Ergen, B., Yarman, B. S. B., & Halefoğlu, A. M., 2022. Detection of COVID-19 findings by the local interpretable model-agnostic explanations method of types-based activations extracted from CNNs. *Biomedical Signal Processing and Control*, **71**. <https://doi.org/10.1016/j.bspc.2021.103128>
- Togay, A., & Yılmaz, N., 2020. Laboratory Diagnosis of SARS-CoV-2. *The Journal of Tepecik Education and Research Hospital*, **30**, 70–75. <https://doi.org/10.5222/terh.2020.13007>
- Türken, M., & Köse, Ş., 2020. COVID-19 Transmission and Prevention. *The Journal of Tepecik Education and Research Hospital*, **30**, 36–42. <https://doi.org/10.5222/terh.2020.02693>
- Yang, X., He, X., Zhao, J., Zhang, Y., Zhang, S., & Xie, P., 2020. COVID-CT-Dataset: A CT Scan Dataset about COVID-19. Retrieved from <http://arxiv.org/abs/2003.13865>

#### İnternet kaynakları

1 -<https://covid19.who.int/>, (04.05.2022)

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035201 (588-596)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035201 (588-596)

DOI: 10.35414/akufemubid.1074290

Araştırma Makalesi / Research Article

## Güneş Işınım Tahmini için Farklı Güneşlenme Durumlarından Faydalanan Hibrit Bir Yöntem Tasarımı

Fatimetou H'meinde MAHAM, Emre AKARSLAN\*

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, 03200, Afyonkarahisar, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: e.akarslan@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5918-7266>  
ftsabd@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2413-1649>

Geliş Tarihi: 18.02.2022 Kabul Tarihi: 23.06.2022

### Öz

Güneş enerjisinin sürekli genişlemesi, radyasyonun doğru tahminini önemli bir konu haline getirmiştir. Güneş enerjisi üretiminin doğru bir tahmini, fotovoltaik (PV) ve rüzgar jeneratörlerinin akıllı şebekelere etkin entegrasyonu için çok önemlidir. Güneş enerjisinin kesintili doğası, yenilenebilir enerji sistemi operatörleri için operasyonel planlama ve zamanlama açısından birçok zorluk teşkil etmektedir. Bu nedenle güneş ışınımının hibrit yöntemlerle tahmin edilmesi yaygınlaşmaktadır. Bu yazıda, güneş radyasyonunu tahmin etmek için bir hibrit yöntem önerilmiş olup, burada tahmin modeli açıklık indeksine dayalı olarak belirlenir. Çalışmada, Mardin ilinin Türkiye Meteoroloji Genel Müdürlüğünden (TMGM) elde edilen iki yıllık güneş radyasyonu verileri kullanılmıştır. Tahmin edici olarak YSA, NARX ağları ve Ridge regresyon yöntemleri kullanılmış ve çalışmanın ilk aşamasında eğitim verileri her üç yaklaşımla da modellenmiştir. Bulutluluk indeksi için, az bulutlu, bulutlu ve çok bulutluya karşılık gelecek şekilde üç aralık belirlenmiştir. Tahmin edici olarak kullanılan üç yöntem ile eğitim verisi modellenmiş ve her bir yöntemin belirlenen her bir bulutluluk indeksi aralığındaki başarısı incelenmiştir. Sonuç olarak, hibrit tahmin algoritmasında, önce yapay sinir ağları kullanılarak açıklık indeksi tahmin edilir ve daha sonra tahmin edilen açıklık indeksi aralığında en başarılı model kullanılarak gelecekteki güneş radyasyonu değeri tahmin edilir. Deneysel sonuçlar, önerilen hibrit yöntem ile modellerin bireysel olarak kullanıldığı duruma göre daha başarılı tahminler yapıldığını göstermektedir.

### Anahtar kelimeler

Güneş Işınımı; Hibrit Yöntem; Yapay Sinir Ağları; Ridge Regresyon; Bulutluluk İndeksi; NARX

## Design of a Hybrid Method Exploiting Different Insolation States for Solar Radiation Forecasting

### Abstract

The constant expansion of solar energy has made the accurate forecasting of radiation an important issue. An accurate prediction of solar energy production is crucial for the effective integration of photovoltaic (PV) and wind generators in smart grids. The intermittent nature of solar energy poses many challenges to renewable energy system operators in terms of operational planning and scheduling. For this reason, forecasting solar radiation by means of the hybrid methods is becoming widespread. In this paper, a hybrid method for predicting solar radiation is proposed, wherein the prediction model is determined based on the clearness index. The study used two-year solar radiation data of the province of Mardin obtained from the Turkish State Meteorological Service (TSMS). As predictors, ANN, NARX networks, and Ridge regression methods were used, and the training data were modeled with all three approaches in the first stage of the study. The clearness index was determined into three ranges; slightly cloudy, cloudy, and mostly cloudy. The training data were modeled with three methods used as estimators, and the success of each method was examined in each defined clearness index range. As a result, in the hybrid prediction algorithm, the clearness index is first estimated using artificial neural networks, and then the future solar radiation value is predicted by using the most successful model within the predicted clearness index range. Experimental results show that more successful predictions are made with the proposed hybrid method than when models are used individually.

### Keywords

Solar Radiation; Hybrid Method; Artificial Neural Networks; Ridge Regression; Clearness Index; NARX

## 1. Giriş

Sürekli artan enerji talebi ve fosil yakıt kullanımından kaynaklanan küresel ısınmanın önlenmesine yönelik uluslararası çalışmalar, daha “temiz” olduğu kabul edilen yenilenebilir enerji kaynak kullanımının zorunlu olduğunu ortaya koymaktadır. Bu enerji kaynağı ücretsiz, temiz ve yıl boyunca çoğu yerde yeteri miktarda mevcuttur (Owusu vd. 2016). Yenilenebilir enerji kaynakları, çevre dostu olmaları, sürdürülebilir olmaları, üretimin olduğu yerde tüketim imkânı sağlamaları gibi avantajları sebebiyle, elektrik üretimi için önemli kaynaklardır (E. Akarşlan ve Hocaoglu F.O. 2017). Son yıllarda elektrik üretiminde yenilenebilir kaynak kullanımının arttığı ve gelecek dönemlerde artmaya devam edeceği gözlenmektedir. Küresel olarak toplam enerji üretiminde yenilenebilir kaynak kullanımının payı 2020 yılında %45 iken, bu oranın 2021 ve 2022 yıllarında bu oranın yaklaşık %90'a yükseleceği görülmektedir. Güneş enerjisi, watt başına düşen maliyeti nedeniyle en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir ve enerji ihtiyacımızın karşılanmasında kritik öneme sahiptir (E. Akarşlan ve Hocaoglu F.O. 2018). Güneş FV gelişimi, 2022 yılına kadar 162 GW'a ulaşan yıllık ilavelerle rekorlar kırmaya devam etmektedir. 2019'daki pandemi öncesi seviyesinden neredeyse %50 daha yüksektir. Güneş radyasyonu, güneş enerjisi araştırmaları için önemli bir parametredir ancak meteoroloji istasyonlarında güneş radyasyonu ölçüm ekipmanlarının bulunmaması nedeniyle sahaların çoğu için mevcut değildir (Bounoua, Z., and Mechaqrane, A., 2018). Özelde güneş radyasyonunun ve genel olarak zaman serilerinin tahmini, son araştırmaların ana konusu olarak önemli ilgi görmüştür. Birkaç tahmin yöntemi vardır; mevcut girdilere, sınıflandırma yöntemlerine ve tahminin ufkuyla bağlıdır. Bu yöntemlerden bazıları Otomatik Gerilemeli (AR) ve Otomatik Gerilemeli Hareketli Ortalama (ARMA) gibi doğrusal modellere dayanmaktadır (W. Zhang vd. 2011). Bununla birlikte, güneş radyasyonunun doğrusal olmayan davranışı nedeniyle, araştırmacılar dalgacık tabanlı yöntemler, bulanık modeller, Uyarlamalı Sinirsel Bulanık Çıkarım sistemleri (ANFIS: Adaptive Neural Fuzzy Inference systems) ve Yapay Sinir

Ağları (YSA) gibi birkaç doğrusal olmayan model önerdiler (C. Voyant vd. 2011, O. Assas vd. 2014). Yapay sinir ağı teknikleri (YSA), geleneksel tekniklere iyi bir alternatif yöntemdir, güneş sistemlerinin tasarlanması ve güneş radyasyonlarının tahmin edilmesi gibi bir dizi güneş enerjisi uygulamasında kullanılır (Yadav vd. 2014). Literatürde güneş radyasyonu tahmini için, yapay sinir ağlarının kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır (Hepbasli ve Alsuhaibani, 2011). Assas vd. (2014), yaptıkları çalışmada, meteorolojik değişkenleri kullanarak yatay bir yüzeyde günlük küresel güneş radyasyonunu tahmin etmek için bir dizi yapay sinir ağı modeli (YSA) sunmaktadırlar. Literatürde güneş radyasyonunu tahmin etmek için, Doğrusal Olmayan Otoregresif Ekzojen (NARX) modeller de kullanılmıştır. Araştırma çalışmalarında, PV gücü tahmini, elektrik fiyatları tahmini ve hava kirliliği tahmini gibi uygulamalarda kullanılmıştır (E. Pisoni vd. 2009). Z. Boussaada vd. (2018), yatay bir yüzey üzerinde doğrudan güneş radyasyonu tahmini için bir NARX sinir ağı modeli önermektedir. NARX yaklaşımında, güneşlenme süresi, sıcaklık, nem gibi meteorolojik parametreler (Mohanty vd. 2015) Hindistan'ın Bhubaneswar kentindeki güneş radyasyonunu tahmin etmek için girdi olarak kullanılmıştır. Sansa ve Bellaaj (2018), NARX modelinin özellikle düşük güneş radyasyonu dalgalanmaları için güneş radyasyonunu tahmin etmedeki etkinliğini kanıtlamıştır. Literatürde güneş ışınım tahmini için Ridge regresyonun kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. A. Zameer vd. (2020), doğrusal olmayan regresyon modelleri, Lineer regresyon, Ridge regresyon, Lasso regresyon, YSA ve Random Forest Regressor (RFR) yöntemlerinin güneş enerjisi tahminindeki başarıları karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada, ridge regresyon ile random forest'a kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yukarıda sunulan literatür bilgileri farklı yöntemlerin farklı şartlar altında farklı performanslar sağlayabileceğini göstermektedir. Bu durum araştırmacılara farklı modelleri birleştirmeleri konusunda ilham kaynağı olmuştur. Bu füzyon, bireysel yöntemlerden daha iyi performans gösterebilen sağlam bir model sunar (Al-Enezi vd. 2010). Öte yandan, hibrit modeller iki veya daha fazla tahmin modelinin birleşimidir. Bu

nedenle, her modelin özelliği aktarıldığından doğruluğu da artmaktadır. Dong vd. (2014), güneş radyasyonu tahmini için uydu görüntü analizini üstel yumuşatma durum uzayı (ESSS: Exponential Smoothing State Space) modeli ve yapay sinir ağı (YSA) ile birleştirerek yeni bir hibrit yöntem önermiştir. Azimi vd. (2016), güneş radyasyonlarını tahmin etmek için bir zaman serisi analizi, yeni bir kümeleme tekniği, yeni bir küme seçim algoritması ve çok katmanlı algılayıcı sinir ağlarını (MLPNNs) birleştiren hibrit bir tahmin yöntemi geliştirmiştir. Tahmin doğruluğunu artırmak için TB K-ortalama (Transformation based K-means algorithm) olarak adlandırılan dönüşüm tabanlı K-ortalama bir algoritma kullanan hibrit bir güneş ışınım tahmin çerçevesi önermişlerdir. Nazaripouya vd. (2016), dalgacık, ARMA ve NARX modeline dayalı bir hibrit yöntem kullanarak bir dakika sonraki güneş radyasyonunu tahmin etmişlerdir. Tikyaa vd. (2018), 2016 yılı için günlük güneş radyasyonunu tahmin etmek için, hibrit SARIMA-NARX-Chaos modelini kullanmışlardır. Sonuçlar, hibrit yöntemle yapılan tahminin doğruluk performansının daha iyi olduğunu göstermektedir. Yukarıda sunulan literatür taraması incelendiğinde, güneş ışınım değerinin meteorolojik etkenlere bağlı olarak değişkenlik gösterdiği, bu sebeple güneş ışınım verisinin doğrusal ve doğrusal olmayan (stokastik) bileşenler içerdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca güneş ışınım modellemesinde kullanılan yöntemlerin farklı karaktere sahip olduğu ve farklı şartlar altında farklı performanslar sergileyebildikleri görülmektedir. Bu kapsamda tahmin başarısını artırmak için hibrit yöntemlerin oluşturulduğu, böyle yapılarda kullanılan yöntemlerin birbirlerinin zayıflıklarının üstesinden geldiği belirlenmiştir. Sunulan tez çalışmasında, bu hususlar dikkate alınarak güneş ışınım tahmini için hibrit bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada, saatlik güneş radyasyonu tahmin etmek için yeni bir hibrit metot önerilmiştir. Türkiye Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden alınmış, Mardin ili 2013-2014 yıllarına ait güneş ışınım verileri kullanılmıştır. 2013 yılına ait veriler eğitim, 2014 yılına ait veriler ise test için değerlendirilmiştir. Her biri farklı özelliklere sahip olan 3 farklı yöntem, YSA, NARX ve Ridge regresyon üzerinde incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Hibrit yöntem oluşturmak için, öncelikle, belirtilen bölgeye ait bulutluluk indeksi için, az bulutlu, bulutlu ve çok bulutluya karşılık gelecek şekilde üç aralık belirlenmiştir. Tahmin edici olarak kullanılan üç yöntem ile eğitim verisi modellenmiş ve her bir yöntemin belirlenen her bir bulutluluk indeksi aralığındaki başarısı incelenmiştir. Sonuçlar farklı değerlendirme kriterleri ile değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Deneysel sonuçlar, önerilen hibrit yöntem ile modellerin bireysel olarak kullanıldığı duruma göre daha başarılı tahminler yapıldığını göstermektedir. Bu makalenin organizasyonu aşağıdaki şekilde tasarlanmıştır. 2. Bölümde çalışmada kullanılan materyal ve metot bahsedilmiş, 3. Bölümde ise bulgular temel prensipleri anlatılmıştır. 4. Bölümde deney sonuçları verilmiş ve son olarak 5. Bölümde sonuçlar tartışılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Bu bölümde, makale çalışmasında kullanılan veri seti açıklanarak, kullanılan yöntemler detaylı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda ilk olarak çalışmada kullanılan ışınım verisi sunularak, dünya dışı radyasyon (Extraterrestrial radiation) ve bulutluluk indeksi (Clearness index) hesaplarına ait detaylar açıklanmıştır. Sonrasında, çalışmada kullanılan yöntemlere ilişkin açıklamalar sunulmuş ve önerilen hibrit yöntem anlatılmıştır. Makale çalışmasında, Türkiye Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden temin edilen Mardin iline ait saatlik güneş ışınım verileri kullanılmıştır. Mardin, 37,31° kuzey enlemi, 40,74° doğu boylamında, 1083 rakıma sahip bir konumda yer almakta olup, Türkiye geneli dikkate alındığında, iyi bir güneşlenme karakteristiğine sahiptir. Eğitim süreci için tüm veri setinin 8760 saati (2013 yılından itibaren) kullanılırken, kullanılan modellerin ve hibrit yöntemin tahmin etme yeteneğini test etmek için 8760 saat (2014 yılı) kullanılmıştır.

### 2.1 Extraterrestrial Radyasyon

Belirli bir bölgedeki günlük dünya dışı (Extraterrestrial) yatay radyasyon, herhangi bir atmosferik etki olmaksızın sahadaki yatay bir yüzey üzerindeki güneşlenmedir (Liu YH, Jordan, RC. 1960). Bu, enlemin ve yalnızca yılın gününün bir

işlevidir (Jain, A. vd. 2011). Bu nedenle, herhangi bir gün için herhangi bir konum için hesaplanabilir (R. Kumar, L. Umanand 2005).  $M Jm^{-2} gün^{-1}$ 'de ölçülen dünya dışı güneş radyasyonu ( $Q_0$ ), yılın her günü için aşağıdaki denklemlerden hesaplanabilir:

$$Q_0 = \frac{24 \cdot I_{sc}}{\pi} \left[ 1 + 0.033 \cos \left( \frac{360N}{365} \right) \right] * \left[ \cos \varphi \cos \delta \sin \omega_s + \left( \frac{2\pi \cdot \omega_s}{360} \right) \sin \varphi \sin \delta \right] \quad (1)$$

$I_{sc}$  güneş sabitidir ( $=1367 Wm^{-2}$ ),  $\delta$  ve  $\omega_s$  aşağıdakiler kullanılarak hesaplanabilir:

$$\delta = 23.45 \sin \left[ 360 \left( \frac{n+284}{365} \right) \right] \quad (2)$$

$n$ , 1 Ocak'tan başlayarak yılın gün sayısıdır.

$$\omega_s = \cos^{-1}(-\tan(\varphi) \tan(\delta)) \quad (3)$$

Güneşlenme saatinin mümkün olan maksimum ortalama günlük uzunluğu şu şekilde belirlenebilir:

$$S_0 = \frac{2}{15} \omega_s \quad (4)$$

## 2.2 Bulutluluk İndeksi (Clearness index)

Bulutluluk indeksi ( $K_T$ ), güneşlenme üzerindeki bir yerdeki atmosferik etkilerin bir ölçüsüdür. Yılın zamanına, mevsime, iklim durumuna ve coğrafi konuma göre değişen rastgele bir parametredir (R. Kumar, L. Umanand 2005).  $K_T$ 'yi belirli bir konum için modellemek için, yılın zamanındaki değişiklikleri ve mevsimsel değişimi yakalamak için konumun yatay küresel güneş ışınımını belirli bir süre boyunca ölçmek gerekir. Bulutluluk indeksi, denklem (5)'te verildiği gibi, yatay küresel güneş ışınımının atmosfer dışında mevcut olan karşılık gelen güneş ışınımına (dünya dışı güneş ışınımı) oranı olarak verilir (H. Khorasanizadeh, vd. 2014).

$$K_T = \frac{Q}{Q_0} \quad (5)$$

$K_T$  sürekliliği olan bir zaman serisi stokastik parametre olduğundan olası değerler, daha sonra (6)'da verilen sürekli dağılım kullanılarak modellenebilir.

$$F(K_T) = \int_{-\infty}^{\infty} f(K_T) \cdot dK_T \quad (6)$$

## 2.3 Yapay Sinir Ağ (YSA)

Yapay sinir ağı (YSA), biyolojik sinir sisteminden esinlenen matematiksel bir modelle temsil edilen bir sinir ağı sınıfıdır; zaman serisi modellerini ve doğrusal olmayan karakteristikleri tanıma yeteneğine sahip akıllı bir sistemdir. Bu nedenle, dinamik doğrusal olmayan zaman serilerini modellemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Haykin, S., 1998 ve Ljung, L., 1998). YSA, bilgiyi işlemek için yapay nöronları birleştirir; ağırlıklı bağlantılarla bir ağa bağlanan basit nöronlardan oluşur. Her girdi, nöronun aktivasyonunu tanımlayan matematiksel bir fonksiyon tarafından hesaplanan ağırlıklarla çarpılır. Başka bir aktivasyon işlevi, belirli bir eşeğe bağlı olan yapay nöronun çıktısını hesaplar. Matematiksel gösterim kullanılarak bir nöronun çıktısı aşağıdaki denklem olarak yazılabilir:

$$y = f(b + \sum_i w_i x_i) \quad (7)$$

Burada  $b$ , nöronun yanlılığıdır; nöron algoritmasına önyargı girişi, sinyalin aktivasyon fonksiyonunun eşeğini aşmasına yardımcı olan bir ofset değeridir.  $f$  aktivasyon fonksiyonu,  $w_i$  ağırlıklar,  $x_i$  girdiler ve  $y$  çıktıyı temsil ediyor.

## 2.4 Ekzojen Girdili Doğrusal Olmayan Otoregresif Modeller (NARX)

Bir yandan güneş radyasyonunun bir zaman serisi olduğu, diğer yandan, NARX sinir ağının zaman serilerinin iyi bir öngörücüsü olduğu düşünüldüğünde (S. Mohanty, and P.K. Patra 2015), bu yöntem güneş ışınım tahmin araştırma çalışmamızda kullanılmıştır. NARX sinir ağı, ayrık zamanlı doğrusal olmayan sistemlerin bir sınıfı, yani dışsal girdili (NARX) modelleriyle doğrusal olmayan otoregresif sistem tarafından türetilir. Önerilen çalışma için doğrusal olmayan dinamik sistemleri modellemek için çok uygun olduğu seçilmiştir. NARX modeli matematiksel formülasyonu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$y(t) = f(y(t-1), \dots, y(t-n_y); u(t), \dots, u(t-n_u)) + \varepsilon(t), \quad (8)$$

burada  $y(t)$  ve  $u(t)$ , ayrı bir zaman adımında modelin

geçmiş ve şimdiki bağımsız (ekzojen) girişleridir  $t$ ,  $n_y \geq 1$ ,  $n_u \geq 1$ ,  $n_y \geq n_u$ , giriş belleği ve çıkış bellek sıralarıdır (gecikme) ve  $f$  doğrusal olmayan bir eşleme işlevidir (Di Piazza ve diğer 2016).

## 2.5 Ridge Regresyon

Ridge regresyon, çok doğrusal yaşayan çoklu regresyon verilerini analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. Çok doğrusal olduğunda, en küçük kareler tahminleri tarafsızdır, ancak varyansları büyüktür, bu nedenle gerçek değerden uzak olabilirler. Regresyon tahminlerine bir derece önyargı ekleyerek, ridge regresyon standart hataları azaltır. Net etkinin daha güvenilir tahminler vermesi umulmaktadır. Ridge regresyon, çoklu regresyon modellerinin katsayılarını tahmin etmenin bir yöntemi olduğu için, çoklu doğrusal regresyon standart modeli aşağıdaki gibidir:

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (9)$$

Burada  $y$  bağımlı değişkeni,  $X$  bağımsız değişkenleri,  $\beta$  bilinmeyen parametreyi,  $\varepsilon$  ise artık matrisi ifade eder. Ridge regresyonu (RR), Hoerl ve Kennard (Hoerl, A. & Kennard, R, 1970,1975) tarafından tanıtılmıştır, çoklu regresyondan  $X^T X$  matrisinin diyagonal elemanlarına eklenecek küçük bir pozitif sayı  $k \leq 0$  önerirler ve tahmincisi şu şekilde elde edilir;

$$\widehat{\beta}_{RR} = (X^T X + kI)^{-1} X^T Y \quad (10)$$

Burada  $I$  bir matris birimidir ve  $k$  ceza parametresidir.  $k=0$  olduğunda, ridge regresyon, basit doğrusal regresyona dönüşür. Ridge tahmincisi, en küçük kareler tahmincisi  $\widehat{\beta}_{LS}$ 'nin doğrusal bir dönüşümüdür,

$$\widehat{\beta}_{RR} = (I_n + k(X^T X)^{-1})^{-1} \widehat{\beta}_{LS} \quad (11)$$

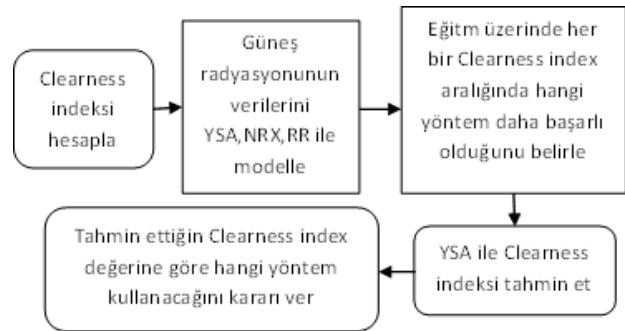
Denklem 9'ün kanonik formu kullanılarak ridge tahmincisi şu şekilde yazılabilir:

$$\widehat{\alpha}_{RR} = (I_n + k\Delta^{-1})^{-1} \widehat{\alpha}_{LS} \quad (12)$$

## 2.6 Hibrit Metot

Bu makale, saatlik güneş radyasyonunu tahmin etmek için YSA, NARX ve RR modellerini kullanan

yeni bir hibrit yöntem önerilmiştir. Önerilen hibrit yöntemde, tahmin için kullanılacak method clearness indeks değerine bağlı olarak belirlenir. Burada amaç, seçilen üç yöntemin daha başarılı oldukları şartlar altında kullanılması, böylece daha güçlü bir tahmin edici elde etmektir. Bu kapsamda, eğitim verisi, seçilen üç yöntem ile de modellenmiştir. Bulutluluk indeksi için açık gökyüzü, bulutlu ve çok bulutlu güne karşılık geleceği düşünülerek üç aralık belirlenmiştir. Bulutluluk indeksi için 0 ile 0,35 değer aralığı, 0,35 ile 0,7 aralığı ve 0,7 ile 1 aralığı, sırasıyla çok bulutlu, bulutlu ve açık gökyüzüne karşılık gelecek şekilde seçilmiştir. Sonrasında eğitim verisi üzerinde, seçilen bu üç bulutluluk indeksi aralığı için daha başarılı olan yöntemler belirlenmiştir. Sonrasında eğitim verisi kullanılarak bulutluluk indeksi zaman serisi YSA kullanılarak modellenir ve bu model kullanılarak bulutluluk indeksi değerleri tahmin edilebilir. Önerilen yöntemde, birinci aşamada YSA kullanılarak bulutluluk indeksi tahmin edilir, sonrasında ise tahmin edilen bulutluluk indeksi değer aralığında hangi model daha başarılı olarak belirlenmişse, o model kullanılarak güneş radyasyonu tahmin edilir. Önerilen yöntemde ait prensip şema Şekil 1'de gösterilmektedir.



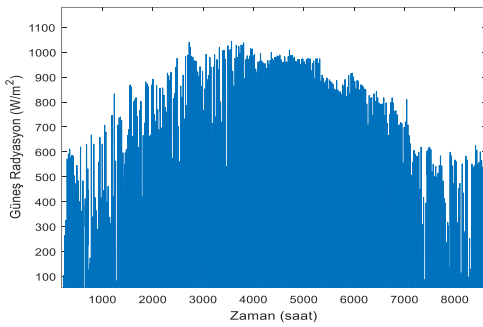
Şekil 1. Hibrit Yöntemin Prensip Şeması

## 3. Deneysel Sonuçları

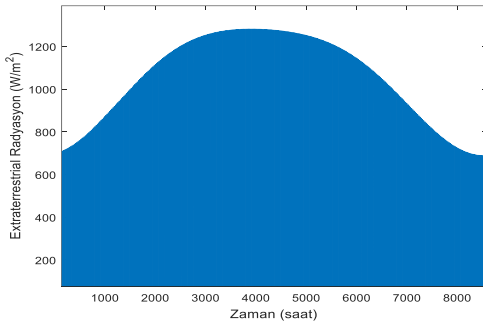
Bu çalışmada Türkiye Meteoroloji Genel Müdürlüğünden (TMGM) alınan Mardin bölgesi için 2013-2014 yıllarına ait saatlik güneş radyasyonu verileri kullanılmıştır. Bu verilerden 2013 yılına ait olan 8760 adedi (Şekil 2) modellerin eğitimi için, geri kalanı ise test için kullanılmıştır. Önerilen yöntemde kullanılacak yöntem karar vermek için bulutluluk



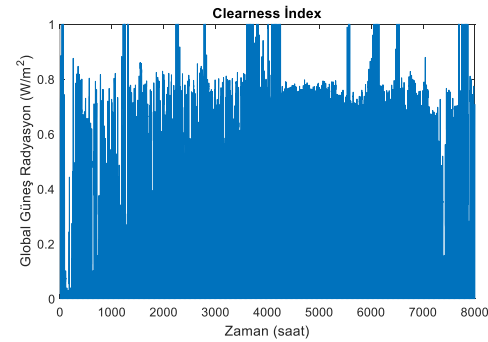
indeksi değerleri kullanılır ve bu sebeple öncelikli olarak bu parametrenin hesaplanması gerekir. Bulutluluk indeksini hesaplamak için ise dünya dışı radyasyon değerlerine ihtiyaç duyulur. Dünya dışı radyasyon, Dünya'nın eliptik yörüngesi nedeniyle yıl boyunca değişir, bu da Dünya-Güneş mesafesinin yıl boyunca tahmin edilebilir bir şekilde değişmesine neden olur (E. Akarşlan *et al.* 2014). Bu çalışmada, NREL'in (National Renewable Energy Laboratory) geliştirmiş olduğu MDIC SOLPOS hesaplayıcısı kullanılarak saatlik dünya dışı küresel güneş radyasyon (Şekil 3) değerleri elde edilmiştir. Sonrasında bu değerler kullanılarak bulutluluk indeksi (Şekil 4) hesaplanmıştır.



Şekil 2. Mardin ili 2013 yılı saatlik güneş radyasyonu grafiği

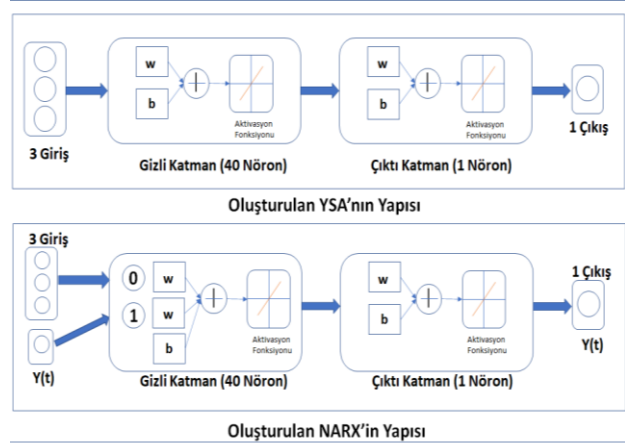


Şekil 3. Mardin ili için hesaplanan saatlik extraterrestrial (dünya dışı) radyasyon grafiği



Şekil 4. Mardin ili 1 yıllık bulutluluk indeksi verileri grafiği

Bu çalışmada, güneş radyasyonu verileri YSA, NARX ve RR ile eğitilmiş ve modellenmiştir. Burada girdi olarak, 1 saat önceki güneş radyasyonu, 2 saat önceki güneş radyasyonu ve tahmin saati için extraterrestrial değeri kullanılmış, çıktı olarak güneş radyasyonunun mevcut değeri kullanılmıştır. Son olarak, test verileri kullanılarak eğitilen modeller test edilmiştir. 2013 yılına ait veriler eğitim, 2014 yılına ait veriler ise test için kullanılmıştır. Tüm modeller MATLAB paket programında oluşturulmuştur. Bu kapsamda, Ridge regresyon için regresyon parametreleri belirlenmiş, YSA ve NARX için ise farklı modeller oluşturularak, bu modeller arasından doğruluk oranı en yüksek olan ağa ulaşılmaya çalışılmıştır. Bu kapsamda YSA ve NARX için en başarılı sonuçlar bir gizli katmanın olduğu ve bu gizli katmanda 40 nöronun bulunduğu yapı ile elde edilmiştir. Oluşturulan YSA ve NARX modellerine ait temel şema Şekil 5'te sunulmuştur. Eğitim aşamasında, NARX ve YSA eğitimi için ayrılan verilerin %70'i eğitim, %15'i doğrulama ve %15'i test için kullanılmıştır. Sonrasında 2014 yılına ait verilerin tamamı test için kullanılmıştır.



Şekil 5. Oluşturulan YSA'nın ve NARX'in Yapısı.

Hibrit yöntem, clearness index değerine bağlı olarak bir karar verme mekanizmasına dayalı olarak oluşturulmuştur. Bu sebeple öncelikle bulutluluk indeksi değerinin modellenmesi gerekir ki, bu çalışmada bu değerler YSA ile modellenmiştir. Oluşturulan modele ait performans sonuçları Çizelge 1'de sunulmuştur. Bulutluluk indeksi zaman serisi modellendikten sonra, eğitim verisinde üç farklı yöntemin (YSA, NARX, RR) her bir bulutluluk

indeksi aralığındaki performansları incelenmiştir. Bu kapsamda, elde edilen sonuçlar Çizelge 2’de sunulmuştur. Çizelge 2’den görüleceği gibi 0 ile 0,35 aralığında en başarılı model YSA ile elde edilirken, onu NARX ve RR takip etmektedir. 0,35 ile 0,7 aralığında en başarılı model YSA ile elde edilirken onu NARX ve RR takip etmektedir. 0,7 ile 1 aralığında ise en başarılı yöntem NARX olurken, onu RR ve YSA takip eder.

**Çizelge 1.** Bulutluluk indeksin modellenmesine ait performans sonuçları

Bulutluluk İndeksi	MBE	RMSE
Eğitim	0,0066	0,0816
Test	0,0084	0,0918

Bu sonuçlara göre iki aralıkta YSA daha başarılı bir tahmin modeli sağlarken, bir aralıkta NARX en başarılı sonucu vermiştir. Bu Ridge regresyonun, oluşturulan hibrit modelde yer almayacağı anlamına gelmektedir.

**Çizelge 2.** Herbir bulutluluk indeksi aralığında yöntemlerin RMSE performas sonuçları

MODELLER	YSA	NARX	RR
0 – 0,35 aralığı	37.5178	39.6467	47.4301
0,35 – 0,7 aralığı	77.9898	78.0229	85.9685
0,7 – 1 aralığı	55.6163	51.4604	53.5455

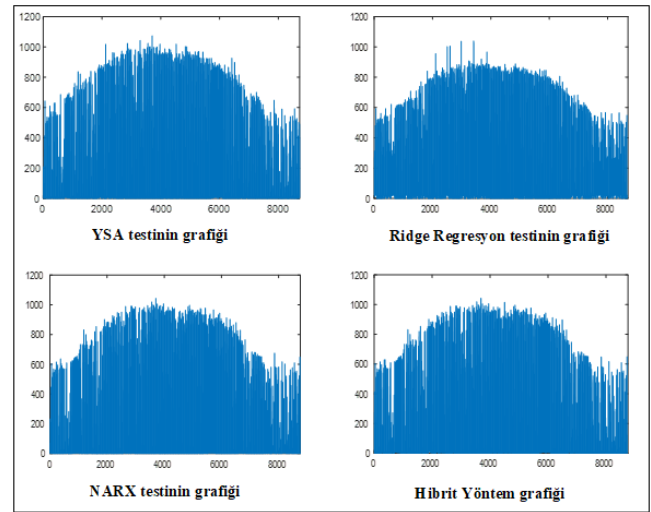
Hibrit yöneme ait tüm parametreler belirlendikten sonra test verisi kullanılarak güneş radyasyonu hem hibrit yöntem hem de seçilen 3 yöntem ile tahmin edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3’te sunulmuştur. Çizelge 3 incelendiğinde, önerilen hibrit yöntemin, herbir yöntemin bireysel olarak kullanıldığı duruma göre daha başarılı sonuçlar sağladığı görülmektedir. Önerilen hibrit yöntemi sırasıyla NARX, YSA ve RR takip etmektedir. Herbir yöneme ait tahmin sonuçlarını gösteren grafik ise Şekil 6’da sunulmaktadır.

Eğitim ve test aşamasında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, önerilen yöntemin başarısı daha iyi

anlaşılmaktadır. Eğitim verisinde genel itibari ile YSA’nın RR ve NARX’e göre daha başarılı bir performans sergilediği gözlenirken, test verisinde NARX’in YSA’dan daha başarılı sonuçlar sağladığı görülmektedir. RR’nun performansında ise ciddi bir düşüş görülmektedir. Bu farklılığın temel sebebinin eğitim ve test verisi arasındaki farklılıklar olduğu düşünülmektedir. Ancak hibrit yöntemin, bireysel yöntemlerin güçlü taraflarından faydalanması kabiliyeti sayesinde, hibrit yöntem en başarılı performansı sağlamıştır. Bu sonuçlar oluşturulan hibrit yöntem ile amaca ulaşıldığını göstermektedir.

**Çizelge 3.** Modellerin performanslarının karşılaştırılması

Kullanılan Yöntem	Değerlendirme Parametreleri	
	MSE	RMSE
RR	14356.3531	119.8180
NARX	3476.6353	58.9630
YSA	4577.9161	67.6603
Önerilen Yöntem	3355.8733	57.9299



**Şekil 6.** Kullanılan yöntemlere ait tahmin sonuçları grafiği

#### 4. Tartışma Ve Sonuç

Bu çalışmada, saatlik güneş radyasyonu tahmini için yeni bir hibrit sinir ağı modeli önerilmiştir. Önerilen hibrit yöntemde, öncelikli olarak bulutluluk indeksi tahmin edilir ve tahmin edilen bulutluluk indeksin yer aldığı aralığa göre kullanılacak yöneme karar verilir. Hibrit modelin başarısındaki kritik aşamalardan bir tanesi, bulutluluk indeksinin başarılı bir şekilde tahmin edilmesidir. Bulutluluk

indeksinin tahmininde 0,0918 RMSE değeri elde edilmiştir. Önerilen hibrit yöntemde önce bulutluluk indeksi tahmin edilir, sonra tahmin edilen bulutluluk indeksine karşılık gelen model ile güneş ışınımı tahmin edilir. Bu kapsamda YSA, NARX ve RR yöntemleri baz alınarak geliştirilen hibrit yöntemin performansı, bu üç yöntemin bireysel olarak kullanıldığı durumdaki performans ile karşılaştırılmış ve en başarılı sonuçlar önerilen hibrit yöntem ile elde edilmiştir. Önerilen hibrit yöntem ile elde edilen RMSE değeri (57,92 W/m<sup>2</sup>) ona en yakın sonucu veren NARX'e göre yaklaşık %1,76 daha başarılı performansı ifade etmektedir. Bu sonuçlar, seçilen üç yöntemin bireysel kullanımına göre daha başarılı bir hibrit yöntem geliştirildiğini göstermektedir. Burada bir hibrit yöntem oluşturma yaklaşımı sunulmaktadır. Dolayısıyla daha farklı modeller kullanmak yada kullanılan modellerin başarısını artırmak, hibrit yöntemin başarısını artıracaktır. Bu konunun ise gelecek çalışmalar için iyi bir araştırma konusu olduğu düşünülmektedir.

## 6. Kaynaklar

- Akarslan, E. and Hocaoglu, F.O., 2018. Bir Fotovoltaik Güç Sisteminin Üretimine Çok Boyutlu Tahmin Filtreleri ile Modellenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **18(2)**, 516-522.
- Akarslan, E. and Hocaoglu, F.O., 2017. A novel method based on similarity for hourly solar irradiance forecasting. *Renewable Energy*, **112**, 337-346.
- Assas, O., Bouzgou, H., Fetah, S., Salmi, M. and Boursas, A., 2014, January. Use of the artificial neural network and meteorological data for predicting daily global solar radiation in Djelfa, Algeria. In 2014 International Conference on Composite Materials & Renewable Energy Applications (ICCMREA) (1-5). IEEE.
- Al-Enezi, J.R., Abbod, M.F. and Alsharhan, S., 2010. Artificial immune systems-models, algorithms and applications. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences (IJRRAS)*, **3(2)**, 118-131.
- Azimi, R., Ghayekhloo, M. and Ghofrani, M., 2016. A hybrid method based on a new clustering technique and multilayer perceptron neural networks for hourly solar radiation forecasting. *Energy Conversion and Management*, **118**, 331-344.
- Boussaada, Z., Remaci, A., Curea, O., Camblong, H. and Bellaaj, N., 2017, June. Prediction of the daily direct solar radiation using nonlinear autoregressive exogenous (narx) network model. In SEEP 2017-10th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection.
- Bounoua, Z. and Mechaqrane, A., 2018, December. Prediction of daily global horizontal solar irradiation using artificial neural networks and commonly measured meteorological parameters. In *AIP Conference Proceedings*, **2056(1)**, 020024. AIP Publishing LLC.
- Dong, Z., Yang, D., Reindl, T. and Walsh, W.M., 2014. Satellite image analysis and a hybrid ESSS/ANN model to forecast solar irradiance in the tropics. *Energy Conversion and Management*, **79**, 66-73.
- Di Piazza, A., Di Piazza, M.C. and Vitale, G., 2016. Solar and wind forecasting by NARX neural networks. *Renewable Energy and Environmental Sustainability*, **1**, 39.
- Hepbasli, A. and Alsuhaibani, Z., 2011. A key review on present status and future directions of solar energy studies and applications in Saudi Arabia. *Renewable and sustainable energy reviews*, **15(9)**, 5021-5050.
- Hoerl, A.E. and Kennard, R.W., 1970. Ridge regression: Biased estimation for nonorthogonal problems. *Technometrics*, **12(1)**, 55-67.
- Haykin, S. and Network, N., 2004. A comprehensive foundation. *Neural networks*, **2(2004)**, 41.
- Jain, A., Mehta, R. and Mittal, S.K., 2011. Modeling impact of solar radiation on site selection for solar PV power plants in India. *International Journal of Green Energy*, **8(4)**, 486-498.
- Khorasanizadeh, H., Mohammadi, K. and Aghaei, A., 2014. The potential and characteristics of solar energy in Yazd Province, Iran. *Iranica Journal of Energy & Environment*, **5(2)**, 173-183.
- Kumar, R. and Umanand, L., 2005. Estimation of global radiation using clearness index model for sizing photovoltaic system. *Renewable Energy*, **30(15)**, 2221-2233.
- Liu, B.Y. and Jordan, R.C., 1960. The interrelationship and characteristic distribution of direct, diffuse and total solar radiation. *Solar energy*, **4(3)**, 1-19.
- Mohanty, S., Patra, P.K. and Sahoo, S.S., 2015, December. Prediction of global solar radiation using nonlinear auto regressive network with exogenous inputs (narx). In 2015 39th National Systems Conference (NSC) (1-6). IEEE.

- Nazaripouya, H., Wang, B., Wang, Y., Chu, P., Pota, H.R. and Gadh, R., 2016, May. Univariate time series prediction of solar power using a hybrid wavelet-ARMA-NARX prediction method. In 2016 IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition (T&D) (1-5). IEEE.
- Owusu, P.A. and Asumadu-Sarkodie, S., 2016. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*, **3(1)**, 1167990.
- Pisoni, E., Farina, M., Carnevale, C. and Piroddi, L., 2009. Forecasting peak air pollution levels using NARX models. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, **22(4-5)**, 593-602.
- Sansa, I. and Bellaaj, N.M., 2018. Solar Radiation Prediction Using NARX Model. *In Advanced Applications for Artificial Neural Networks. IntechOpen*.
- Tikyaa, E.V., Echi, M.I., Isikwue, B.C. and Amah, A.N., 2018. A hybrid SARIMA-NARX nonlinear dynamics model for predicting solar radiation in Makurdi. *International Journal of Mathematics and Computer Science*, **4(2)**, 35-47.
- Voyant, C., Muselli, M., Paoli, C. and Nivet, M.L., 2011. Optimization of an artificial neural network dedicated to the multivariate forecasting of daily global radiation. *Energy*, **36(1)**, 348-359.
- Yadav, A.K. and Chandel, S.S., 2014. Solar radiation prediction using Artificial Neural Network techniques: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, **33**, 772-781.
- Zameer, A., Shahid, F., Afzal, M., & Hassan, M., 2020. Intelligent forecast models for daily solar energy prediction. <https://www.researchgate.net/profile/Aneela-Zameer/publication/346555161>. Accessed: 10.01.2022
- Zhang, W.Y., Zhao, Z.B., Han, T.T. and Kong, L.B., 2011, September. Short term wind speed forecasting for wind farms using an improved autoregression method. In 2011 *International Conference of Information Technology, Computer Engineering and Management Sciences* , **1**, 195-198.

## Kağıt Tabanlı Kolorimetrik Yöntemle Askorbik Asit (Vitamin C) Tayini

Akif Göktuğ BOZKURT<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ardahan Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, 75002, Ardahan, Türkiye

e-posta: akifgoktugbozkurt@ardahan.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2954-2132>

Geliş Tarihi: 28.10.2021

Kabul Tarihi: 17.05.2022

### Öz

Askorbik asit (AA), birçok yiyecek ve içeceklerde C vitamini olarak bilinen ve antioksidan özelliği olan en önemli suda çözünür organik biyomoleküldür. Gıdaların antioksidan özelliklerinin belirlenmesine yönelik geliştirilen farklı yöntemlerin sayısı giderek artmaktadır. Kağıt tabanlı mikroakışkan analitik cihazlar ( $\mu$ PAD'ler), son yıllarda hızlı, basit ve uygun maliyetli saha analizlerinin geliştirilmesinde uygulanmaktadır. Geliştirilen bu analizler, laboratuvar donanımlı kalitatif ve kantitatif analizlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, askorbik asit tayini için kağıt tabanlı kolorimetrik bir yöntemin uygulaması yapılmıştır. Whatman filtre kağıtları üzerinde vaks kalem yardımıyla hidrofobik bariyerli geometrik şekiller oluşturulmuştur. Bu şekillerin içerisinde  $AgNO_3$  çözeltisinin antioksidan varlığında indirgenmesi prensibi kullanılarak meydana gelen renk dönüşümlerinin görüntüleri akıllı telefon kamerası yardımıyla kaydedilmiştir. Standart AA çözeltilerinin konsantrasyonlarının tespiti için ImageJ yazılımı, görüntü işleme prosesinde kullanılmıştır. 0,2 ile 1,0 mM aralığında AA konsantrasyonları için doğrusal kalibrasyon eğrileri gri ölçek ve RGB (Kırmızı-Yeşil-Mavi) değerlerinde elde edilmiştir. Kalibrasyon eğrilerinin determinasyon katsayısı ( $R^2$ ) sırasıyla; gri ölçek için 0,9389, Kırmızı, Yeşil ve Mavi kanallar için 0,9728, 0,9628 ve 0,8859 olarak hesaplanmıştır. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) standart bir yöntem olarak kağıt tabanlı yöntem ile karşılaştırmak için kullanılmıştır. Gerçek gıda örneğinde askorbik asit tayini için taze sıkılmış portakal suları kullanılmıştır. HPLC yöntemiyle kolorimetrik yöntem sonucu portakal sularında belirlenen askorbik asit değerleri istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır.

### Anahtar kelimeler

Antioksidan aktivitesi;  
Askorbik asit; Kağıt tabanlı analizler;  
Görüntü işleme

## Determination of Ascorbic Acid (Vitamin C) with Paper Based Colorimetric Method

### Abstract

Ascorbic acid (AA) is the most important water-soluble organic biomolecule with antioxidant properties, known as vitamin C in many foods and beverages. The number of different methods developed for the determination of antioxidant properties of foods is increasing. Paper-based microfluidic analytical devices ( $\mu$ PADs) have been applied in the development of fast, simple, and cost-effective field analyzes in recent years. These developed analyzes are used as an alternative to laboratory-equipped qualitative and quantitative analyzes. In this study, a paper-based colorimetric method was applied for the determination of ascorbic acid. Geometric shapes with hydrophobic barrier were created on Whatman filter papers with the help of a wax pen. Using the principle of reduction of the  $AgNO_3$  solution in the presence of antioxidants in these shapes, the images of the color transformations were recorded with the help of a smartphone camera. ImageJ software was used in the image processing to determine the concentrations of standard AA solutions. Linear calibration curves for AA concentrations in the 0,2 to 1,0 mM range were obtained in grayscale and RGB (Red-Green-Blue) values. The coefficient of determination of the calibration curves ( $R^2$ ), respectively; 0,9389 for grayscale, 0,9728, 0,9628, and 0,8859 for Red, Green, and Blue channels. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) was used as a standard method to compare with the paper-based method. Freshly squeezed orange juice was used for the determination of ascorbic acid in the real food sample. The ascorbic acid value determined in orange juices by HPLC and colorimetric methods were statistically compared.

### Keywords

Antioxidant activity;  
Ascorbic acid; Paper based assays; Image processing

### 1. Giriş

İnsan sağlığı açısından; antioksidanların belirlenen miktarlarının düzenli olarak tüketilmesi sonucunda; reaktif oksijen gruplarının yol açabileceği pek çok

nörolojik, kardiyovasküler, kanser ve diyabetik hastalıkların önlenmesinde faydalı olduğu belirtilmektedir (Maritim *et al.* 2003). Antioksidanlar enzimatik ve enzimatik olmayanlar olarak iki ana grupta toplanmıştır. Enzimatik antioksidanlara;

endojen katalaz, süperoksit dismutaz (SOD), glutasyon peroksidaz (GPX) örnek olarak gösterilebilir (Jeeva *et al.* 2015). Enzimatik olmayan antioksidanlar birçok besinsel kaynaktan elde edilebilmekte olup en yaygın olarak bulunanları polifenolik bileşiklerdir. Diğer örnekleri ise; vitaminler (A,E,C), karotenoidler, organosülfür ve minerallerdir (Ratnam *et al.* 2006).

Vitamin C olarak da bilinen askorbik asit (AA), oksidanlar ve serbest radikaller ile reaksiyona girerek onları sönmülendiren önemli bir antioksidandır. Gıdalarda doğal olarak bulunur ve esas kaynağı ağırlıklı olarak meyve ve sebzelerden oluşmaktadır (Carr and Vissers 2013). Demir ve bakır gibi metal iyonlarının varlığı, oksijen, ışık, ezme, kesme, doğrama, yıkama, pişirme veya konserve işlemleri gıdalarda AA'da önemli kayıplara neden olur. Askorbik asidin, enfeksiyon, obezite, kardiyovasküler hastalıklar, kanser, diyabet, göz, kemik, deri ve üreme hastalıkları mücadelesinde rol aldığı ve olumlu etkileri bilinmektedir (Uğur *et al.* 2020). İnsan vücudu L-askorbik asidi sentezleyememektedir ve dışarıdan alınması elzemdir (Lykkesfeldt and Tveden-Nyborg 2019). Gıdalarda AA içeriğinin belirlenmesine yönelik; spektrofotometrik, elektrokimyasal ve kromatografik analizlerin de içerisinde olduğu farklı yöntemler geliştirilmiştir (Dennison *et al.* 1981, Washko *et al.* 1989, Washko *et al.* 1992, Lykkesfeldt *et al.* 1995, Güçlü *et al.* 2005, Kapur *et al.* 2012, Pisoschi *et al.* 2014).

Laboratuvar ortamlarında yapılan analizler; kurulum maliyetleri, uzman personel ihtiyacı, analizler için gereken kimyasal sarfının fazlalığı ve depolama koşulları, pahalı analiz enstrüman ve cihazların gerekliliği gibi pek çok maliyetli bileşeni bir arada içermektedir. Gıda, tıbbi, kimyasal ve biyolojik analizler için alınan numunelerin laboratuvar ortamında analizi için buldukları yerden taşınmaları, fazla miktarda alınmaları gerekliliği gibi durumlar yapılacak analizlerin sürelerini artırmakta ve uygulanabilirliklerini zorlaştırmaktadır (Pinchuk *et al.* 2012). Son zamanlarda, taşınabilir analiz platformlarının geliştirilmesine yönelik artan seviyede bir ilgi oluşmuştur. Fonksiyonel olarak bir

araya getirilmiş sıralı laboratuvar işlemlerini tek bir taşıyıcı üzerinden laboratuvar dışında ve sahada uygulanabilir hale getiren bu platformlar aynı zamanda; düşük kimyasal kullanımı, dışarıdan enerji kaynağına ihtiyaç duymaması ve uzmanlık gerektirmeden hızlı ve hassas analiz sonuçlarının alınmasını sağlamışlardır (Whitesides 2006, Hawkins and Weigl 2010, Hu *et al.* 2014).

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) gelişmekte olan ülkeler için öngördüğü analitik teşhis ve tanı yöntemlerinin; düşük maliyetli, hassas, spesifik, kullanıcı dostu, hızlı ve tekrarlanabilir, ekipman gerektirmeyen ve son kullanıcıya sonuç verebilir (ASSURED) olması beklenmektedir (Mabey *et al.* 2004). Bu özelliklere sahip kağıt üzerine hidrofobik bariyerlere sahip hidrofilik kanallar ile oluşturulan platformlara kağıt tabanlı mikroakışkan analitik sistemler ( $\mu$ PADs) denilmektedir.  $\mu$ PADs; taşınabilirlikleri, düşük maliyetli olmaları ve kolay uygulanabilirlikleri sayesinde az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler açısından analizin saha koşullarında hızlı ve güvenilir bir şekilde yapılmasını sağlamaktadırlar (Martinez *et al.* 2010). Kağıt tabanlı mikroakış sistemler, laboratuvarlardaki karmaşık ve pahalı analiz yöntemlerine alternatif olarak kullanılabilirler. Gıda, içecek ve sulardaki patojen ve toksinlerin belirlenmesinde etkili ve hızlı sonuçlar alınabilir. Bu sayede üreticiler ve tüketiciler olası tehditlere karşı önceden önlemlerini alabildikleri gibi, olumsuz durumlarda sorumlu merciler de geç olmadan uyarılmış olurlar (Busa *et al.* 2016, Hua *et al.* 2018).

Gıdalarda ve içeceklerde bulunan askorbik asit miktarının insan sağlığı, gıda güvenliği ve kalitesi açısından yüksek hassasiyetle analiz edilmesi kritik öneme sahiptir. Bundan dolayı çabuk tüketilmesi gereken veya raf ömrü kısa olan gıda maddelerinde hızlı ve maliyeti düşük analiz yöntemlerinin geliştirilmesi ve kullanılmasına yönelik yapılan çalışmaların sayısı son zamanlarda artış göstermiştir. Bu çalışma kapsamında; düşük maliyetli, hızlı ve hassas, laboratuvar ve enstrüman kullanımı gerektirmeden saha analizlerinde kullanılacak, kağıt tabanlı analitik sistem üzerinden askorbik asit tayini için bir yöntem geliştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Sodyum Hidroksit (NaOH), Fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 2-morfolinoetanesulfonik asit monohidrat (MES), Bromkresol yeşili, gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>), L-Askorbik asit, saf etanol (ACS reagent) Sigma-Aldrich (Merck) firmasından, Whatman 1, Whatman 4, Whatman 5, Whatman 40, Whatman 41, Whatman 42, Whatman 44 numaralı filtre kağıtları Whatman® markasından temin edilmiştir. Bütün çözeltiler ultra saf su (18 MΩ.cm) ile hazırlanıp kullanılmıştır.

MES tamponu (0,05 M, pH 6,5) 2-morfolinoetanesulfonik asit mono hidrat ile hazırlanmış olup pH'sı derişik NaOH ile ayarlanmıştır. Hazırlanan tampon çözeltiler 0,45'lik mikrofiltreden geçirilerek yabancı maddelerden ve istenmeyen safsızlıklardan arındırılarak kullanılmıştır.

### 2.1 Kağıt Tabanlı Kolorimetrik Yöntem

Geliştirilecek olan kağıt tabanlı kolorimetrik yöntem için Whatman filtre kağıtları kullanılmıştır. Bu amaçla Whatman 1, Whatman 4, Whatman 5, Whatman 40, Whatman 41, Whatman 42, Whatman 44 numaralı yedi farklı filtre kağıdı kullanılarak üzerlerine hidrofobik daire ve kare şekiller çizilmiştir. Dairelerin çapları 10 mm ve 18 mm olacak şekilde, karelerin ise bir kenar uzunluğu 10 mm olacak şekilde vaks kalemiyle çizimler yapılmıştır. Kağıt üzerine oluşturulacak hidrofobik bariyerli geometrik şekillerin farklı çap ve kenar uzunluklarında ıslanabilirlik ve kapiler etkileri incelenmiştir.

Hidrofobik bariyerlerin oluşturulmasında vaks kalemi ve Sharipe® China markör kalemler kullanılmıştır. Her bir kağıt 100 °C'de 1 dakika boyunca ısıtıcı plakada bekletilmiştir. Bu sayede yüzeyde oluşturulan hidrofobik bariyerlerin kağıt kesit kalınlığında daha derin katmanlara nüfuz etmesi sağlanmıştır.

Kağıt üzerine hazırlanan çözeltiler 20 µl olarak damlatılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Görüntü işleme ve renk analizleri için ImageJ programı kullanılmıştır. Bu programlarda görüntüleri alınan kağıt yüzeylerdeki analitik hücrelerin renk

dönüşümü sonucu RGB ve Gri ölçek (Grayscale) değerleri elde edilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Her reaksiyon hücresi tanımlanırken üç paralel çalışılacak şekilde üretilmiştir. Renk analizleri için her hücrede üç tekrarlı çalışılmış ve ortalama değeri alınarak standart sapmaları hesaplanmıştır.

### 2.2 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi

Askorbik asidin belirlenmesinde referans yöntem olarak HPLC cihazı kullanılmıştır. Standart askorbik asit çözeltileri 0,2-1,0 Mm konsantrasyon aralığında hazırlanmıştır. Kromatografi koşulları olarak Ultra Aqueous C-18 250 mm X 4,6 mm X 5µm kolonu ve sıcaklığı 25 °C, 1 ml/dak. Akış hızı, 10 µl enjeksiyon hacmi, PDA dedektör 245 nm'de ölçüm yapacak şekilde ayarlanmıştır. İzokrotik sistemde hareketli faz olarak %0,1 formik asit sulu çözeltisi kullanılmıştır (de Quirós *et al.* 2009). Elde edilen kromatogramlardan "Shimadzu LC Solution" programı kullanılarak askorbik asidin kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

Gerçek örnek denemeleri için taze sıkılmış portakal suyu kullanılmıştır. Hazırlanan portakal suları oda sıcaklığında kapalı ve ışık geçirmez bir ortamda kaba filtre kağıdından geçirilerek süzölmüştür. Elde edilen süzüntüde bulunan askorbik asit miktarları; kağıt tabanlı kolorimetrik yöntem ve HPLC yöntemi kullanılarak tespit edilmiş ve sonuçları karşılaştırılmıştır.

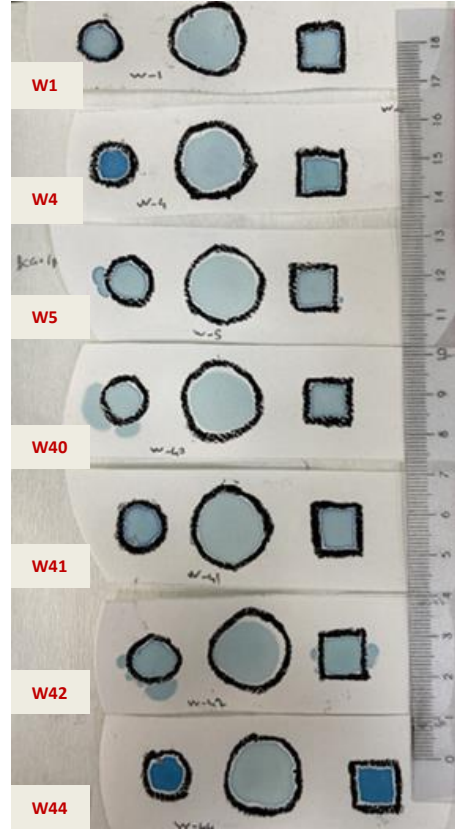
**Çizelge 1.** Whatman filtre kağıtlarının fiziksel özellikleri

Filtre Sınıfı	Şekil ve Boyutları	Teknik Özellikleri
Whatman 1	Dairesel Çap: 110 mm	Parçacık tutma: 11µm Kesit Kalınlık: 180 µm Birim Ağırlık: 87 g/m <sup>2</sup> Süzme-Ayırma Hızı: 150s/100 mL
Whatman 4	Dairesel Çap: 90 mm	Parçacık tutma: 25 µm Kesit Kalınlık: 210 µm Birim Ağırlık: 92 g/m <sup>2</sup> Süzme-Ayırma Hızı: 37s/100 mL
Whatman 5	Dairesel Çap: 110 mm	Parçacık tutma: 2,5 µm Kesit Kalınlık: 200 µm Birim Ağırlık: 100 g/m <sup>2</sup> Süzme-Ayırma Hızı: 1420s/100 mL
Whatman 40	Dairesel Çap: 110 mm	Parçacık tutma: 2,5 µm Kesit Kalınlık: 200 µm Birim Ağırlık: 100 g/m <sup>2</sup> Süzme-Ayırma Hızı: 1420s/100 mL

Whatman 41	Dairesel Çap: 90 mm	Parçacık tutma: 20-25 µm Kesit Kalınlık: 220 µm Birim Ağırlık: 85 g/m <sup>2</sup> Süzme-Ayırma Hızı: 54s/100 mL
Whatman 42	Dairesel Çap: 90 mm	Parçacık tutma: 2,5 µm Kesit Kalınlık: 200 µm Birim Ağırlık: 100 g/m <sup>2</sup> Süzme-Ayırma Hızı: 1870s/100 mL
Whatman 44	Dairesel Çap: 90 mm	Parçacık tutma: 3 µm Kesit Kalınlık: 180 µm Birim Ağırlık: 80 g/m <sup>2</sup> Süzme-Ayırma Hızı: 975s/100 mL

### 3. Bulgular ve Tartışma

Askorbik asit miktarının tayini için gerekli olan kağıt tabanlı sistem için Whatman Filtre kağıtları kullanılmıştır. Filtre kağıtlarına ait teknik özellikler Çizelge 1.'de gösterilmiştir. Tabloda gösterilen yedi farklı Whatman filtre kağıdına, vaks kalemleri kullanılarak üzerlerine hidrofobik desenler oluşturulmuştur. Farklı derecelerdeki filtre kağıtlarına daire ve kare şekiller çizilmiştir. Dairelerin çapları 10 mm ve 18 mm olacak şekilde, karelerin ise bir kenar uzunluğu 10 mm olacak şekilde yedi farklı Whatman filtre kağıdına vaks kalemiyle çizilmiştir. Her bir kağıt 100 °C'de 1 dakika boyunca ısıtıcı plakada bekletilmiştir. Bu sayede yüzeyde oluşturulan hidrofobik bariyerlerin kağıt kesit kalınlığında daha derin katmanlara nüfuz etmesi sağlanmıştır. Bu sayede analit olarak kullanılacak çözeltilerin ve örneklerin kağıdın belirlenen alanı içerisinde yayılmaları ve hidrofobik bariyerin dışına taşmaması sağlanır. Hazırlanan filtre kağıtlarına daha önceden hazırlanmış olan 1 mM bromkresol yeşili indikatörü 20 µl damlatılarak, kağıtların hidrofobik bariyer oluşturma ve sıvı yayılma-ayırma etkinliği karşılaştırılmıştır. Yedi farklı Whatman filtre kağıdına oluşturulan desenler ve bromkresol yeşili indikatörünün yayılması Şekil 1.'de gösterilmiştir.



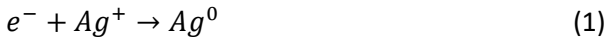
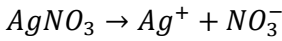
**Şekil 1.** Whatman filtre kağıtları üzerinde hidrofobik bariyerli geometrik şekillerin oluşturulması ve test edilmesi (Yukarıdan aşağı sıralı No;1,4,5,40,41,42,44)

Whatman 5, 40, 42 filtre kağıtlarında oluşturulan hidrofobik bariyerlerin 10 mm çaplı dairesel şekillerde sızıntı yaptıkları görülmektedir. Bu durum analit kaybına ve reaksiyonun istenen hücrede gerçekleşmeden dışarı sızarak renk dönüşümüne dayalı ölçümlerde hataya sebep olacaktır. Sızıntının gözlemlendiği filtre kağıtlarının fiziksel özellikleri incelendiğinde kağıt kesit kalınlığı, birim ağırlıklarının yüksek ve süzme-ayırma hızlarının ise düşük olduğu ve bu sebeple yeterli vaksın kağıdın gözeneklerini dolduramamasından dolayı bromkresol yeşili çözeltilisinin bariyerlerin dışına sızma yaptığı düşünülmektedir. Whatman 4 filtre kağıdı kesit kalınlığı yüksek olmasına rağmen sızıntı olmadan; ayırma-süzme hızının 37s/100mL ile en yüksek filtre kağıdı olmasından dolayı; eriyen vaksın gözenekleri doldurarak hidrofobik bariyer oluşturabildiği gözlenmiştir. 10 mm çapa sahip dairesel şekilde, reaksiyona girecek analitlerin seyrelmesi önleneyeceği, düşük hacimlerde çalışılabileceği ve birim alanda daha fazla miktarda etken maddenin bulunmasını sağlayacağı için seçilmiştir. Sızıntı yapmayan filtre kağıtları

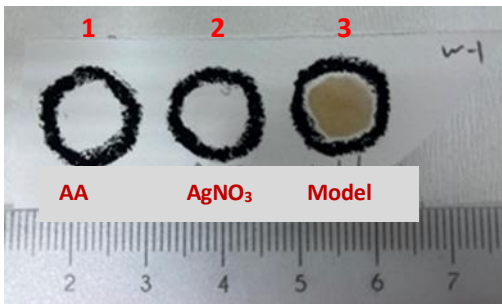


içerisinden Whatman 1 filtre kağıdı; ucuz, kolay bulunabilirliği ve uygulamalarda iyi performans gösterdiği için seçilerek bundan sonraki denemelerde kullanılmıştır.

Elektron transferine (ET) dayalı reaksiyon modeli geliştirilen kağıt tabanlı analitik yöntemde kullanılmak için seçilmiştir. Elektron transferi için  $AgNO_3$  çözeltisi hazırlanarak burada bulunan  $Ag^+$  iyonlarının antioksidan varlığında indirgenmesi sonucu yüksüz  $Ag$  atomlarının oluşması prensibinden yararlanılmıştır. Denklem (1)'de gösterilen elektron transferinde, çözelti halinde oksidatif radikal olarak davranan  $Ag^+$  iyonları askorbik asit tarafından indirgenerek bulunduğu ortamında kolloidal gümüş nanoparçacıklar oluşturmaktadır. Bu sırada renksiz olan  $AgNO_3$  çözeltisi indirgenen gümüş iyonları sayısına göre açık sarıdan koyu gri-sarı renklere dönüşmektedir.



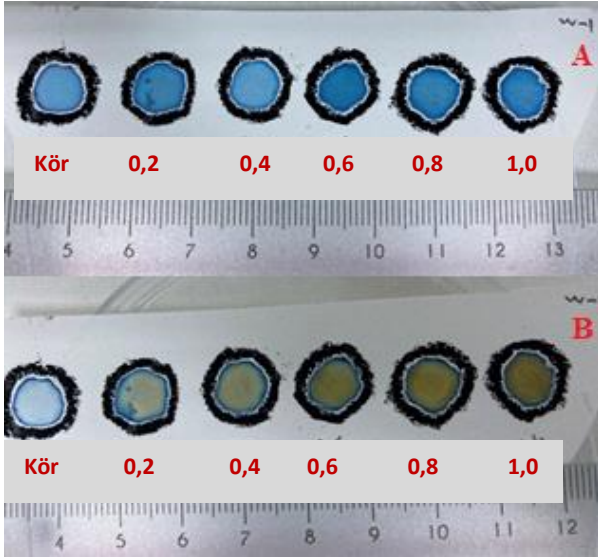
Geliştirilen yöntemde renk dönüşümünün antioksidan olarak askorbik asit ve radikal olarak  $Ag^+$  iyonlarından gerçekleştiğini test etmek için bir deney düzeneği oluşturulmuştur. Şekil 2.'de hidrofobik bariyerli 10 mm çapındaki dairesel test hücrelerinden ilk hücreye sadece 1 mM askorbik asit çözeltisi, ikinci hücreye 10 mM  $AgNO_3$  20 µl olacak şekilde damlatılmıştır. Başlangıçta her iki çözelti de berrak ve renksizdir. Üçüncü test hücrelerinde ise  $AgNO_3$  üzerine askorbik asit çözeltisi damlatılmış ve renk dönüşümü 1 dakika içerisinde gerçekleşmiştir.



**Şekil 2.** Renk dönüşümünün radikal+antioksidan varlığında gerçekleşmesi, 1) askorbik asit 2) gümüş nitrat 3) askorbik asit+gümüş nitrat

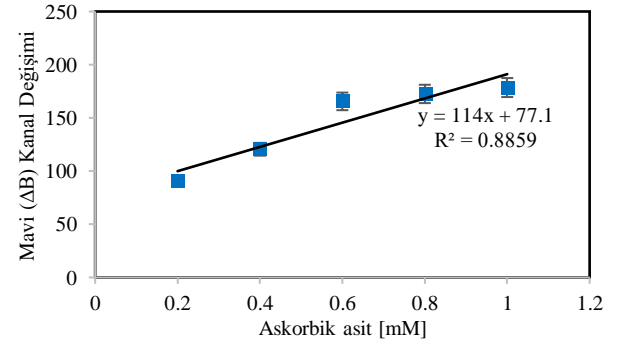
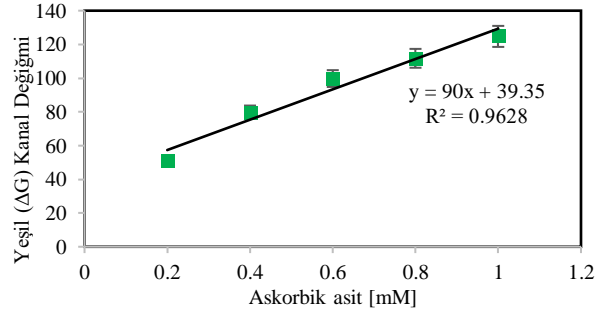
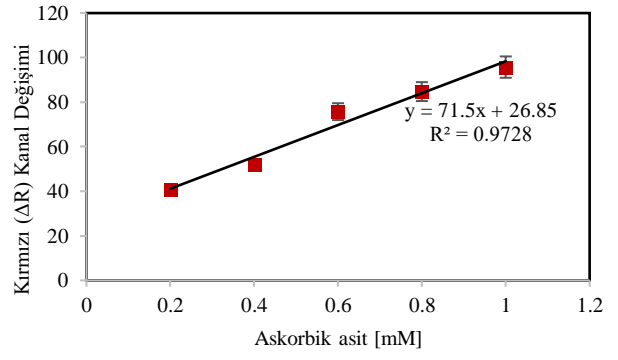
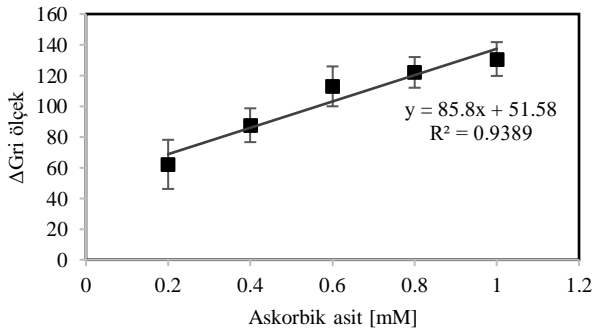
$AgNO_3$  çözeltisi saydam ve berraktır, sabit konsantrasyon olarak 10 mM belirlenmiştir. Çalışılan konsantrasyon aralığında elektron transferini gerçekleştirdiğinde askorbik asitten daha fazla sayıda  $Ag^+$  iyonunun bulunması sınırlayıcı etkinin ortadan kalkması için gerekmektedir.  $AgNO_3$  çözeltisinden, Whatman 1 filtre kağıdında hazırlanan 10 mm çapındaki 6 dairesel hücreye 20 µl damlatılmıştır. Kuruması beklendikten sonra ise 1 mM bromkresol yeşili aynı hacimde hücreler içerisine damlatılarak kuruması beklenmiştir. Bromkresol yeşili indikatörü bu yöntemde 50 mM MES tamponunda pH 6,5 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bromkresol yeşilinin bu yöntemde kullanılması hem renk dönüşümünün başlangıcı ile olan farkını görsel ve sayısal olarak daha iyi hesaplanmasına katkı sağlamak hem de tamponlama yaparak pH dönüşümlerinde seçici olarak görev almasını sağlamaktır. Radikal üzerinden indirgeme gerçekleşmediğinde ve ortamda pH dönüşümü olduğunda hatalı pozitif değerlerin görsel olarak kolayca tespit edilmesi sağlanmıştır.

Askorbik asidin 0,2-1,0 mM arası derişimleri hazırlanarak 20 µl kör hariç her bir hücreye damlatılmıştır. Kör olarak belirlenen hücreye saf su damlatılmıştır. Şekil 3.'de Whatman 1 filtre kağıdının askorbik asit damlatılmadan öncesindeki ve sonrasındaki görüntüsü verilmiştir. Antioksidan olarak kullanılan askorbik asidin  $Ag^+$  radikalini indirgemesi sonucu gümüş nanoparçacıkların oluşmasıyla karakteristik sarı-gri renk dönüşümü gerçekleşmiştir. Şekil 3A'da Bromokresol yeşili damlatılarak hazırlanmış test hücrelerindeki RGB ve Gri ölçek değerleri başlangıç değeri olarak ölçülmüştür. Kör olarak ayrılan test hücrelerine Şekil 3B'de sadece saf su damlatılmıştır. Diğer test hücrelerine ise belirtilen konsantrasyonlarda model askorbik asit çözeltisi damlatılarak son oluşan renk değerleri ölçülerek kaydedilmiş ve ilk değerlerinden çıkarılmıştır. Bu sayede her test hücreisindeki reaksiyona bağlı elde edilen renk dönüşümü değerleri dış faktörlerden oluşacak (zemin rengi, dış ortam ışık şiddeti, kamera uzaklığı vb.) hata paylarını minimize etmektedir.



Şekil 3. A) Askorbik asit damlatılmadan önce B) Askorbik asit damlatıldıktan sonra, renk değişimleri

Hidrofobik bariyerli hücrelerde 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilen renk dönüşümleri 12 MP, f/1.8 diyafram özellikli sabit akıllı telefon kamerasıyla görüntülenmiştir. Görüntüler gün ışığında ilave bir ışık kaynağı kullanılmadan alınmıştır. Ölçümlerde ilave bir parça, aygıt ve eklenti kullanılmamasına özen gösterilmiştir. Kalibrasyon eğrisi hesaplamalarında kullanılacak görüntülerin günün aynı saatlerinde telefon kamerasının aynı açı ve uzaklıkta alınmasına özen gösterilmiştir. Bunu sağlamak için kağıt şeritlerin yanına ölçek olarak bir cetvel yerleştirilmiştir. Açık kaynak kodlu bir yazılım olan ImageJ programı kullanılarak elde edilen görüntülerin Gri ölçek (Grayscale) ve RGB (Kırmızı-Yeşil-Mavi) değerleri sayısal olarak işlenmiştir. Şekil 4'de askorbik asidin farklı konsantrasyonlarına karşılık gelen sayısal değerlere ait kalibrasyon eğrileri gösterilmiştir;

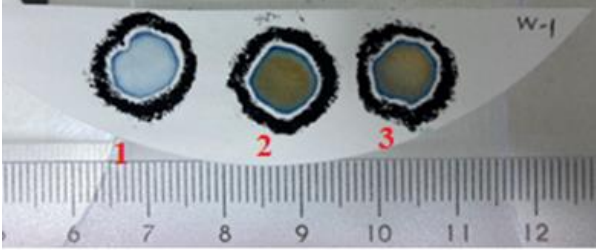


Şekil 4. Askorbik asit derişimlerine karşılık A) Gri ölçek B) Kırmızı (ΔR), C) Yeşil (ΔG), D) Mavi (ΔB) renk değerlerine ait kalibrasyon eğrileri

Gri ölçek, Kırmızı, Yeşil ve Mavi renk kodlarına karşılık gelen değerlere ait grafiklerin R<sup>2</sup> değerleri sırasıyla; 0,9389, 0,9728, 0,9628 ve 0,8859 olarak bulunmuştur. Renk kodları üzerinden elde edilen sonuçlara göre en iyi R<sup>2</sup> değeri Kırmızı renk kodundan elde edilmiştir.

Gerçek örnek denemeleri için taze sıkılmış portakal suyu hava ve ışık geçirmez kapalı kaptaki muhafaza edilerek kullanılmıştır. Karanlık ortamda portakal suyunun pulbu filtre kağıdından geçirelerek serum kısmından ayrılmıştır. Filtre kağıdının altında toplanan süzüntüden alınarak 1:10 oranında ultra saf suyla seyreltilerek denemelerde kullanılmıştır. Hidrofobik reaksiyon hücrelerinde renk dönüşümü sonrası örnek içerisinde askorbik asit miktarının analizi; elde edilen R\*G\*B\* ve Gri ölçeklendirme

kalibrasyon eğrileri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.'de gerçek örnek olarak hazırlanan portakal suyunda askorbik asit tayini için kullanılan filtre kağıdı gösterilmiştir. İlk hücre kör deneme, ikinci hücre konsantrasyonu bilinen (1 mM) standart askorbik asit çözeltisi, son hücre ise gerçek örnekteki askorbik asit tayini için kullanılmıştır.



**Şekil 5.** Portakal suyunda yapılan antioksidan aktivitesi tayini; 1) Kör, 2) 1 mM askorbik asit 3) 1:10 seyreltilmiş portakal suyu

ImageJ programı kullanılarak yapılan renk analizleri sonucunda 1:10 seyreltilmiş portakal suyunda bulunan askorbik asit miktarları hesaplanmıştır. Renk kodları için elde edilen kalibrasyon eğrileri ve fonksiyonları kullanılarak Kırmızı için ( $\Delta R$ ) 0,394 mM, Yeşil için ( $\Delta G$ ) 0,403 mM, Mavi için ( $\Delta B$ ) 0,541 mM ve Gri ölçeklendirme kullanılarak yapılan hesaplamada 0,442 mM askorbik asit konsantrasyonu hesaplanmıştır.

Referans bir ölçüm yöntemi olarak Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC); model askorbik asit çözeltilerinin derişimlerinin belirlenmesinde ve gerçek örnek olarak kullanılan

portakal suyundaki askorbik asit derişiminin belirlenmesinde kullanılmıştır. Portakal suyunun kağıt tabanlı geliştirilen analitik yöntemde örnek hazırlama işlemleri HPLC numunesi hazırlamak içinde kullanılmış ve yapılan ölçüm sonrası 1:10 oranında seyreltilmiş portakal suyunun askorbik asit derişimi 0,372 mM olarak bulunmuştur. Portakal suyunun örnek olarak hazırlanması sırasında kaybedilen askorbik asit miktarının belirlenmesi için bilinen konsantrasyondaki (1 mM) askorbik asit filtre işlemi öncesi portakal suyuna eklenmiş ve bu şekilde HPLC ölçümleri için numuneler hazırlanmıştır. Yapılan analiz sonucunda askorbik asit eklenmiş portakal suyu örneğinde askorbik asidin derişimi 0,42 mM olarak bulunmuştur. Elde edilen bu verilere göre, portakal suyundaki askorbik asidin belirlenmesine yönelik yaptığımız örnek hazırlama prosedürümüzün geri kazanım (recovery) oranının % 50 olduğu görülmektedir. Çizelge 2.'de gün içi ve günler arası portakal suyuna eklenen askorbik asidin geri kazanım değerleri ve rölatif standart hataları (RSD) hesaplanmıştır. Portakal suyuna 1 mM eklenen askorbik asit filtre kağıdından süzöldükten sonra 1:10 oranında seyreltilmiştir. Geri kazanım çalışmalarında test hücrelerine damlatılan portakal sularında eklenmiş olan askorbik asidin son derişimi 0,1 mM'dır.

Kağıt tabanlı renk dönüşümüne dayalı yöntemden elde edilen sonuçların, referans olarak belirlenen HPLC sonuçlarıyla karşılaştırılmasına Çizelge 3.'de yer verilmiştir.

**Çizelge 2.** Görüntü işleme sonucunda askorbik asit için elde edilen geri kazanım değerleri

Eklenen AA 0,1 [Mm]	Gün İçi	Hesaplanan Ort. AA [mM]	%RSD	Eklenen AA 0,1 [Mm]	Günler Arası	Hesaplanan Ort. AA [mM]	%RSD
R	1	0,048	6,88	R	1	0,048	4,73
	1	0,049			2	0,052	
	1	0,054			3	0,048	
G	1	0,052	2,59	G	1	0,056	3,07
	1	0,051			2	0,053	
	1	0,053			3	0,053	
B	1	0,043	3,89	B	1	0,040	10,10
	1	0,041			2	0,042	
	1	0,040			3	0,049	

<b>Gri Ölçek</b>	1	0,059	6,13	<b>Gri Ölçek</b>	1	0,053	6,59
	1	0,053			2	0,060	
	1	0,054			3	0,053	

%RSD= (Standart hata/ Ortalama konsantrasyon)\*100; Gün içi ve Günler arası ölçümlerde RGB ve Gri ölçek analizlerinde

**Çizelge 3.** Görüntü işleme ve HPLC yöntemleri sonucunda askorbik asit için elde edilen analitik ve istatistik değerleri

	<b>Gri Ölçek</b>	<b>(ΔR) Kırmızı</b>	<b>(ΔG) Yeşil</b>	<b>(ΔB) Mavi</b>	<b>HPLC</b>
Determinasyon Katsayısı (R <sup>2</sup> )	0,939	0,973	0,963	0,886	0,996
Tespit Limiti (LOD) [mM]	0,115	0,092	0,092	0,130	0,015
Tayin Limiti (LOQ) [mM]	0,349	0,280	0,278	0,395	0,046
Portakal Suyunda AA [mM] ±(Standart hata) N=4	0,442±0,043	0,394±0,033	0,403±0,019	0,541±0,011	0,372±0,007
t Testi α=0.05 (%95 Güven aralığında)	T <sub>tablo</sub> = 1,943	T <sub>tablo</sub> = 1,943	T <sub>tablo</sub> = 1,943	T <sub>tablo</sub> = 1,943	Referans metot olarak karşılaştırılmıştır
Serbestlik derecesi (df)= 6	T <sub>hesaplanan</sub> =3,035	T <sub>hesaplanan</sub> =3,112	T <sub>hesaplanan</sub> =6,115	T <sub>hesaplanan</sub> =4,463	
F testi α=0.05 (%95 Güven aralığında)	F <sub>Tablo</sub> = 9,277	F <sub>Tablo</sub> = 9,277	F <sub>Tablo</sub> = 9,277	F <sub>Tablo</sub> = 9,277	Referans metot olarak karşılaştırılmıştır
Serbestlik derecesi (df)= 3	F <sub>Hesap</sub> =20,167	F <sub>Hesap</sub> =20,997	F <sub>Hesap</sub> =6,821*	F <sub>Hesap</sub> =2,429*	

Kağıt tabanlı renk dönüşümüne dayalı yöntemden elde edilen sonuçları, referans olarak kullanılan HPLC sonuçlarıyla karşılaştırıldığında; Tespit limit değerleri (LOD) Kırmızı için (ΔR) 0,092 mM, Yeşil için (ΔG) 0,092 mM, Mavi için (ΔB) 0,130 mM ve Gri ölçeklendirme için 0,115 mM olarak bulunmuştur. Tayin limit değerleri (LOQ) Kırmızı için (ΔR) 0,280 mM, Yeşil için (ΔG) 0,278 mM, Mavi için (ΔB) 0,395 mM ve Gri ölçeklendirme için 0,349 mM olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen analiz modelinin referans olarak alınan HPLC analiz sonuçlarıyla kıyaslanması için F ve t

testleri yapılmıştır. Çizelge 3'de F testi için n=4 örnekleme her bir renk değerinin (ΔR, ΔG, ΔB ve Gri ölçek) F değeri hesaplanmıştır. Tablo değeri F için 9,277 olarak bulunmuştur. Yapılan hesaplamalara göre ΔG ve ΔB için bulunan F değeri tablo değerinden küçük olduğu için HPLC metodu ile standart hataların karşılaştırılmasında istatistiksel bir farklılık gözlenmemiştir. T testi HPLC metodu sonucu elde edilen portakal suyundaki askorbik asit konsantrasyonları ve geliştirilen kağıt tabanlı sistemde renk dönüşümü sonucu elde edilen ΔR, ΔG, ΔB ve Gri ölçek değerlerine ait portakal suyundaki askorbik asit konsantrasyonlarının ortalamalarında

istatistiksel olarak bir farkın olup olmadığını karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Yapılan istatistik analizi sonucu edilen  $\Delta R$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta B$  ve Gri ölçek değerleri  $T_{\text{hesaplanan}} > T_{\text{tablo}}$  olarak elde edildiğinden HPLC metoduyla karşılaştırıldıklarında portakal suyunda bulunan askorbik asidin konsantrasyonlarının tespitinde istatistiksel olarak anlamlı fark gözlenmiştir.

#### 4. Sonuç

Kağıt tabanlı analiz sistemimizi hızlı, kolay uygulanabilir ve düşük maliyetli hale getirebilmek için, laboratuvar ortamında kullanılması gereken veya sahada ölçüm için pahalı taşınabilir aletlere ihtiyaç duymadan yapılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Sistemimizin bileşenleri; uygun bir filtre kağıdı, ölçümlerin yapılmasını sağlayacak hidrofobik bariyerli bir geometrik şekil-desen, önceden hazırlanıp kağıt üzerine damlatılmış reaktif çözeltilerdir. Bu yöntemin bir maliyet hesabı çıkarıldığında; kullanılan Whatman 1 filtre kağıdının 100 adeti 114 TL, vaks kalemleri 10-20 TL arasındadır. Test için kullanılacak tek bir hücrenin yapım maliyeti 10 kuruştan daha azdır. Ölçümü yapılmak istenen antioksidanın bulunduğu maddeden 1 damla sıvının reaksiyonun gerçekleşeceği hücreye damlatılmasıyla 1 dakikalık bir süre içerisinde test tamamlanmış olmaktadır. Bu testin yapılmasında her hangi bir uzmanlık veya tecrübeye ihtiyaç olmaması geliştirilen yöntemin geniş bir sahada uygulanabilmesine olanak sağlamaktadır. Gıdalarda askorbik asidin belirlenmesi amacıyla geliştirilen kağıt tabanlı analitik yöntemimizde, elde edilen renk dönüşümlerinin işlenmesi için bir kamera ve yazılım gerekmektedir.

Günümüzde akıllı telefonların yaygınlaşmasıyla kullanıcılarına yönelik sağlık, spor, beslenme, gıda alanlarında bir çok uygulama geliştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında geliştirdiğimiz yöntemin sahada sadece akıllı bir telefon uygulaması yardımıyla analizi yapılan maddenin içeriğinde bulunan hedef analitin tespitine yönelik modifiye etme imkanı vardır.

#### Teşekkür

Bu çalışma Ardahan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından BAP 2018-027 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Busa, L. S. A., S. Mohammadi, M. Maeki, A. Ishida, H. Tani and M. Tokeshi 2016. Advances in Microfluidic Paper-Based Analytical Devices for Food and Water Analysis. *Micromachines* **7**(5), 86.
- Carr, A. C. and M. C. M. Vissers 2013. Synthetic or Food-Derived Vitamin C-Are They Equally Bioavailable? *Nutrients* **5**(11), 4284-4304.
- de Quirós, A. Rodríguez-Bernaldo, M Fernández-Arias, and J López-Hernández 2009. A screening method for the determination of ascorbic acid in fruit juices and soft drinks. *Food chemistry* **116**(2), 509-512.
- Dennison, D. B., T. G. Brawley and G. L. Hunter 1981. Rapid high-performance liquid chromatographic determination of ascorbic acid and combined ascorbic acid-dehydroascorbic acid in beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **29**(5), 927-929.
- Güçlü, K., K. Sözen, E. Tütem, M. Özyürek and R. Apak 2005. Spectrophotometric determination of ascorbic acid using copper (II)-neocuproine reagent in beverages and pharmaceuticals. *Talanta* **65**(5), 1226-1232.
- Hawkins, K. R. and B. H. Weigl 2010. Microfluidic diagnostics for low-resource settings. *Microfluidics, bioMEMs, and medical microsystems VIII*, International Society for Optics and Photonics.
- Hu, J., S. Q. Wang, L. Wang, F. Li, B. Pingguan-Murphy, T. J. Lu and F. Xu 2014. Advances in paper-based point-of-care diagnostics. *Biosensors & Bioelectronics* **54**, 585-597.
- Hua, M. Z., S. M. Li, S. Wang and X. N. Lu 2018. Detecting Chemical Hazards in Foods Using Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (PADs): The Real-World Application. *Micromachines* **9**(1).
- Jeeva, J. S., J. Sunitha, R. Ananthalakshmi, S. Rajkumari, M. Ramesh and R. Krishnan 2015. Enzymatic antioxidants and its role in oral diseases. *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences* **7**(Suppl 2), S331-S333.
- Kapur, A., A. Hasković, A. Čopra-Janićijević, L. Klepo, A. Topčagić, I. Tahirović and E. Sofić 2012. Spectrophotometric analysis of total ascorbic acid content in various fruits and vegetables. *Bulletin of*

*the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina* **38**(4), 39-42.

Lykkesfeldt, J., S. Loft and H. E. Poulsen 1995. Determination of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in plasma by high-performance liquid chromatography with coulometric detection-are they reliable biomarkers of oxidative stress? *Analytical biochemistry* **229**(2), 329-335.

Lykkesfeldt, J. and P. Tveden-Nyborg 2019. The Pharmacokinetics of Vitamin C. *Nutrients* **11**(10).

Mabey, D., R. W. Peeling, A. Ustianowski and M. D. Perkins 2004. Diagnostics for the developing world. *Nature Reviews Microbiology* **2**(3), 231-240.

Maritim, A. C., R. A. Sanders and J. B. Watkins, 3rd 2003. Diabetes, oxidative stress, and antioxidants: a review. *J Biochem Mol Toxicol* **17**(1), 24-38.

Martinez, A. W., S. T. Phillips, G. M. Whitesides and E. Carrilho 2010. Diagnostics for the Developing World: Microfluidic Paper-Based Analytical Devices. *Analytical Chemistry* **82**(1), 3-10.

Pinchuk, I., H. Shoval, Y. Dotan and D. Lichtenberg 2012. Evaluation of antioxidants: scope, limitations and relevance of assays. *Chem Phys Lipids* **165**(6), 638-647.

Pisoschi, A. M., A. Pop, A. I. Serban and C. Fafaneata 2014. Electrochemical methods for ascorbic acid determination. *Electrochimica Acta* **121**, 443-460.

Ratnam, D. V., D. D. Ankola, V. Bhardwaj, D. K. Sahana and M. N. Kumar 2006. Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: A pharmaceutical perspective. *J Control Release* **113**(3), 189-207.

Uğur, H., S. Eker, J. Çatak and M. Yaman 2020. Vitamin C ve Hastalıklar Üzerine Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* **19**(19), 746-756.

Washko, P. W., W. O. Hartzell and M. Levine 1989. Ascorbic acid analysis using high-performance liquid chromatography with coulometric electrochemical detection. *Analytical biochemistry* **181**(2), 276-282.

Washko, P. W., R. W. Welch, K. R. Dhariwal, Y. Wang and M. Levine 1992. Ascorbic acid and dehydroascorbic acid analyses in biological samples. *Analytical biochemistry* **204**(1), 1-14.

Whitesides, G. M. 2006. The origins and the future of microfluidics. *Nature* **442**(7101), 368-373.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035501 (607-614)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035501 (607-614)

DOI: 10.35414/akufemubid.1066444

Araştırma Makalesi / Research Article

## HGM Küre Uygulamasının Dijital Harita Arşivlemede Kullanılabilirliği: Pervititch Haritaları Örneği

Abdulgafur ÇAPADIŞ<sup>1</sup>, Ömer Gökberk NARİN<sup>2</sup>, Mustafa YILMAZ<sup>3</sup>, Mevlüt GÜLLÜ<sup>4</sup><sup>1,2,3,4</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

Sorumlu yazar e-posta: [acapadis@aku.edu.tr](mailto:acapadis@aku.edu.tr)  
[gokberknarin@aku.edu.tr](mailto:gokberknarin@aku.edu.tr)  
[mustafayilmaz@aku.edu.tr](mailto:mustafayilmaz@aku.edu.tr)  
[mgullu@aku.edu.tr](mailto:mgullu@aku.edu.tr)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9352-9285>  
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9286-7749>  
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4192-3226>  
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3227-7528>

Geliş Tarihi: 01.02.2022

Kabul Tarihi: 16.05.2022

### Öz

Tarihi haritalar; geçmişin izlerini günümüze yansıtan eşsiz eserlerdir. Bu haritalar hem üretildikleri dönemin coğrafi özelliklerini barındırırlar hem de sanatsal bir yöne sahiptirler. Bu sanat, geçmişin ayrıntılarını günümüz dünyasına taşıma sanatıdır. Tarihi haritaların önemini fark edilmesi ile birlikte bu haritalar üzerinde yapılan çalışmalar zaman içerisinde çoğalmış, teknolojinin gelişmesi ile birlikte tarihi haritaların analizleri ve değerlendirilmeleri daha kolay hale gelmiştir. Bu çalışmada; Harita Genel Müdürlüğü (HGM) tarafından üretilen ve ücretsiz bir uygulama olan HGM Kürenin dijital arşivlemede kullanılabilirliği araştırılmıştır. HGM Küre uygulamasında Türkiye sınırları içerisinde hava fotoğraflarından üretilen 1/250.000 ölçekli ortogörüntüler ve topoğrafik haritalar ile altlık oluşturulmaktadır. HGM Küre haritasında en yüksek arazi çözünürlüğü ~45 cm'dir. Çalışmada HGM Küre uygulamasında değerlendirilmek üzere Pervititch haritaları sayısallaştırıldıktan sonra koordinatlandırılmıştır. Haritaların doğrulukları, HGM Küre uygulamasına yüklenmeden önce Karesel Ortalama Hata (KOH) ölçütü ile incelenmiştir. Sonucunda elde edilen KOH değerleri 20 cm ile 1.5 m arasında değişmektedir. Çalışmanın sonucunda HGM Küre uygulamasında yer alan araçların analiz yapmaya imkân verdikleri görülmüştür. Ancak Google Earth veya diğer benzer uygulamalardaki gibi arşivlerde bulunan haritaların başka bir CBS yazılımına ihtiyaç duymadan, HGM Küre platformu üzerinde sunulmaması bir eksiklik olarak göze çarpmaktadır. HGM Küre uygulamasının arşivlerde bulunan haritaların koordinatlandırılarak platform üzerinde sunulmasına olanak sağlaması ülkemizdeki tarihi haritaların dijital arşivlemesinin sağlanması açısından iyi bir gelişme olacaktır.

### Anahtar kelimeler

Tarihi Harita;  
HGM Küre;  
Pervititch;  
Koordinatlandırma

## The Utility of GDM Globe Application in Digital Map Archiving: Case of Pervititch Maps

### Abstract

The historical maps are unique works that reflect the traces of the past to the present. These maps both contain the geographical features of the period in which they were produced and have an artistic aspect. It is the art of bringing the details of the past into the present world. With the realization of the importance of historical maps, the studies on these maps have increased over time, and with the development of technology, the analysis and evaluation of historical maps have become easier. In our study, the usability of the GDM Globe, which is a free globe application produced by the General Directorate of Mapping (GDM), in digital archiving has been investigated. In the GDM Globe application, a base is created with 1/250.000 scale orthophotos produced from aerial photographs within the borders of Turkey. The highest terrain resolution on the GDM Globe map is ~45 cm. Pervititch maps were digitized to be evaluated in the GDM Globe application. The accuracy of the maps was examined with the root mean square error criterion before being used in the GDM Globe application. As a result of the study, it has been seen that the tools in the GDM Globe application allow analysis. However, it is a shortcoming that the maps in the archives cannot be presented on the platform by digitizing, as in Google Earth Pro or other similar applications. In the GDM Globe application, enabling the maps in the archives to be coordinated and presented on the platform will be a good development in terms of digital archiving of historical maps in our country.

### Keywords

Historical Maps;  
GDM Globe;  
Pervititch;  
Georeferencing

## 1. Giriş

Tarih boyunca insanlığın gelişiminde haritalar oldukça önemli bir yere sahip olmuştur (Selvi ve Keskin 2017). Neredeyse insanlık tarihi ile yaşıt olan haritalar, sosyal yaşamın bir parçasıyken, gelişme ihtiyacı ile birlikte teknik ve ticari bir gerekliliğe dönüşmüştür. Geçmişten günümüze farklı temalarla ve dönemin ihtiyaçlarını karşılayacak şekilde üretildikleri görülmektedir. Denizcilik, topoğrafya, seyrüsefer, astronomi gibi özellikle konuma bağlı bilgiye ihtiyaç duyulan birçok alanda üretildiği görülen haritaların, ilkel çağlardaki ilk örneklerinden günümüzdeki modern örneklerinin yapımına kadar geçen sürede teknoloji oldukça hızlı bir şekilde ilerlemiştir. Kayalara, mağara duvarlarına, kil tabletlere, hayvan derilerine ilkel aletler kullanılarak yapılan çizimlerden, uydu görüntüleri, fotogrametrik ürünler, modern ölçüm aletleri kullanılarak dijital ortamda yapılan çizimlere kısa sürede geçiş yapılmıştır (Çapadış 2019).

Tarihsel edinimlerin tespiti ve analizi için emsalsiz birer çalışma olan haritalar, geçmişin yansıması sayılabilecek birer kaynak niteliğindedir (Candemir 2008). Ancak bu süreçte üretilen ve insanlığın geçmişine ışık tutan birçok harita tozlu arşivlerde bekletilmekte, bazısı da sayısal ortamda sadece görsel olarak kullanıcıya sunulmaktadır (İnt Kyn. 1). Olası yangın, deprem gibi doğal afetlerde haritaların tamamen yok olmasının ve haritanın çizildiği malzemenin (kâğıt, deri vs.) zaman içerisinde deforme olması gibi durumların önüne geçilmesi için tarihi haritaların sayısal ortamda arşivlenmesi oldukça önemlidir. Ancak ilgili haritalardan iyi şekilde yararlanmak bu haritaları sadece sayısal ortama aktarmakla gerçekleşemez. Haritaların üzerinde yer alan bilgilerin sayısal ortama aktarılmasının yanı sıra bu bilgilerin koordinatlandırılması da önemlidir. Bu işlem, geçmişten günümüze konumsal analizi yapılacak bölgelerin değerlendirilmesi ve analiz edilmesi için gerekli bir durumdur.

Bu kapsamda çevrimiçi haritaları yayınlayan birçok web sitesi bulunmaktadır. Kullanıcının, coğrafi arama seçeneğiyle birçok çevrimiçi ve tarihi harita koleksiyonuna erişmesine olanak tanıyan 'oldmapsonline.org' (İnt Kyn. 2); jeo-uzamsal

görselleştirme için ücretsiz, çevrimiçi bir platform olan ve araştırmacıları tarafından tarihi haritaların yüksek çözünürlüklü görüntülerini içeren dijital atlaslar oluşturulmasını sağlayan 'mapscholar.org' (İnt Kyn. 3) gibi siteler bunlara örnek olarak verilebilirler. Old Maps Online sitesi, dünyanın çeşitli yerlerindeki çeşitli kütüphane ve kurumların koleksiyonlarını birleştirerek kullanıcının dijital tarihi haritaları aramasını sağlar. Old Maps Online bu haritalara sahip değildir, ancak kullanıcının orijinal materyali dijital olarak görüntülemesine izin verir (Breckon 2014). MapScholar ise tarihi harita koleksiyonları için dinamik bir görselleştirme aracıdır. Tamamen kamu kullanımı için geliştirilmiştir. Bireysel olarak, haritacılıkta veya ilgili beşeri bilimler alanlarında akademisyenlere çeşitli kaynaklardan yüksek çözünürlüklü görüntüleri toplama, bunları zengin coğrafi bağlamlarda analiz etme ve değerlendirme konularında çeşitli araçlar sağlayan ücretsiz, açık kaynaklı bir portaldır (Edelson and Ferster 2013). Aynı zamanda Google Earth Pro üzerinden de Rumsey Tarihi Haritalarına çevrimiçi olarak ulaşılmaktadır. Google Earth Pro Rumsey Tarihi Haritalar katmanındaki yüzlerce tarihi harita, David Rumsey tarafından 150.000'den fazla tarihi harita koleksiyonundan seçilmiştir. Tüm haritalar geçmiş hakkında zengin bilgiler içerir ve sadece tarihi haritaların anlatabileceği görsel tarih hikâyeleriyle birlikte zaman dilimlerini, ölçek bilgisini ve kartografik sanatın bir örneğini kullanıcıya sunar. Koleksiyondaki her haritanın coğrafi referanslandırma, yani koordinatlandırma, işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece tarihi haritaların modern dünya üzerinde doğru yerlerinde görünmesini sağlayan benzersiz sayısal harita görüntüleri ve arşivi oluşturulmuştur (İnt Kyn. 4, İnt Kyn. 5).

Literatürde tarihi haritalar kullanılarak yapılan bazı çalışmalar incelendiğinde; Bromberg ve Bertness (2005) yaptıkları çalışmada, New England doğal okyanus havzasına ait tuz bataklığı örtüsünü yaklaşık olarak tahmin etmek için Rhode Island, Massachusetts, New Hampshire ve Maine'in bazı bölümlerini kapsayan 1700'lerin sonları ve 1800'lerin başlarına ait tarihi haritaları kullanmışlardır. Çalışmada, tarihi haritaların doğrulanmasının zor olduğunu ancak son derece



değerli ve yeterince kullanılmayan bir veri havuzunu temsil ettiklerini, arazi kullanım uygulamalarını izlemek için tarihi haritaların kullanılmasının birçok ekolojik çalışmanın üstesinden kolaylıkla gelmenin etkili bir yolu olduğunu belirtmişlerdir. Tarihi haritaların bulunduğu her yerde o bölgenin tarihi koşullarının analizi, arazinin yönetimi ve gerekirse korunması gibi süreçlerin doğal yaşamın yönetimi ve yenilenmesi açısından uygun hedeflerin belirlenmesine yardımcı olabileceğini de çalışmalarında belirtmişlerdir.

Yılmaz vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, Piri Reis'in Akdeniz haritaları kullanılarak Akdeniz'e dökülen nehirler incelenmiştir. Kitab-ı Bahriye'de haritalarda gösterilen ve metinde adı geçen toplam 430 Akdeniz nehri tespit edilmiştir. Bu nehirlerin tanımlanması, Akdeniz'deki nehirlerin jeo-tarihsel incelemesini desteklemektedir. Akdeniz nehirlerinin bu jeo-tarihsel incelemesi, Kitab-ı Bahriye'de yer alan nehirler hakkındaki coğrafi bilgiyi koordinatlandırmayı amaçlamaktadır. Tarihi haritalar kullanarak gerçekleştirilen bu çalışmada tarihi kartografik mirasın, tarihin belgelenmesi için geçmişe ışık tuttuğu görülmektedir.

Yeltekin (2019) tarafından yapılan çalışmada Şişli ve etrafındaki bölgelere ait 15 tarihi Pervititch haritası geometrik dönüşümleri gerçekleştirilerek incelenmiştir. Yapılan çalışmada afin ve polinom dönüşümleri kullanılmıştır. Doğruluk kıstası ele alınarak gerçekleştirilen bu çalışmada, karesel ortalama hatanın 50 cm'den daha fazla olmamasına dikkat edilmiş ve 1/1.000 ölçekli bu haritaların bölge ile benzerliği kontrol edilmiştir. Sonuç olarak Pervititch tarafından oluşturulan bu haritaların dönemin imkânları göz önüne alındığında son derece hassas bir şekilde oluşturulduğu gözlemlenmiştir. Pervititch tarihi haritaları kullanılarak yapılan bu çalışmada bölgenin geçmişten günümüze konumsal analizi yapılmış ve ilgili test alanında %151'lik bir oranda yapı oturum alanı artışının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Yapılaşmanın değişiminin zaman içerisinde arazinin kullanımını büyük oranda değiştirdiği gözlemlenmiştir. Bu da tarihi haritaların analiz ve tespit durumlarında kullanımının önemini bir kez daha göstermiştir.

Literatür detaylıca incelendiğinde, tarihi haritaların zamansal analizlerde kullanılması birçok mesleki disiplin için önemlidir. Ülkemizin içinde bulunduğu Anadolu coğrafyası çok eski uygarlıklardan günümüze kadar birçok harita içermesine rağmen bu haritaların çevrimiçi olarak sunulduğu bir platform yoktur. Çalışmamızda tarihi haritaların sunumu için Harita Genel Müdürlüğü (HGM) tarafından üretilen HGM Küre uygulamasının altlık olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda 1924 yılında Pervititch tarafından yapılan haritalar kullanılmıştır.

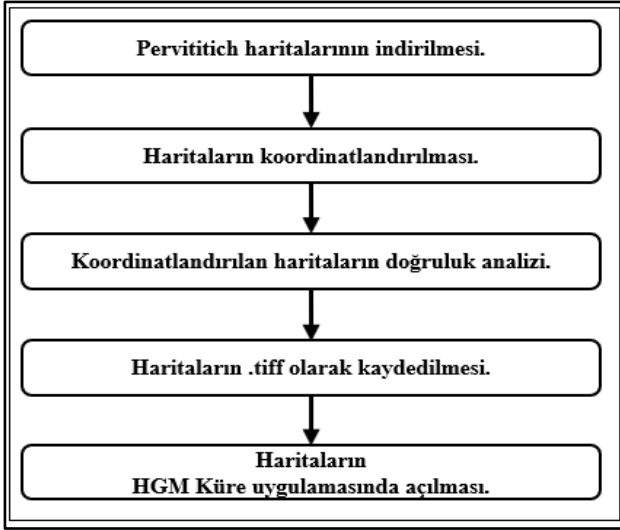
## 2. Materyal ve Metot

Çalışmamızda, HGM Küre uygulamasında tarihi haritaların arşivlemede kullanılabilir olup olmadığını araştırmak için İstanbul ili Üsküdar ilçesi sınırlarında kalan 9 adet Pervititch haritası Netcad 8.0 GIS yazılımı kullanılarak koordinatlandırılmıştır. Dönüşümde kullanılan noktalar, haritalar üzerinde bulunan cami, minare, okul gibi değişmemiş yapılardan seçilmiştir nokta sayıları çizelge 3'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 3'de pafta üzerinde dönüşümde kullanılan noktaların dağılımını gösteren örnek bir harita verilmiştir. Koordinatlandırma işleminde afin dönüşümü kullanılmıştır. Dönüşümleri tamamlanan haritaların doğruluk analizleri Karesel Ortalama Hata (KOH) yöntemi ile yapılmıştır (1).

$$KOH = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{grck} - y_i^{hspl})^2} \quad (1)$$

n dönüşümde kullanılan nokta sayısını,  $y_i^{grck}$  bilinen koordinatları ve  $y_i^{hspl}$  dönüşümden sonraki koordinat değerlerini göstermektedir.

Dönüştürülen haritanın doğruluklarının HGM Küre uygulamasındaki konumsal çözünürlüğünden yüksek olduğu tespit edildikten sonra '.tiff' formatında kaydedilmiştir. Kaydedilen haritalar HGM Küre uygulamasında açılmıştır. Açılan haritaların arşivlemede kullanımı konusunda programda yeterli araç olup olmadığı test edilmiştir. Şekil 1'de iş akışı verilmiştir.



Şekil 1. İş akışı

## 2.1 HGM Küre

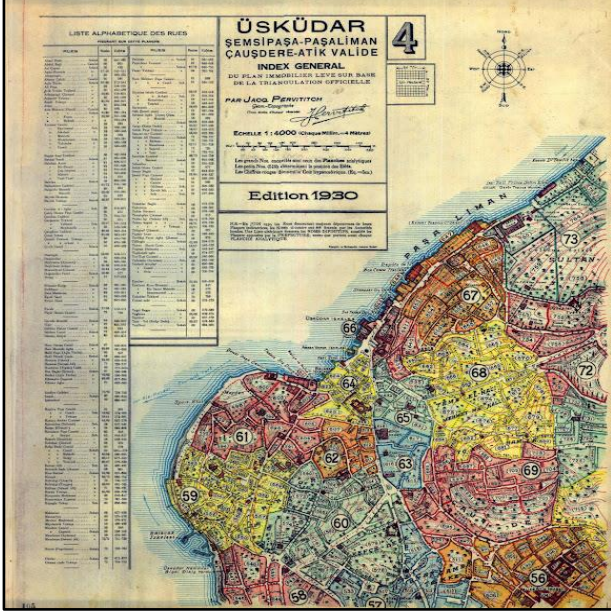
Türk mühendis ve yazılımcılar tarafından geliştirilen bu yazılım, herhangi bir yabancı kaynak kullanımı içermeyen, tamamıyla yerli ve milli bir yazılım olarak kullanıma açıktır. Coğrafi verilerin, ağ üzerinde hızlıca görüntülenmesine ve analiz edilmesine olanak sağlayan HGM Küre; verilerin 3B görüntülenmesini, yüksek çözünürlükteki ortofotoların, arazi yükseklik modellerinin ve bina, yol, parsel gibi vektörel kent detaylarının 3B gösterimini ve bu verilerin ağ yoluyla paylaşımını sağlamaktadır (Eroğlu ve Narin 2021). HGM Küre haritasında en yüksek arazi çözünürlüğü ~45 cm' dir. HGM Küre, 2011 yılında geliştirilmeye başlanmıştır. Piri Reis Bilişim Teknolojilerinin 2012 yılında proje içerisine girmesi neticesinde bugünkü halini almıştır. Uçaktan çekilmiş 3B ve yüksek çözünürlüklü görüntüler ile gezintiler yapılabilen HGM Küre ile tarihi haritalar ve görüntüler incelenebilir, yerleşim yeri aramaları yapılabilir, cadde sokak isimlerini görüntülenebilir, hastane, okul, alışveriş merkezi, ibadethane yerleri gibi noktalar görülebilir ve koordinatlar kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilebilir (İnt Kyn. 6).

## 2.2 Pervititch Haritaları

Araştırması Türkiye Tarih Vakfı tarafından desteklenen ve 2000 yılında AXA OYAK Sigorta Grubu tarafından yayınlanan Jacques Pervititch'in Sigorta Haritaları Türkçe-İngilizce baskı şeklinde iki

bölümden oluşmaktadır (Miovic 2004). 1922-1945 yılları arasında Türkiye Sigorta Birliği (o dönemde adı Türkiye Sigortacıları Daire-i Merkeziyesi) için Hırvat asıllı Avustralyalı topograf Jacques Pervititch tarafından hazırlanan bu haritalar kadastral temelli sigorta haritalarıdır (Yeltekin 2019). İlki 1922 yılında çizilen Pervititch haritaları, Galata ve Pera bölgesinin R. Huber tarafından 1890 yılında çizilen haritalarından ve Goad haritalarından türetilmiştir (Sabancıoğlu 2003). Pervititch haritaları, çizimi 1906 yılında bitmiş olan Goad haritalarının daha ayrıntılı ve kapsamlı bir devamı olarak da düşünülebilir (Üner 2006). 1904-1906 yılları arasında Charles Edouard Goad tarafından Londra merkezli şirketine Kadıköy, Pera, Galata ve Eminönü bölgelerine ilişkin harita çizimleri yaptırılmıştır. Goad Haritaları olarak isimlendirilen bu haritalar, aynı zamanda sigorta amaçlı üretilen ilk haritalardır (Candemir 2008). Ancak Pervititch'in projesi çok daha geniş bir içeriğe sahip olmakla beraber neredeyse tüm yarımada'yı, Kadıköy ve Üsküdar bölgelerini, İzmir'in çeşitli bölgelerini, Bafra ve Hereke'nin büyük sanayi tesislerinin bulunduğu yerleri ve ayrıca Tekirdağ'ı (Rodosto) içermektedir. Serinin son haritası 1945 yılına aittir. Pervititch haritaları, 1950'lerde gerçekleştirilen büyük ölçekli yeniden yapılanma çalışmalarına kadar sigorta amaçlı kullanılmıştır. Müşteri, sigortacıya adresini verir ve sigortacı ilgili bölgeyi kolayca bulabilir, mülkün tam yerini tespit edebilir ve poliçe şartlarını buna göre belirleyebilirdi (Sabancıoğlu 2003). İçeriğinde bulunan ayrıntılı veriler sayesinde geçmişin incelenmesinde önemli bir kaynak oluşturan bu haritalar, kentin o döneme ait mevcut dokusunu ve onu oluşturan yapıları detayları ile kullanıcıya ulaştıran değerli bir kaynaktır (Gökyay 2019). Pervititch haritalarından o dönem içindeki evlerin yüksekliği, yapı malzemesi, kullanım amacı, yapının yeni, eski ya da harap olup olmadığı gibi birçok bilgiye ulaşmak mümkündür (Kahraman, 2019). Bu haritalar artık asıl amacına hizmet etmese de İstanbul'un tarihi araştırmaları için çok değerli bir kaynak haline gelmişlerdir (Miovic 2004).

Pervititch'in çizimlerini hazırladığı haritaların bölge adları ve pafta adet bilgileri Çizelge 1'de gösterilmiştir (Yeltekin 2019). Haritalar üzerinde ölçek bilgisi, bölge isimleri, bina numaraları, kuzezy oku, yapım yılı, cadde ve sokak bilgileri ve lejant yer almaktadır. Şekil 2'de çalışma alanımızı da içine alan bölgeye ait Pervititch tarafından üretilen 1/4.000 ölçekli indeks haritası verilmiştir.



Şekil 2. Pervititch tarafından üretilen Üsküdar bölgesine ait indeks haritası

Çizelge 1. Pervititch haritalarının bölge ve pafta sayısı bilgileri.

Bölge	Yıl	Pafta Sayısı
Saraçhane - Edirnekapı	1928	19
Ayvansaray - Fener - Balat	1933	
Eminönü - Küçükpazar - Mercan	1941 1943	12
Eminönü - Mercan - Bahçekapı - Mahmutpaşa	1940 1941	13
Vefa - Laleli - Aksaray	1934 1936	18
Kadırga - Nişanca - Yenikapı	1922 1923	17
Kadıköy	1936 1939	15
Üsküdar	1930 1936	29
Beşiktaş	1922 1923	15
Ortaköy	1927	5
Beyoğlu	1926 1944	27
Şişli	1924 1926	28

### 3. Bulgular

#### 3.1. Haritaların Konumsal Doğrulukları

Haritaların dönüşümü için haritanın yapıldığı günden günümüze kadar gelmiş olan cami, okul, park, mezarlık gibi yapıların ve parsellerin köşe noktaları esas alınmıştır. Dönüşümde kullanılan noktalar homojen olarak seçilmeye çalışılmıştır. Şekil 3'de harita üzerinden örnek nokta dağılımı verilmiştir.



Şekil 3. Dönüşüm için seçilen nokta örnekleri

Yapıların ve parsellerin koordinatları HGM Küre uygulaması üzerinde seçilmiştir. Noktalar homojen olarak seçilmeye çalışılsa da paftada bulunan ve bilinen noktalardan seçilmek zorunda kalınmıştır. Çizelge 2 ve Çizelge 3'te haritalara ait pafta ve dönüşüm bilgiler ile konumsal doğruluklar ve ölçek bilgileri verilmiştir.

Pervititch haritaları 1930'lu yıllarda çizildiği için konumsal doğruluklarının yanı sıra objelerin birbirine göre konumu da incelenmiştir. Çalışma özelinde bakılan haritalarda cami, park, mezarlıklar yolların denize göre konumları gibi günümüze kadar ulaşmış yerlerde bu binalar tespit edilmemiştir. Bu da Pervititch haritalarının zamansal analizler için kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca Şekil 5'de koordinatlandırılmış harita üzerinde zamansal analiz örneği verilmiştir.

**Çizelge 2.** Haritalara ait bilgiler.

Pafta Adı	Pafta Numarası	Ölçek
Selimiye - İhsaniye - Nuh Kuyusu	3	1/4.000
Şemsipaşa - Paşalimanı - Çavuşdere - Atik Valide	4	1/4.000
Nuh Kuyusu	55	1/1.000
Belediyeapaşa	57	1/1.000
Salancak	59	1/1.000
Kefçededede – Mirahor	60	1/1.000
Şemsipaşa	61	1/1.000
Aziz Mahmud Hüdayi	62	1/500
Paşalimanı - Sultantepe	67	1/1.000

**Çizelge 3.** Haritalara ait konumsal doğruluklar.

Pafta Adı	KOH (m)	Dönüşümde Kullanılan Nokta Sayısı
Selimiye - İhsaniye - Nuh Kuyusu	0.657	7
Şemsipaşa - Paşalimanı - Çavuşdere - Atik Valide	0.865	7
Nuh Kuyusu	0.052	7
Belediyeapaşa	0.030	7
Salancak	0.023	7
Kefçededede – Mirahor	1.625	8
Şemsipaşa	1.450	9
Aziz Mahmud Hüdayi	0.146	7
Paşalimanı - Sultantepe	0.020	6

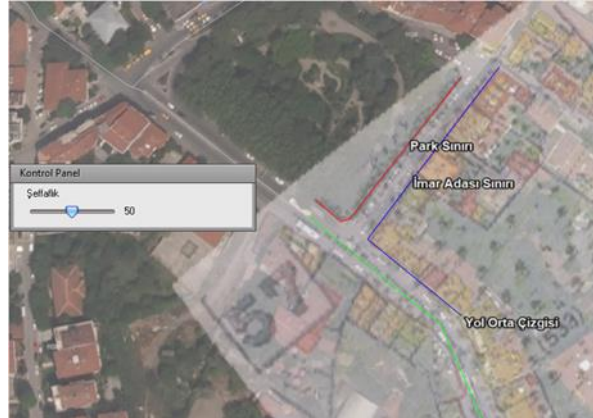
### 3.2. HGM Kürenin Dijital Arşiv İçin Kullanılabilirliği

HGM Küre uygulaması ücretsiz kullanılabildiği gibi coğrafi verilerin hızlı bir şekilde görüntülenmesine ve analiz yapılmasına imkân vermektedir. Çalışmamızda koordinatlandırma işlemi gerçekleştirilen haritaları HGM Küre uygulamasında açarak nasıl analizler yapacağımızı tespit ettik. İlk işlem olarak, farklı formatlarda koordinatlandırılan haritalar uygulama üzerinde açılmıştır (Şekil 4).



**Şekil 4.** HGM Küre uygulamasında açılan haritalar

İkinci olarak, uygulamada açılan haritaların konumu değiştirilebildiği gibi 'zoom-in, zoom-out' (büyütüp küçültme) fonksiyonları aktif haldedir. Ayrıca uygulamada açılan haritaların şeffaflığı (saydamlığı) kullanıcının istediği doğrultuda ayarlanabilmektedir (Şekil 5). Şeffaflık ayarı kullanıcıya zamansal değişim analizini mümkün kılmaktadır.



**Şekil 5.** HGM Küre uygulamasında zamansal analiz örneği (Kırmızı renkli hat park sınırını, mavi renkli hat imar adası sınırını, yeşil renkli hat yol orta çizgisini göstermektedir).

HGM Küre uygulamasında çalışma kapsamında ufak çaplı bir zamansal analiz örneği yapılmıştır (Şekil 5). Bu kapsamda güncel olarak HGM Küre uygulamasında bulunan altlık harita referans alınmıştır ve uygulamada "benim katmanlarım" sekmesinde "aktif nesne" araçları kullanılarak hatlar çizilmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Dijital kütüphane projelerinin çoğu sadece tarama ve elde edilen görüntülerin çevrimiçi olarak erişilebilir hale getirilmesi ile ilgilidir. Bunun ötesine geçen projelere ve özellikle sürekli büyüyen dijital içeriği daha kolay bulunabilir hale getiren projelere açık bir ihtiyaç vardır (Southall and Pridal 2012).

HGM Küre uygulaması CBS araçları sayesinde tarihi haritaların arşivlenebilmesi için yeterli alt yapıya sahiptir. Ancak haritalar HGM Küre uygulamasında sadece son kullanıcılar tarafından yüklenip açılabilir.

Google Earth Pro uygulamasında David Rumsey harita koleksiyonundan seçilmiş haritalar "Katmanlar" sekmesinde uygulama ile birlikte gelmektedir (İnt Kyn. 5). Bu sayede koleksiyonda seçilmiş haritalar koordinatlandırılmış bir şekilde günümüz dünyası ile eşleşmektedir.

HGM Küre uygulaması da Belediyeler, Bakanlık ve Meteoroloji Müdürlüğü gibi kurumlar tarafından desteklenmektedir. Ülkemizdeki Harita Genel Müdürlüğü (HGM), Tapu ve Kadastro Genel Müdürlüğü, Üniversiteler gibi devlet kurumlarında birçok tarihi harita bulunmaktadır. Bunun yanı sıra Salt Araştırma (İnt Kyn. 7) gibi özel olarak işletilen araştırma mekânlarında da tarihi haritalar bulunmaktadır. Burada bulunan haritaların birçoğu bilgisayar ortamına taşınsa da, bunlar koordinatlandırma işlemi yapılmayan ya da belirli izinler ile ulaşılabilen haritalardır. HGM Küre uygulamasında Türkiye sınırları içerisinde yüksek çözünürlüklü görüntülerin olması diğer altlıklara göre avantaj sağlamaktadır. HGM Küre yöneticileri ellerinde arşiv haritası bulunan kurumlar ile iş birliği yaparak HGM Küre uygulamasında arşiv haritalarını kullanıcılara sunabilir.

Osmanlı İmparatorluğu döneminde yaşamış ünlü denizci ve kartograf Piri Reis'in Kitab-ı Bahriyesi, Ali Macar Reis'in atlası gibi kaynaklarda yer alan tarihi haritaların HGM Küre uygulamasında kullanıcılara sunulması haritaların ve uygulamanın bilinirliğini artırılabilir.

HGM'de ve Kadastro Müdürlüğünde bulunan 1950 ve 1960'lara ait hava fotoğrafları HGM Küre uygulaması üzerinden sunularak zamansal analiz uygulamalarındaki zamansal çözünürlüğün

arttırılması sağlanabilir. Ayrıca HGM Küre'de Türkiye sınırları içerisinde kalan (36-42° Kuzey paralelleri ve 26-45° Doğu meridyenleri) bölgede paftalar sürekli olarak güncellenmektedir. Güncellenmiş alanlara ait eski haritalar gözükmemektedir. Bu da zamansal analizler için dezavantaj oluşturmaktadır. Google Earth Pro'da bulunan zaman çizelgesi HGM Küreye eklenirse kullanıcılar için hızlı bir analiz yapma fırsatı doğabilir.

Tarihi haritaların analizinin asıl amacı, planimetrik doğruluğunu araştırmaktır ki bunun yolu da harita üzerinde bulunan tanımlanabilir nesnelere arasındaki mesafelerin ve kerterizlerin gerçek değerleriyle ne ölçüde örtüştüğünü doğru bir şekilde hesaplamaktan geçer (Jenny 2006).

Tarihi haritaların geçmişe ışık tutan eşsiz eserler oldukları ve içerdikleri temaya bağlı olarak çizdikleri bölgeye ait coğrafi, beşeri birçok alanda bilgiler sundukları yadsınamaz bir gerçektir.

Çalışmamızda yeni bir web sitesi ya da uygulama ihtiyacı duymadan HGM Küre uygulamasında haritaların arşivlenmesi, zamansal ve konumsal analizin yapılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmanın sonuçları aşağıda sunulmuştur:

- HGM Küre uygulamasında konuma bağlı zamansal analizlerin yapılması için gerekli araçlara yer verildiği görülmüştür. Ancak bu analizler şimdilik kullanıcıların ekstra çabalarıyla mümkündür. Ayrıca, HGM Küre uygulamasında yeni görüntüler geldikçe eski görüntüler silinmektedir. Bu durum zamansal analizler için kullanıcılara dezavantaj yaratmaktadır. Farklı zaman dilimlerinde üretilen haritaların uygulama üzerinde altlık olarak sunulması işlemi gerçekleştirilirse uygulamanın kullanılabilirliği ve kullanıcılar tarafından tercih edilme oranı artacaktır.
- HGM Küre uygulamasında altlık olarak tarihi harita koleksiyonlarına yer verilmesiyle uygulama daha ilgi çekici hale gelebilir ve daha çok kullanıcıya ulaşabilir.
- HGM Küre uygulamasının yerli ve milli oluşu nedeni ile ülkemizdeki üniversitelerin, kurumların veya bağımsız araştırmacıların katkılarıyla geliştirilmesi ve iyi bir dijital arşiv olarak kullanılabilmesi mümkündür.

## Teşekkür

HGM Küre uygulamasını geliştiren ve ücretsiz olarak erişime açan Harita Genel Müdürlüğüne yazarlar olarak teşekkür ederiz.

## Bilgilendirme

Çalışma kapsamında kullanılan Pervititch haritaları üzerinde yer alan isimlendirmeler harita üreticisine ait olup makale yazarlarının görüşlerini yansıtmamaktadır.

## 5. Kaynaklar

Breckon, M., 2014. Old maps online. *Reference Reviews*, **28(4)**, 48-49.

Bromberg, K.D. and Bertness, M.D., 2005. Reconstructing New England salt marsh losses using historical maps. *Estuaries*, **28(6)**, 823-832.

Candemir, Y., 2008. İstanbul goad haritalarının bilgi sistemine aktarılması ve güncel durum ile karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 114.

Çapadış, A., 2019. Kartografik harita tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar, 113.

Edelson, S.M. and Ferster, B., 2013. MapScholar a web tool for publishing interactive cartographic collections. *Journal of Map and Geography Libraries*, **9(1-2)**, 81-107.

Eroğlu, M.M. ve Narin, Ö.G., 2021. İnsansız hava aracı ile üretilen sayısal yükseklik modeli (sym) ile google earth ve hgm küre verilerinin karşılaştırılması. *Politeknik Dergisi*, **24 (2)**, 545-551.

Gökyay, D., 2009. Beşiktaş köyü kentsel sit alanının 20. yy. başından günümüze değişimi ve korunması için öneriler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 324.

Jenny, B., 2006. Mapanalyst - a digital tool for the analysis of the planimetric accuracy of historical maps. *e-Perimetron*, **1(3)**, 239-245.

Kahraman, M., 2019. Land use changes in üsküdar according to pervititch maps. *International Journal of Geography and Geography Education*, **(40)**, 478-489.

Miovic, V., 2004. Istanbul in the insurance maps of jacques pervititch. *Dubrovnik Annals*, **(8)**, 192-192.

Sabancıoğlu, M., 2003. Jacques pervititch and his insurance maps of istanbul. *Dubrovnik Annals*, **(7)**, 89-98.

Selvi, H.Z. ve Keskin, G.B., 2017. Mmatrakçı nasuh'un galata ve istanbul minyatürlerinin harita tekniği açısından incelenmesi. *İstem*, **(29)**, 25-39.

Southall, H. and Pridal, P., 2012. Old maps online\_enabling global access to historical mapping. *e-Perimetron*, **7 (2)**, 73-81.

Üner, G., 2006. Kumkapı'da kentsel değişimin belgelenmesi: pervititch haritalarıyla karşılaştırmalı bir analiz. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 154.

Yeltekin, E., 2019. Şişli bölgesine ait tarihi pervititch sigorta haritalarının planimetrik doğruluklarının incelenmesi ve bölgedeki alansal değişimin irdelenmesi üzerine bir çalışma. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 91.

Yılmaz, M., Yılmaz, I., Turgut, B. ve Gullu, M., 2017. Geo-historical review of the mediterranean rivers from kitab-ı bahriye (book of navigation). In: *Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (1205-1207)*. Springer, Cham.

## İnternet kaynakları

1-<https://www.istanbulium.net/2014/07/pervititch-haritalar-kadikoy-uskudar.html>, (19.07.2021)

2-<https://sites.google.com/site/oldmapsonlineorg>, (19.07.2021)

3-<https://dh.virginia.edu/project/mapscholar>, (19.07.2021)

4-<https://oaktrust.library.tamu.edu/handle/1969.1/129193>, (19.07.2021)

5-<https://www.davidrumsey.com/view/google-earth>, (19.07.2021)

6-<http://kure.harita.gov.tr/Yardim/index.htm#t=Yaz%C4%B1%C4%B1m.html>, (19.07.2021)

7-[https://saltresearch.org/primo\\_library/libweb/action/search.do?vid=salt](https://saltresearch.org/primo_library/libweb/action/search.do?vid=salt), (19.07.2021)

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035502 (615-625)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035502 (615-625)

DOI: 10.35414/akufemubid.1066483

Araştırma Makalesi / Research Article

## GNSS Tekniği ile Düşey Yöndeki Deformasyonların Araştırılması

Burhaneddin BİLGİN<sup>1\*</sup>, Cevat İNAL<sup>1</sup><sup>1</sup> Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Konya.Sorumlu yazar\*, e-posta: bbilgen@ktun.edu.tr, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1955-7568>cinal@ktun.edu.tr, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8980-2074>

Geliş Tarihi: 01.02.2022

Kabul Tarihi: 17.05.2022

### Öz

Yerkabuğunda ve mühendislik yapılarında deformasyonların izlenmesi ve analizi jeodezinin önemli konuları arasında yer almaktadır. Deformasyonların izlenmesi amacıyla genel olarak referans ve obje noktalarından oluşan bir jeodezik ağ oluşturulur. Ağ noktalarındaki hareketler analiz edilerek deformasyon araştırması yapılır. Bu hareketlerin belirlenmesine yönelik ölçmeler klasik teknikler ile yapılabileceği gibi GNSS teknikleriyle de yapılabilmektedir. Statik konum belirleme yöntemi, bu tür hassas jeodezik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada; GNSS tekniğinin düşey yönlü deformasyonları belirleyebilme kapasitesi araştırılmıştır. Bu amaçla, Selçuk Üniversitesi Kampüs alanında bir mikro jeodezik ağ tasarlanmıştır. Tasarlanan ağda obje noktası üzerine sanal deformasyonlar oluşturmaya yarayan bir düzenek yerleştirilmiş ve düşey yönde sanal deformasyonlar meydana getirilerek periyot ölçüleri gerçekleştirilmiştir. Periyot ölçüleri Bernese v5.2 bilimsel GNSS yazılımı ile değerlendirilmiş, GNSS ağlarında deformasyon analizi gerçekleştirmek amacıyla geliştirilen yazılım kullanılarak İteratif Ağırlıklı Benzerlik Dönüşümü Yöntemiyle analiz edilmiş ve belirlenen deformasyonlar ölçü günlerindeki iyonosferik aktiviteler de dikkate alınarak sanal deformasyon değeriyle kıyaslanmıştır. Analizler sonucunda sanal deformasyon değeriyle uyumlu vektörel deformasyon büyüklükleri elde edilmiş ve koordinat bileşenleri yönündeki hareket büyüklüklerinin de düzenek üzerinde verilen sanal deformasyon miktarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

### Anahtar kelimeler

Bernese v5.2;  
Deformasyon Analizi;  
GNSS; IWST

## Investigation of Vertical Deformations with GNSS Technique

### Abstract

Monitoring and analysis of deformations in the earth's crust and engineering structures are among the important issues of geodesy. In order to monitor the deformations, a geodetic network consisting of reference and object points is created in general. Deformation research is carried out by analyzing the movements at the network points. Measurements for the determination of these movements can be made with classical techniques as well as with GNSS techniques. The static relative positioning is a widely used method in such precise geodetic applications. In this study; the capacity of the GNSS technique to detect vertical deformations was investigated. For this purpose, a micro geodetic network was designed in the Selçuk University Campus area. A mechanism to create virtual deformations was placed on the object point in the designed network and periodic measurements were carried out by creating virtual deformations in the vertical direction. Measurements were processed with the Bernese v5.2 scientific GNSS software, analyzed by Iterative Weighted Similarity Transformation Method using the software developed to perform deformation analysis in GNSS networks, and the determined deformations were compared with the real deformation value, considering the ionospheric activities on the measurement days. As a result of the analyses, vectorial deformation amounts compatible with the real deformation value were obtained and it was seen that the motion amounts in the direction of the coordinate components were also compatible with the virtual deformation amount given on the mechanism.

### Keywords

Bernese v5.2;  
Deformation Analysis;  
GNSS; IWST

## 1. Giriş

Yerkabuğunda ve mühendislik yapılarında deformasyonların izlenmesi ve analizi jeodezinin önemli konuları arasında yer almaktadır. Deformasyonların izlenmesi amacıyla genel olarak referans ve obje noktalarından oluşan bir jeodezik ağ oluşturulur. Ağ noktalarındaki hareketler analiz edilerek deformasyon araştırması yapılır. Bu hareketlerin belirlenmesine yönelik ölçmeler klasik teknikler ile yapılabileceği gibi GNSS teknikleriyle de yapılabilmektedir. GNSS ile konum belirlemede bağıl ve mutlak konum belirleme olmak üzere iki farklı yöntem kullanılabilir. Mutlak konumlandırma, konum bilgisi uydu yörüngelerine göre belirlenmektedir. Bu yöntem, hassas ölçmeler için gereken doğruluğu sağlayamamaktadır (Hofmann Wellenhof *et al.* 2008, Dawidowicz and Krzan 2014). Hassas ölçmeler için gerekli doğruluğu, bağıl konum belirleme yöntemi kullanılarak ulaşılabilmektedir. Bu yöntemde birden fazla GNSS alıcısının aynı anda veri toplaması gerekmektedir. Hem statik hem de kinematik ölçüler için bağıl konum belirleme amacıyla gerçek zamanlı ve ölçü sonrası değerlendirme şeklinde birçok teknik geliştirilmiştir (Hofmann-Wellenhof *et al.* 2008, Dawidowicz and Krzan 2014). Statik konum belirleme yöntemi, bu tür hassas jeodezik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle yüksek doğruluğu sahip jeodezik deformasyon ağları oluşturulabilmektedir. GNSS ağlarında jeodezik noktalar arasında görünürlük gereksinimi olmaması, klasik jeodezik ağlara kıyasla nokta konumlarının seçiminde esneklik sağlamaktadır. GNSS teknikleri, klasik tekniklerle karşılaştırıldığında ölçüm doğruluğunu, üretkenliği ve deformasyon izleme kapasitesini iyileştirmektedir (Wang *et al.* 2015). GNSS teknikleri veya klasik yersel tekniklerle yapılan deformasyon ölçmelerinin analizinde farklı modeller kullanılmakta ve sonuçlar yorumlanmaktadır. Deformasyon analizinde çoğunlukla statik model ile gerçekleştirilen yöntemler tercih edilmektedir. Son yıllarda GNSS tekniklerinin yerkabuğu ve mühendislik yapılarındaki deformasyonların belirlenmesindeki başarısını araştırmak amacıyla pek çok bilimsel çalışma yapılmıştır. Konakoğlu ve

Gökalp (2018), o dönemde Türkiye'nin en yüksek çift eğrilikli beton kemer barajı olan Deriner barajının deformasyonlarını GPS ölçmeleri ile belirlemiş, Barzaghi *et al.* (2018) İtalya'nın Sardinya kentindeki Eleonora D'Arborea (Cantoniera) barajında zaman serileri ile GNSS verilerinden elde edilen hareketleri analiz etmiş ve sarkaç verileriyle karşılaştırmışlar, Doğru *et al.* (2018), Kuzey Anadolu Fay Zonu boyunca yer alan kabuk deformasyonlarını GPS ölçmeleri ile incelemiş ve analiz sonuçlarını faylanma ve deprem üzerindeki etkileri açısından araştırmışlar, Xi *et al.* (2018) ise barajlarda deplasman tahmini ve rezervuar seviyesi değişimi verilerini aynı anda elde etmek için yeni bir yöntem önermişlerdir. Xiao *et al.* (2019) Çin'de bir baraja GNSS deformasyon izleme sistemi kurarak zaman serileriyle baraj deformasyonlarını araştırmışlar, Yang *et al.* (2019), GNSS reflektometri yöntemi ile deformasyonların izlenmesi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişler, Du *et al.* (2020), farklı zaman dilimlerinde senkron ve asenkron Gerçek Zamanlı Kinematik-GNSS (RTK-GNSS) yöntemleri ile daha güvenilir yer değiştirme bilgilerinin elde edilebileceğini belirtmişler, Xi *et al.* (2021) ve Wang *et al.* (2021), köprü deformasyonlarının izlenmesinde GNSS ölçmelerinin kullanılabilirliğini araştırmışlardır.

Bahsedilen çalışmalarda baraj, yerkabuğu ve köprü deformasyonları başarılı bir şekilde belirlenmiş ve okuyucuya sunulmuş olsa da GNSS tekniği ile düşey yönlü deformasyonların araştırılması sınırlı ilgi görmüştür. Bu nedenle bu çalışmada, GNSS tekniğinin düşey yönlü deformasyonları belirleyebilme kapasitesi araştırılmıştır. Bu amaçla, Selçuk Üniversitesi Kampüs alanında bir mikro jeodezik ağ tasarlanmıştır. Tasarlanan ağda sanal deformasyonlar oluşturmaya yarayan bir düzenek obje noktası üzerine yerleştirilmiş ve düşey yönde sanal deformasyonlar meydana getirilerek periyot ölçüleri gerçekleştirilmiştir. Periyot ölçüleri Bernese v5.2 bilimsel GNSS yazılımı ile değerlendirilmiş, GNSS ağlarında deformasyon analizi gerçekleştirmek amacıyla geliştirilen yazılım kullanılarak İteratif Ağırlıklı Benzerlik Dönüşümü Yöntemiyle analiz edilmiş ve belirlenen deformasyonlar ölçü günlerindeki iyonosferik



aktiviteler de dikkate alınarak sanal deformasyon değeriyle kıyaslanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Statik Konum Belirleme Yöntemi

Statik konum belirleme yöntemi hassas jeodezik uygulamalarda sıklıkla tercih edilen konum belirleme yöntemlerinden biridir. Statik yöntemde gerekli ölçü süreleri görünür uydu sayısına, uydu geometrisine, baz uzunluğuna ve taşıyıcı frekans sayısına bağlıdır. Doğruluk, jeodezik ağdaki baz uzunluklarıyla korelasyonludur ve 100 km'ye kadar olan bazlarda 0.1 parts per million (ppm) ile 1 ppm arasındadır.

Statik yöntem jeodezik ağ noktalarında eş zamanlı ölçüm yapan birden fazla GNSS alıcısı sayesinde bu noktalar arasındaki baz vektörlerinin elde edilmesini sağlayan ölçü sonrası değerlendirme ve dengeleme işlemi olarak tanımlanabilir. Bu yöntemde genellikle tüm frekanslarda taşıyıcı faz ve kod ölçülerinin kombinasyonu kullanılmaktadır. Bu yöntemde 20 kilometreyi geçmeyen baz uzunlukları tercih edildiğinde santimetre altı seviyede doğruluklara ulaşılabilmektedir (Hofman-Wellenhof *et al.* 2008). Statik ölçüler için 20 kilometreye kadar olan bazlarda standart ölçü süreleri Çizelge 1'de verilmiştir (Hofman-Wellenhof *et al.* 2008). Bu değerler uydu geometrisinin iyi olmasına, normal atmosferik koşullara ve eş zamanlı olarak en az dört uydudan sinyal alınabilmesine bağlıdır. Dört uyduya

ilaveten bir uydudan daha sinyal alınırsa ölçü süreleri %20 oranında kısalabilmektedir.

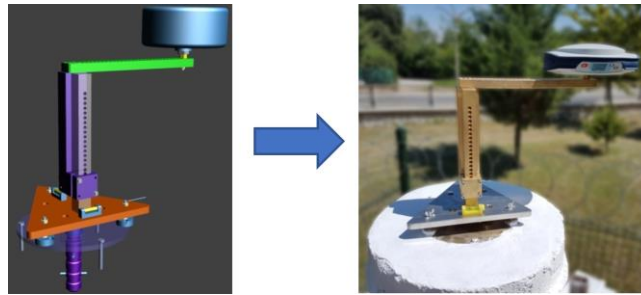
Statik yöntemin en önemli uygulama alanları çok uzun bazların çözümlendiği plaka hareketlerinin araştırılması gibi bilimsel çalışmalar, deformasyon ölçmeleri, fotogrametrik amaçlı yer kontrol noktalarının ölçülmesi, yerkabuğu hareketlerinin belirlenmesi, ülke, bölge ve lokal kontrol ölçmeleri ve sınır ölçmeleri gibi yüksek doğruluğa ihtiyaç duyulan alanlardır.

**Çizelge 1.** Statik ölçmelerde minimum ölçü süreleri

Alıcı	Statik	Hızlı Statik
Tek-frekanslı	30 dk + 3 dk/km	20 dk + 2 dk/km
Çift-frekanslı	20 dk + 2 dk/km	10 dk + 1 dk/km

### 2.2 Çalışma alanı ve yöntem

GNSS ağlarındaki düşey deformasyon miktarının doğru bir şekilde belirlenip belirlenemediğini araştırmak amacıyla sanal deformasyon oluşturmaya izin veren bir düzenek kullanılarak yapılan ölçmelerle deformasyon analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Kullanılan düzenek üzerinde yatay ve düşey olarak 1 cm aralıklarla GNSS alıcısının kurulabileceği noktalar bulunmaktadır ve bunlar sayesinde GNSS alıcısı yatay ve düşey olarak 1 cm aralıklarla kaydırılabilmektedir. Düzenekğin alt kısmındaki üçgen tablada birbirine dik şekilde yerleştirilmiş iki adet silindirik düzeç vardır. Bu düzeçler tablanın köşelerinde bulunan kelebek vidalarla ayarlanarak GNSS alıcısının tamamen düşey olması sağlanmaktadır.



**Şekil 1.** Üzerinde ölçülerin yapıldığı düzenek

Ölçmelerin yapılabilmesi için Selçuk Üniversitesi kampüs alanında pilyelerden oluşan bir mikro jeodezik ağ tasarlanmıştır (Şekil 2). Bunlardan biri obje noktası olarak seçilmiş ve üzerine Şekil 1'de

gösterilen düzenek yerleştirilmiştir. Ölçmelere başladıktan bir saat sonra GNSS alıcısı obje noktasında yukarı yönde 1 cm kaydırılarak sanal deformasyon verilmiş ve bir saat boyunca bu şekilde

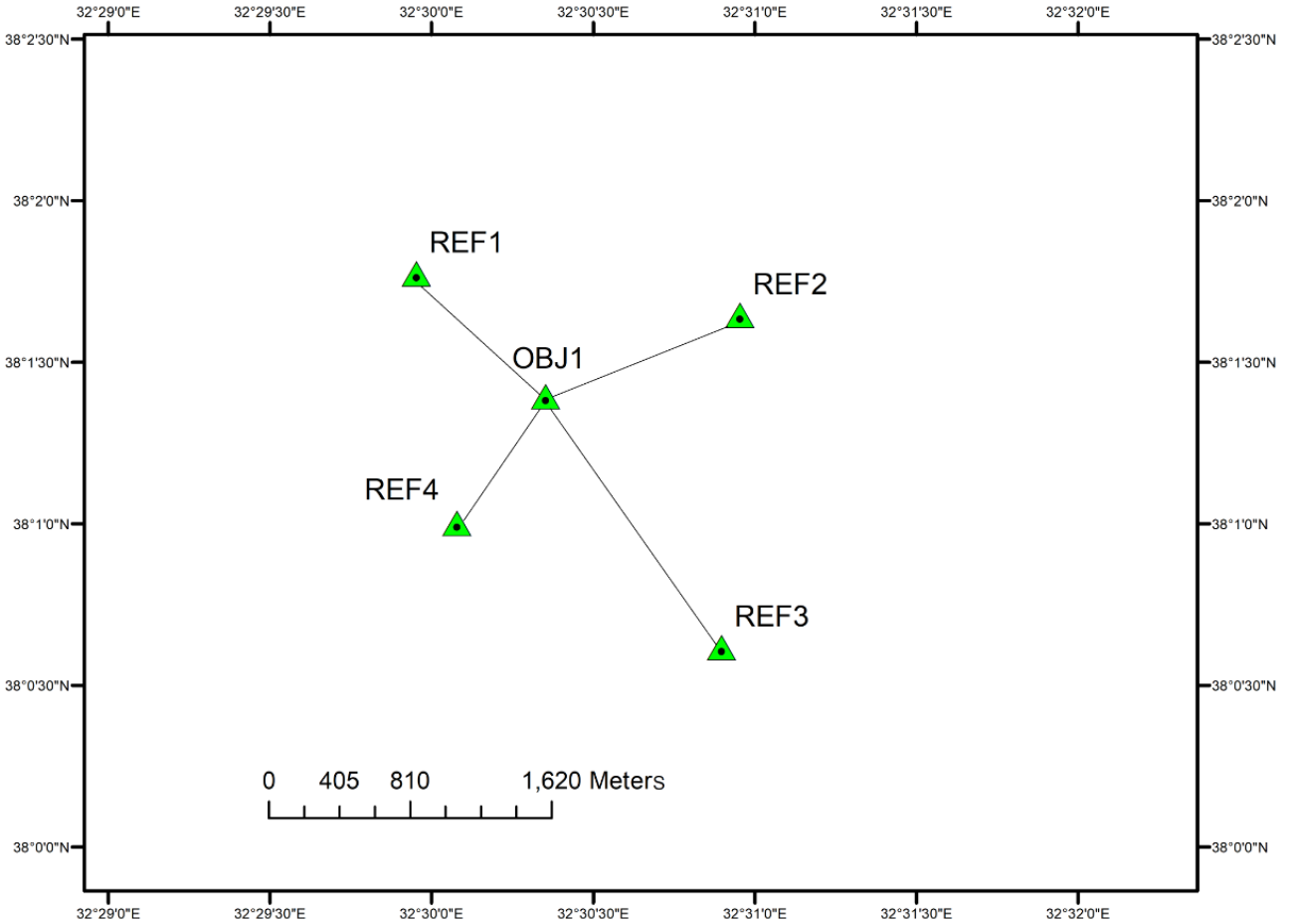
ikinci periyot ölçüleri gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde toplam dokuz periyot ölçü gerçekleştirilmiş ve elde edilen GNSS verileri kullanılarak Bernese v5.2 bilimsel GNSS yazılımında RNX2SNX.PCF alt programında ikili fark çözümleri yapılmıştır. GNSS verilerinin işlenmesinde kullanılan parametreler Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.** GNSS verilerinin işlenmesinde kullanılan parametreler

Parametre	Strateji
Ağ tasarımı	Kullanıcı tanımlı
Uydu yükseklik açısı	10°
Kayıt aralığı	5 saniye
Uydu sistemi	GPS+GLONASS
Yörünge bilgileri	Final
Fark seviyesi	İkili farklar

GNSS verilerinin işlenmesinde jeodezik ağdaki mevcut baz vektörleri kullanıcı tanımlı olarak verilmiş, böylece tüm periyot ölçüleri aynı esaslar ile çözümlenmiş, uydu yükseklik açısı 10 derece alınmış ve veri kayıt aralığı 5 saniye olarak belirlenmiştir. IGS final son duyarlı efemeris bilgileri ve yer dönüklük parametreleri kullanılmıştır.

Veriler değerlendirildikten sonra iteratif ağırlıklı benzerlik dönüşümü (IWST) yöntemiyle R programlama dilinde geliştirilen açık kaynak kodlu yazılım kullanılarak ardışık deformasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yazılım Unix ve Windows işletim sistemlerinde çalışabilmekte, deformasyon analizinde robust bir yöntem olan IWST yöntemini kullanmakta, final S transformasyonu ile mutlak deformasyonları belirleyebilmekte, girdi verilerini ve çıktı sonuçlarını görselleştirerek sonuçları HTML ve PDF olmak üzere iki farklı formatta rapor şeklinde sunmaktadır.



**Şekil 2.** Uygulamada kullanılan jeodezik ağ

### 2.3 İteratif Ağırlıklı Benzerlik Dönüşümü (IWST)

İteratif Ağırlıklı Benzerlik Dönüşümü (IWST) yöntemi geçmişten günümüze pek çok deformasyon izleme ağına başarıyla uygulanmış robust bir yöntemdir. Bu yöntemin genel hatları ilk olarak Chrzanowski and Chen (1986) tarafından verilmiştir. Tek, iki, üç boyutlu ağlarda uygulanabilmesi ve ağda hareketli noktalar hakkında ön bilgiye ihtiyaç duymaması yöntemin üstün yanlarıdır. Ayrıca, bu yöntemle elde edilen sonuçlar gerçek deformasyon modelini yansıtmaktadır. Chen'e (1983) göre bu yöntem yer değiştirme vektörü üzerinde en az bozulma etkisine sahip olması anlamında, en iyi datum belirlenmesini sağlamaktadır. İşlem adımlarının açık olması nedeniyle programlanması kolay ve GNSS ağlarında deformasyon analizi gerçekleştirmek için uygun bir yöntemdir. Yeni geliştirilen robust analiz yöntemlerinin güvenilir ve doğru sonuçlar verip vermediğinin test edildiği bilimsel çalışmalarda (Nowel and Kaminski 2014, Nowel 2016, Amiri-Simkooei 2017), sonuçların karşılaştırmasında kullanılan en yaygın analiz yöntemi IWST'dir. Sıralanan tüm bu yönleriyle üstün özelliklere sahip bir yöntem olduğundan bu çalışmada kullanılan yazılımın geliştirilmesinde de tercih edilmiştir.

Bir jeodezik deformasyon ağında analiz gerçekleştirilene kadar hiçbir referans noktası sabit kabul edilemediği için, ağ serbest bir ağ olarak düşünölmektedir (Chen *et al.* 1990). Bu nedenle, iteratif ağırlıklı benzerlik dönüşümü yönteminin uygulanmasında periyot ölçüleri serbest dengelenir ve iki ayrı dengeleme sonucunda birim ağırlıklı ölçünün karesel ortalama hataları  $\sigma_1^2$ ,  $\sigma_2^2$ , ağdaki noktaların dengelenmiş koordinatları  $\hat{x}_1$ ,  $\hat{x}_2$  ve kofaktör matrisleri  $Q_{\hat{x}_1}$ ,  $Q_{\hat{x}_2}$  hesaplanır. Periyot ölçülerinin aynı hassasiyette olup olmadığını belirlemek için  $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$  hipotezine dayalı varyansların uyuşum testi gerçekleştirilir;

$$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} < F_{df_1, df_2, 1-\alpha} \quad (1)$$

eşitliği sağlanırsa varyanslar uyuşumludur. Testin geçersiz olması durumunda iki dengeleme arasında ölçülerin uyumsuz ağırlıklandırıldığı veya hatalı bir şekilde ağırlıklandırıldığı düşünölmür (Chen *et al.* 1990).

IWST yönteminin uygulanması aşğıdaki gibi verilmiştir (Chen *et al.* 1990, Setan and Othman 2006, Gokalp and Taşci 2009, Lim *et al.* 2012). İki ayrı dengeleme sonucundan fark vektörü ( $d$ ) ve onun kofaktör matrisi ( $Q_d$ );

$$d = \hat{x}_2 - \hat{x}_1, \quad Q_d = Q_{\hat{x}_1} + Q_{\hat{x}_2} \quad (2)$$

eşitlikleri ile hesaplanır. Deformasyon analizinin başlangıcında hesaplanması gereken ilk matris,  $P$  ağırlık matrisidir. İlk iterasyon için ( $k=1$ ),  $P$  matrisi  $I$  birim matrise eşittir. Bu datum belirlenirken ağdaki tüm noktaların aynı öneme sahip olduğunu belirtmektedir. Bu durumda çözüm Helmert Dönüşümünün benzeridir (Chen, 1983). İteratif ağırlıklı benzerlik dönüşümü yönteminde ağırlık matrisi  $P$  iteratif olarak elde edilir. Bu durumda ikinci ( $k+1$ ) ve devam eden ardışık iterasyonlarda, ağırlık matrisinin köşegen elemanları;

$$p^{(k+1)}(i, i) = \text{köşegen}\{1/|d^{(k)}|\} \quad (3)$$

eşitliği ile hesaplanır. Üç boyutlu bir ağ için ağırlık matrisi  $P$  nin elemanları;

$$\begin{aligned} p^{(k+1)}(1,1) &= \left[1/|dx_1^{(k)}|\right] \\ p^{(k+1)}(2,2) &= \left[1/|dy_1^{(k)}|\right] \\ p^{(k+1)}(3,3) &= \left[1/|dz_1^{(k)}|\right] \\ p^{(k+1)}(4,4) &= \left[1/|dx_2^{(k)}|\right] \\ p^{(k+1)}(5,5) &= \left[1/|dy_2^{(k)}|\right] \\ p^{(k+1)}(6,6) &= \left[1/|dz_2^{(k)}|\right] \\ p^{(k+1)}(3m-2, 3m-2) &= \left[1/|dx_m^{(k)}|\right] \\ p^{(k+1)}(3m-1, 3m-1) &= \left[1/|dy_m^{(k)}|\right] \\ p^{(k+1)}(3m, 3m) &= \left[1/|dz_m^{(k)}|\right] \end{aligned} \quad (4)$$

iterasyonlar süresince bazı  $d^{(k)}$  değerleri sıfıra yaklaşabilir. Bu da  $p^{(k)}$  değerlerinin çok büyük çıkması nedeniyle sayısal tutarsızlıklara sebep olur. Bu problemi çözmek için de iki yol vardır:

i) Bir alt sınır koyulabilir (örneğin 0.0001 m). Eğer  $d^{(k)}$  değeri bu alt sınırdan küçükse onun ağırlığı sıfır alınır.

ii) Ağırlık matrisi formülü  $p^{(k)} = 1/[|d^{(k)}| + \delta]$  olarak değiştirilebilir. Burada  $\delta$  tolerans değeridir.

Bu işlemlerden sonra  $d^{(k+1)}$  aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır;

$$d^{(k+1)} = [S^{(k+1)}][d^{(k)}] \quad (5)$$

$$d^{(k+1)} = \{I - G[G^T P^{(k+1)} G]^{-1} G^T P^{(k+1)}\} [d^{(k)}] \quad (6)$$

Burada,  $G$  matrisinin boyutları 1D, 2D ve 3D ağırlar için farklıdır ve datum defekte bağılı olarak değişmektedir. Deformasyon analizinde kullanılacak 3D bir GPS ağı için datum elemanları sadece eksenler yönündeki ötelemelerdir ( $t_x, t_y, t_z$ ). Bu nedenle  $G$  matrisi,  $m$  nokta sayısını göstermek üzere;

$$G_{3,3m}^T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

şekindedir. İteratif süreç ardışık dönüştürülmüş yer değiştirmeler ( $d$ ) arasındaki mutlak farklar  $\delta$  tolerans değerinden (0.0001 m) küçük oluncaya kadar devam eder.

$$|d^{(k+1)} - d^{(k)}| < \delta \quad (8)$$

Son iterasyon ( $k+1$ )'inci iterasyon ise, kofaktör matrisi:

$$Q_d^{(k+1)} = S^{(k+1)} Q_d [S^{(k+1)}]^T \quad (9)$$

eşitliği ile hesaplanır. Son ağırlıklı dönüşümden sonra, ağırdaki hareketli noktalar belirlenir. Bu amaçla;

$$c_i = \frac{d_i^2}{q_{d_i} \hat{\sigma}_0^2} \quad (10)$$

eşitliği ile her bir yer değiştirme bileşeni için bir  $c_i$  değeri bulunur. Burada  $d_i$  i. yer değiştirme bileşeni,  $q_{d_i}$  i. yer değiştirmenin kofaktör değeri,  $\hat{\sigma}_0^2$  ise eşitlik (12)'den hesaplanan ortak varyans değeridir;

$$c_i \leq F_{1,df,1-\alpha} \quad (11)$$

ise nokta hareketsiz, aksi takdirde hareketli olduğu söylenebilir. Bu eşitlikte  $\alpha$  yanılma olasılığı,  $df$  ise 1. ve 2. periyotlara ilişkin serbestlik derecelerinin toplamıdır. Ortak varyans;

$$\hat{\sigma}_0^2 = \frac{df_1 \sigma_1^2 + df_2 \sigma_2^2}{df_1 + df_2} \quad (12)$$

eşitliği ile hesaplanır. burada,  $\sigma_1^2$  ve  $\sigma_2^2$  1. ve 2. periyotlara ilişkin varyanslar,  $df_1$  ve  $df_2$  1. ve 2. periyotlara ilişkin serbestlik dereceleridir.

Son iterasyonda, fark vektörünün gerçek değerlerini elde etmek için stabil referans noktaları datum alınarak bir final S-transformasyonu gerçekleştirilir. Bu aşamada final S transformasyonunda  $P$  ağırlık matrisinin elemanları stabil referans noktaları için 1, diğerleri için 0 alınır. Bu nedenle, gerçek deformasyon yer değiştirme vektörünü hesaplamak için uyuşum testi ilkesi kullanılır (Setan and Singh, 2001). Final iterasyonunda, fark vektörü ve son kofaktör matrisi;

$$d^{(F)} = [S^{(F)}][d^{(k+1)}] \quad (13)$$

$$Q_d^{(F)} = S^{(F)} Q_d [S^{(F)}]^T \quad (14)$$

eşitlikleri ile elde edilir. Burada eşitlik (14)'teki istatistik testin uygulanmasına dayalı olarak  $S^{(F)} = I - G[G^T P^{(F)} G]^{-1} G^T P^{(F)}$  ve stabil noktalar için  $P^{(F)} = 1$ , diğer noktalar için 0'dır.

Her bir noktanın kofaktör matrisi ve fark vektörü hesaplandığında, her nokta için stabilite bilgisi tek nokta testiyle belirlenebilir. Yer değiştirme değerleri ve kofaktör matrisi bir kritik değer ile karşılaştırılır. i noktasının test edildiği varsayılırsa, algoritmalar aşağıdaki gibidir:

$$T_i = \frac{d_i^T Q_{d_i}^{-1} d_i}{m \hat{\sigma}_0^2} \sim F_{m,df,1-\alpha} \quad (15)$$

burada  $d_i$  i noktasının fark vektörü,  $Q_{d_i}$  i noktasının kofaktör matrisi,  $m$  güven bölgesinin boyutu (GNSS ağırları için 3),  $df$  i ve j periyotlarına ilişkin serbestlik derecelerinin toplamı,  $\alpha$  yanılma ihtimali (genelde 0.05 alınır),  $\hat{\sigma}_0^2$  ise ortak varyans değeridir. (15) eşitliğindeki test başarılı olursa (yani  $T_i \leq F_{m,df,1-\alpha}$ ), i noktası  $1-\alpha$  istatistik güven seviyesinde deformasyona uğramamıştır. Öte yandan, test başarısız olursa (yani  $T_i > F_{m,df,\alpha}$ ), i noktası deformasyona uğramıştır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Verilerin değerlendirilmesi sonucunda, Bernese v5.2 çıktı dosyaları bu amaç için geliştirilen yazılımda işlenerek ardışık deformasyon analiz sonuçları elde edilmiştir. Yazılım ilk olarak varyansların homojen olup olmadığını test etmiş ve tüm test sonuçları Çizelge 3'te sunulmuştur.

Çizelge 3'te,  $m_0$  değerleri, deformasyon analizinde kullanılan ölçü periyotlarının dengelenmesine ait birim ağırlıklı ölçünün karesel ortalama hatalarını göstermektedir. Bernese v5.2 yazılımı tarafından gerçekleştirilen dengelemelerin karesel ortalama hataları 1.8 mm ile 2.2 mm arasında değişmektedir. Varyans homojenlik testi sonuçları, sekiz jeodezik deformasyon analizinin tamamında varyansların uyumlu olduğunu göstermektedir. Yazılım tarafından üretilen raporlardaki jeodezik

deformasyon analizi sonuçları Çizelge 4 ile 11'de sunulmaktadır.

Yazılım, kararsız noktaları belirlerken uygulanan tek nokta anlamlılık testinde  $\alpha$  yanılma ihtimalini 0,05 olarak almaktadır. Yapılan dengelemelerin serbestlik derecelerine göre bu uygulama için kritik değer 2.6049 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4 ile 11, OBJ1 noktasındaki test büyüklüğünün tablo değerinden daha büyük olduğunu göstermektedir. Bu nedenle yapılan tüm deformasyon analizlerinde yazılımın ürettiği sonuçlarda obje noktasının hareketli olduğu görülmektedir. Tespit edilen deformasyon miktarları 6.67 mm ile 13.55 mm arasında değişmektedir. Diğer noktalardaki yer değiştirme değerleri anlamlı olmadığı için çizelgelerde noktaların hareketsiz olduğu görülmektedir. Tablo 4 ile 11, yazılımın tüm analizlerde deformasyona uğraması beklenen noktayı tespit edebildiğini göstermektedir.

**Çizelge 3.** Varyans homojenlik testi sonuçları

Periyotlar	$t_0-t_1$	$t_1-t_2$	$t_2-t_3$	$t_3-t_4$
$m_0$ (mm)	1.8 – 1.8	1.8 – 1.8	1.8 – 1.8	1.8 – 1.8
Ortak varyans	3.35 mm <sup>2</sup>	3.35 mm <sup>2</sup>	3.35 mm <sup>2</sup>	3.35 mm <sup>2</sup>
Varyans	Varyanslar	Varyanslar	Varyanslar	Varyanslar
homojenlik testi	homojendir.	homojendir.	homojendir.	homojendir.

Periyotlar	$t_4-t_5$	$t_5-t_6$	$t_6-t_7$	$t_7-t_8$
$m_0$ (mm)	1.8 – 2.2	2.2 – 2.2	2.2 – 2.2	2.2 – 2.2
Ortak varyans	4.15 mm <sup>2</sup>	4.84 mm <sup>2</sup>	4.84 mm <sup>2</sup>	4.84 mm <sup>2</sup>
Varyans	Varyanslar	Varyanslar	Varyanslar	Varyanslar
homojenlik testi	homojendir.	homojendir.	homojendir.	homojendir.

**Çizelge 4.**  $t_0-t_1$  periyodu deformasyon analiz sonuçları

NN	Def. Vektörü (mm)	Test büyüklüğü	Karar
OBJ1	6.67	10.55	Hareketli
REF1	0.40	0.12	Sabit
REF2	0.36	0.12	Sabit
REF3	0.43	0.15	Sabit
REF4	0.26	0.12	Sabit

**Çizelge 5.**  $t_1-t_2$  periyodu deformasyon analiz sonuçları

NN	Def. Vektörü (mm)	Test büyüklüğü	Karar
OBJ1	13.55	34.62	Hareketli
REF1	0.36	0.14	Sabit
REF2	0.23	0.06	Sabit
REF3	0.39	0.15	Sabit
REF4	0.18	0.09	Sabit

**Çizelge 6.** t<sub>2</sub>-t<sub>3</sub> periyodu deformasyon analiz sonuçları

NN	Def. Vektörü (mm)	Test büyüklüğü	Karar
OBJ1	9.52	38.35	Hareketli
REF1	2.26	2.27	Sabit
REF2	0.00	0.00	Sabit
REF3	2.72	2.20	Sabit
REF4	2.80	2.56	Sabit

**Çizelge 7.** t<sub>3</sub>-t<sub>4</sub> periyodu deformasyon analiz sonuçları

NN	Def. Vektörü (mm)	Test büyüklüğü	Karar
OBJ1	7.79	11.47	Hareketli
REF1	0.68	0.31	Sabit
REF2	0.55	0.30	Sabit
REF3	0.75	0.31	Sabit
REF4	0.43	0.29	Sabit

**Çizelge 8.** t<sub>4</sub>-t<sub>5</sub> periyodu deformasyon analiz sonuçları

NN	Def. Vektörü (mm)	Test büyüklüğü	Karar
OBJ1	13.20	22.65	Hareketli
REF1	0.39	0.12	Sabit
REF2	0.34	0.12	Sabit
REF3	0.39	0.09	Sabit
REF4	0.22	0.06	Sabit

**Çizelge 9.** t<sub>5</sub>-t<sub>6</sub> periyodu deformasyon analiz sonuçları

NN	Def. Vektörü (mm)	Test büyüklüğü	Karar
OBJ1	10.12	38.37	Hareketli
REF1	1.13	0.91	Sabit
REF2	0.92	0.86	Sabit
REF3	1.24	0.92	Sabit
REF4	0.70	0.86	Sabit

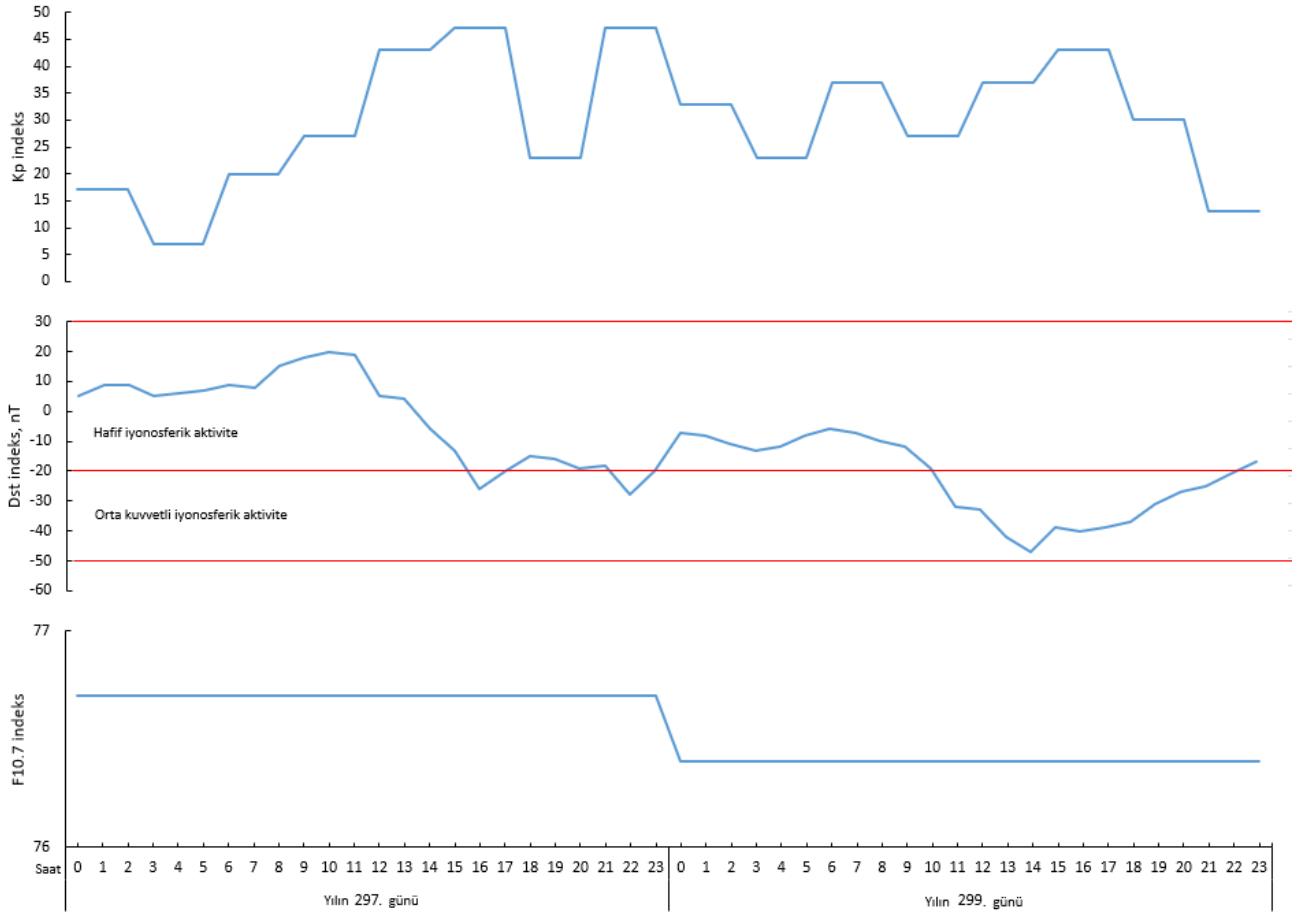
**Çizelge 10.** t<sub>6</sub>-t<sub>7</sub> periyodu deformasyon analiz sonuçları

NN	Def. Vektörü (mm)	Test büyüklüğü	Karar
OBJ1	12.29	13.76	Hareketli
REF1	0.31	0.07	Sabit
REF2	0.33	0.10	Sabit
REF3	0.37	0.11	Sabit
REF4	0.17	0.05	Sabit

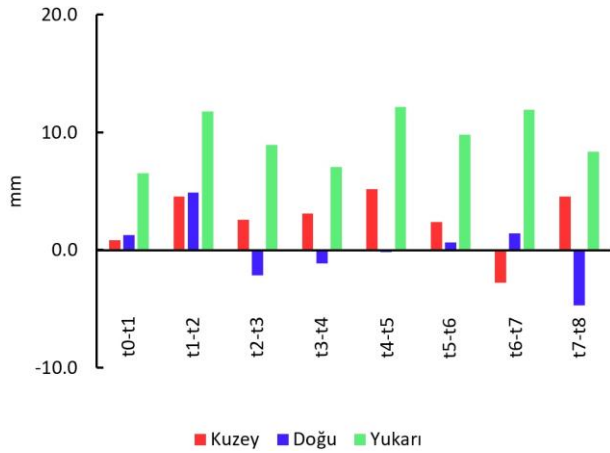
**Çizelge 11.** t<sub>7</sub>-t<sub>8</sub> periyodu deformasyon analiz sonuçları

NN	Def. Vektörü (mm)	Test büyüklüğü	Karar
OBJ1	10.59	21.60	Hareketli
REF1	0.88	0.59	Sabit
REF2	0.65	0.46	Sabit
REF3	0.98	0.56	Sabit
REF4	0.54	0.49	Sabit

Çizelge 4-11'de yer alan deformasyon analiz sonuçları genel olarak verilen sanal deformasyon miktarı ile uyumludur. Ayrıca ölçü günlerindeki iyonosferik aktivitenin GNSS gözlemlerine etkisi olduğu bilindiğinden, ölçü günlerine ait iyonosferik aktiviteyi gösteren indeksler <https://omniweb.gsfc.nasa.gov/web> adresinden elde edilmiş ve Şekil 3'te grafik olarak verilmiştir. Şekil 3, Kp indeksinin 50'nin altında, Dst indeksinin 20 ile -50 arasında değiştiğini ve F10.7 indeksinin çok fazla dalgalanma sergilemediğini göstermektedir. Bu değerler ölçü günlerinde çoğunlukla hafif iyonosferik aktivite olduğunu ve orta kuvvetli seviyelere de kısmen yükseldiğini ifade etmektedir. İyonosferik aktivite hafif ve kısmen orta seviyede olduğu için uygulamada kullanılan GNSS ölçülerinin bu bozucu etkilere maruz kalmadığı söylenebilir. OBJ1 noktasında elde edilen hareket büyüklükleri geliştirilen yazılım sayesinde toposentrik koordinat sistemine dönüştürülerek grafik üzerine aktarılmış ve Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Ölçü günlerine ait Kp, Dst ve F10.7 indeksleri



Şekil 4. OBJ1 noktasında hareket büyüklükleri

Şekil 4'te, düşey yönde sanal olarak 1 cm deformasyon verilen periyot ölçülerinin analizi sonucunda elde edilen hareket büyüklüklerinin de düşey eksen yönünde 6.5 mm ile 12.1 mm arasında değişen değerlerde elde edilebildiği görülmektedir. Diğer eksenler yönünde elde edilen hareket büyüklükleri anlamlı değildir ve %95 ihtimalle ölçü hatalarından kaynaklandığı düşünölmektedir.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Jeodezik deformasyon ağları, yer kabuğu deformasyonlarını, mühendislik yapılarında meydana gelen yer değiştirmeleri, heyelanları, maden ocakları gibi kazı alanlarındaki deformasyonları izlemek için kullanılmaktadır. İşletme aksaklıklarını en aza indirmek için jeodezik deformasyon ağlarında ölçmeler kısa sürede gerçekleştirilmeli ve analiz sonuçlarına hızlı bir şekilde ulaşılmalıdır. Analiz sonuçlarına hızlı bir şekilde ulaşmak için deformasyon analiz yazılımlarına ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada, GNSS ağlarında deformasyon analizi için geliştirilmiş açık kaynak kodlu bir yazılım kullanılarak IWST yöntemiyle GNSS ağlarındaki düşey deformasyonların belirlenebilme kapasitesi araştırılmıştır. Bu amaçla mikro jeodezik bir GNSS ağı tasarlanmış ve geliştirilen ölçü düzeneği üzerinde düşey yönde sanal deformasyonlar oluşturularak periyotlar şeklinde bir saatlik GNSS ölçmeleri yapılmıştır. GNSS gözlemlerinin işlenmesinde Bernese v5.2 yazılımı kullanılmış ve geliştirilen açık

kaynak kodlu yazılımda IWST yöntemiyle jeodezik deformasyon analizleri yapılmıştır. Çalışmada düşey yönde deformasyona uğraması beklenen noktanın bir saatlik GNSS ölçüleri ile deformasyon analizleri sonucunda doğru bir şekilde tespit edilebildiği görülmüştür. Analizler sonucunda elde edilen vektörel deformasyon büyüklükleri de sanal deformasyon değeriyle uyumludur. Ayrıca, ölçü günlerinde iyonosferik aktivite incelenmiş ve aktivitenin hafif ve kısmen orta seviyede olduğu görülmüştür. Bu durum GNSS ölçüleri üzerinde bozucu etki yapabilecek iyonosferik aktivitenin kabul edilebilir seviyelerde olduğunu göstermektedir. Sanal olarak düşey yönde deformasyon verilen noktada elde edilen hareket büyüklükleri geliştirilen yazılım sayesinde topocentrik koordinat sistemine dönüştürülerek yukarı eksen yönünde de beklenen hareketin yakalanabildiği ortaya konulmuştur. Diğer eksenler yönünde elde edilen hareket büyüklükleri anlamlı değildir ve %95 ihtimalle ölçü hatalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bernese v5.2 bilimsel yazılımı ile işlenen GNSS ağlarında, geliştirilen yazılım ile deformasyonların geometrik boyutları ve istatistiksel olarak anlamlı nokta hareketleri çok hızlı ve pratik bir şekilde tespit edilebilmiştir. Deformasyon analizi sonucunda elde edilen anlamlı nokta hareketlerinin yorumlanması disiplinler arası bir yaklaşımla yapılmalıdır. Bir mühendislik yapısındaki veya yerkabuğundaki hareketlerin insan hayatını tehlikeye atıp atmayacağı konusunda nihai bir karar verilirken uzman görüşleri mutlaka dikkate alınmalıdır.

### Teşekkür

Bu makale Burhaneddin Bilgen'in Doktora Tez çalışmasından üretilmiştir. Makaleyi gözden geçirip düzeltmeler sağladıkları için editör ekibine ve hakemlere teşekkür ederiz.

### 5. Kaynaklar

Amiri-Simkoei, A. R., Alaei-Tabatabaei, S. M., Zangeneh-Nejad, F. and Voosoghi, B., 2017, Stability Analysis of Deformation-Monitoring Network Points Using Simultaneous Observation Adjustment of Two Epochs, *Journal of Surveying Engineering*, **143**, 1-12.

Barzaghi, R., Cazzaniga, N. E., De Gaetani, C. I. and Pinto, L., Tornatore, V., 2018, Estimating and Comparing Dam Deformation Using Classical and GNSS Techniques, *Sensors*, **18**, 1-11.

Chen, Y. Q., 1983, Analysis of deformation surveys – a generalized method. Technical Report no. 94, Dept. of Surveying Engineering, University of New Brunswick, 122-160.

Chen, Y.Q., Chrzanowski, A. and Secord, J.M., 1990, A strategy for the Analysis of the Stability of Reference Points in Deformation Surveys, *Cism Journal ACSGS*, **44**, 141-149.

Chrzanowski, A., Chen, Y. Q. and Secord, J. M., 1986, Report of the adhoc committee on the Analysis of Deformation Surveys, *Proceedings of the FIG XVIII International Congress*, Toronto, **6**, 165-185.

Dawidowicz, K. and Krzan, G., 2014, Coordinate Estimation Accuracy of Static Precise Point Positioning Using on-line PPP Service, a Case Study, *Acta Geodetica Geophysica*, **49**, 37-55.

Dogru, A., Gorgun, E. Aktug, B. and Ozener, H., 2018, Seismic hazard assessment of the central North Anatolian Fault (Turkey) from GPS derived strain rates and b-values, *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, **9**, 356-367.

Du, Y., Huang, G., Zhang, Q., Gao, Y. and Gao., Y., 2020, Asynchronous RTK Method for Detecting the Stability of the Reference Station in GNSS Deformation Monitoring, *Sensors*, **20**, 1-12.

Gokalp, E. and Tasci, L., 2009, Deformation Monitoring by GPS At Embankment Dams and Deformation Analysis, *Survey Review*, **41**, 86-102.

Hofman-Wellenhof, B., Lichtenegger, H. and Wasle, E., 2008, GNSS - Global Navigation Satellite Systems, Austria, Springer, 183-185.

Konakoglu, B. and Gokalp, E., 2018, Deformation Measurements and Analysis with Robust Methods: A Case Study, Deriner Dam. *Turkish Journal of Science & Technology*, **13**, 99-103.

Lim, M. C., Setan, H., Othman, R. and Chong A K., 2012, Deformation detection for ISKANDARnet, *Survey Review*, **44**, 198-207.

Nowel, K., 2016, Investigating efficacy of robust M-estimation of deformation from observation differences, *Survey Review*, **48**, 21-30.



- Nowel, K. and Kaminski, W., 2014, Robust Estimation of Deformation from Observation Differences for Free Control Networks, *Journal of Geodesy*, **88**, 749-764.
- Setan, H. and Othman, R., 2006, Monitoring of Offshore Platform Subsidence Using Permanent GPS Stations. *Journal of Global Positioning Systems*, **5**, 17-21.
- Setan, H. and Singh, R., 2001, Deformation Analysis of a Geodetic Monitoring Network, *Geomatica*, **55**, 333-346.
- Wang, G., Bao, Y., Cuddus, Y., Jia, X., Serna, Jr., C., and Jing Q., 2015, A methodology to derive precise landslide displacement time series from continuous GPS observations in tectonically active and cold regions: a case study in Alaska, *Natural Hazards*, **77**, 1939-1961.
- Wang, X., Zhao, Q., Xi, R., Li, C., Li, G. and Li, L., 2021, Review of Bridge Structural Health Monitoring Based on GNSS: From Displacement Monitoring to Dynamic Characteristic Identification, in *IEEE Access*, **9**, 80043-80065.
- Xi, R., He, Q. and Meng, X., 2021, Bridge monitoring using multi-GNSS observations with high cutoff elevations: A case study, *Measurement*, **168**, 108303.
- Xi, R., Zhou, X., Jiang, W. and Chen, Q., 2018, Simultaneous estimation of dam displacements and reservoir level variation from GPS measurements, *Measurement*, **122**, 247-256.
- Xiao, R., Shi, H., He, X., Li, Z. Jia, D. and Yang, Z., 2019, Deformation monitoring of reservoir dams using GNSS: An application to south-to-north water diversion project, China, in *IEEE Access*, **7**, 54981-54992.
- Yang, Y., Zheng, Y., Yu, W., Chen, W. and Weng, D., 2019, Deformation monitoring using GNSS-R technology, *Advances in Space Research*, **63**, 3303-3314.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035503 (626-636)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035503 (626-636)

DOI: 10.35414/akufemubid.1066489

Araştırma Makalesi / Research Article

## Gerçek-Zamanlı GNSS VADASE Yaklaşımının Düşey Yönlü Dinamik Hareketleri Yakalayabilme Kapiliyetinin İncelenmesi

Barış KARADENİZ<sup>1</sup>, Mert BEZCİOĞLU<sup>1</sup>, Cemal Özer YİĞİT<sup>1</sup>, Ahmet Anıl DİNDAR<sup>2</sup>, Özgür AVCI<sup>3</sup><sup>1</sup> Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Kocaeli.<sup>2</sup> Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kocaeli.<sup>3</sup> Sistem A.Ş. Sürekli İzleme ve Referans İstasyonu Sistemleri Bölümü, Ataşehir, İstanbul.

Sorumlu yazar e-posta: b.karadeniz@gtu.edu.tr

e-posta: mbezcioglu@gtu.edu.tr

e-posta: cyigit@gtu.edu.tr

e-posta: adindar@gtu.edu.tr

e-posta: avciozgur@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5093-5467>ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7179-8361>ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1942-7667>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3168-8322>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1667-2587>

Geliş Tarihi: 01.02.2022

Kabul Tarihi: 07.06.2022

### Öz

Yeryüzünde meydana gelen dinamik hareketlerin tespit edilmesinde GNSS (Global Navigation Satellite System) sensörüne dayalı birçok konum belirleme yöntemi (Bağıl Kinematik, Gerçek Zamanlı Kinematik (RTK), Hassas Nokta Konumlama (PPP), Gerçek Zamanlı (RT)-PPP vb.) kullanılmıştır. Kullanılan bu yöntemler ikinci bir GNSS alıcısı, internet bağlantısı, uydu yörünge ve saat düzeltme bilgisi gibi harici parametreler gerektirir. Bu çalışmada herhangi bir harici parametreye ihtiyaç duymadan gerçek zamanlı (Real-Time) dinamik hareketleri doğrudan yakalayabilen VADASE (Variometric Approach for Displacement Analysis Stand-Alone Engine) yaklaşımının düşey yönlü dinamik davranışları belirleyebilme yeteneği incelenmiştir. Çoklu-GNSS gözlemlerine dayalı bu yöntem, zaman ve frekans alanında bağıl konum belirleme (RP) yöntemi referans alınarak PPP yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında düşey dinamik hareketlerin baskın frekans değerlerinin üç yöntem için de aynı olduğu görülmüştür. Baskın frekansa karşılık gelen genlik değerlerinde ise deneylerde referans alınan RP yöntemine göre RT-VADASE yönteminde 1.6 mm ila 3.2 mm arasında değişmekteyken PPP yönteminde bu farklılık 1.1 mm ila 1.6 mm arasında değişmektedir. Ayrıca zaman alanında tüm deney durumları incelendiğinde RT-VADASE yönteminin PP-PPP yöntemine göre Karesel Ortalama Hata (KOH) değerleri arasında milimetre düzeyinde (1-2mm) küçük farklılık bulunmaktadır. Sonuçlar, RT-VADASE yaklaşımının anlık olarak düşey dinamik hareketleri doğru ve güvenilir bir şekilde tespit edebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, RT-VADASE yöntemi deprem, rüzgâr, trafik yükü gibi dinamik yüklerin, yapıda meydana getirebileceği etkiyi anlık olarak tespit etmek ve yapı sağlığını tehdit edebilecek durumlarda yapının hızlı tehlike değerlendirilmesi yapılarak insan hayatını tehlikeye düşürecek durumlarda erken uyarı sistemine entegre bir sensör olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

### Anahtar kelimeler

GNSS;  
VADASE;  
PPP;  
Dinamik hareket

## Investigation of Real-Time GNSS VADASE Approach Capability of Capturing Vertical Dynamic Movements

### Abstract

Many positioning methods (Relative Kinematic, Real Time Kinematic (RTK), Precise Point Positioning (PPP) and Real Time (RT)-PPP etc.) based on GNSS sensor have been used to detect dynamic motions occurring on the earth. These methods used require external parameters such as a second GNSS receiver, internet connection, satellite orbit and clock correction information. In this study, the VADASE (Variometric Approach for Displacement Analysis Stand-Alone Engine) approach, which can directly capture dynamic motions in real-time without the need for any additional parameters, are examined. This method, based on multi-GNSS observations, was compared with the PPP method, with reference to the Relative Positioning (RP) method in the time and frequency domain. According to the results, it was seen that the dominant frequency values of vertical dynamic motions were the same for all three methods. While the amplitude values corresponding to the dominant frequency vary between 1.6 mm

### Keywords

GNSS;  
VADASE;  
PPP;  
Dynamic motion

and 3.2 mm in the RT-VADASE method according to the RP method referenced in the experiments, this difference varies between 1.1 mm and 1.6 mm in the PPP method. In addition, when all experimental cases are examined in the time domain, there is a small (1-2mm) difference between the mean-squared error (KOH) values of the RT-VADASE method compared to the PP-PPP method. The results show that the RT-VADASE approach can accurately and reliably detect instantaneous vertical dynamic motions. However, it has been shown that the RT-VADASE method can be used as an integrated sensor in the early warning system in situations that will endanger human life by making a rapid hazard assessment of the structure in cases that may threaten the health of the structure, instantly detecting the effect of dynamic loads such as earthquake, wind, traffic load.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

Yeryüzünde deprem, tsunami, rüzgâr gibi doğal olayların meydana getirdiği dinamik yüklerden kaynaklı oluşan yatay ve düşey yönlü titreşimler, mühendislik yapılarında deformasyona yol açmaktadır. Yapılardaki bu deformasyonları tespit edebilmek ve değerlendirmek için jeodezik GNSS (Global Navigation Satellite System) alıcıları yaygın olarak kullanılmaktadır. Köprü, gökdelen, viyadük gibi mühendislik yapılarında meydana gelen dinamik hareketleri yakalayabilmek için birçok çalışmada GNSS alıcıları kullanılarak bağıl konum belirleme yöntemi ile değerlendirmeler yapılmıştır (Çelebi 2000, Nakamura 2000, Tamura *et al.* 2002, Xu *et al.* 2002, Roberts *et al.* 2004, Li *et al.* 2006, Erdoğan *et al.* 2007, Breuer *et al.* 2008, Park *et al.* 2008, Yigit *et al.* 2010). Bu yöntem ile yapılan değerlendirmelerde biri sabit diğeri gezici minimum iki GNSS alıcısıyla eş zamanlı gözlem yapılması gerekmektedir. Bu durumda meydana gelebilecek büyük çaplı depremlerin bölgede tesis edilmiş sabit noktalara etkisi göz önüne alındığında bağıl konumlandırma yöntemini, sabit nokta şartını sağlayamayacak duruma getirmektedir (Shu *et al.* 2017). Bununla birlikte, bir noktanın konumu, birçok analiz merkezinin üretmiş olduğu uydu yörünge ve saat düzeltme ürünleri ile sabit bir GNSS alıcısına bağlı kalmadan tek bir GNSS alıcısı kullanılarak, Hassas Nokta Konumlama (PPP) yöntemi ile belirlenebilmektedir (Zumberge *et al.* 1997, Kouba and Heroux 2001, Geng *et al.* 2010, Ge *et al.* 2012). Mutlak konum belirleme yönteminin özel bir hali olan bu yöntem, günümüzde birçok alanda nokta konumunu cm, hatta mm seviyesinde tespit edebilmektedir (Xu *et al.* 2013, Wang 2013). Yöntemin, GNSS sismolojisi, yapı sağlığı izleme gibi uygulamalarda, oluşabilecek dinamik hareketleri

yakalayabilme kabiliyetini değerlendirmek için birçok çalışma yapılmıştır. (Avallone *et al.* 2011, Xu *et al.* 2013, Moschas *et al.* 2014, Nie *et al.* 2016, Yigit 2016, Yigit and Gurlek 2017, Tang *et al.* 2017, Paziewski *et al.* 2018, Xu *et al.* 2019, Kaloop *et al.* 2018). PPP yöntemiyle yapılan çözümlerde, yöntemin ihtiyaç duyduğu uydu yörünge ve saat düzeltmeleri belirli bir zaman gecikmesiyle ulaşılabilir olmasından dolayı, sonradan değerlendirme yöntemiyle elde edilmektedir (Kouba 2009). Ayrıca GNSS alıcılarının veri işleme ve depolama kapasitesindeki gelişmeler, kullanılan yöntemlere dayalı geliştirilen algoritmalar ve gerçek zamanlı uydu yörünge ve saat düzeltme bilgisi veri akışının sağlanması sonucu anlık oluşan dinamik yer değiştirmeleri gerçek zamanlı Hassas Nokta Konumlama (RT-PPP) yöntemiyle de değerlendirilmiştir (Hadas and Bosy 2015, Elsobeiey and Al Harbi 2016, Krzan and Przechodowski 2016, El-Mowafy *et al.* 2016, Alcaay and Turgut 2017, 2019, Alcaay 2019, Alkan ve Mutlu 2022). Bu yöntem deprem, tsunami, rüzgâr ve volkanik patlama gibi doğal olayların oluşturmuş olduğu şiddetli yüksek dinamik hareketlerin anlık olarak izlenmesi ve değerlendirilmesini sağlamıştır (Martin *et al.* 2015, Li *et al.* 2019, Zheng *et al.* 2019, Zhang *et al.* 2021). Bununla birlikte bağıl konum belirleme yönteminin sabit noktaya bağlı olması, sonradan değerlendirme (PP)-PPP tekniğinde kullanılan uydu yörünge ve saat düzeltme ürünlerinin belirli bir zaman gecikmesiyle yayınlanması ve RT-PPP yönteminde anlık internet servisine dayalı kesintiler, gerçek zamanlı ürünlerin Gerçek Zamanlı Servis (RTS) kaynaklı gecikmeleri, bu yöntemlerin gerçek zamanlı dinamik hareketleri izlemede kullanılabilirliğini sınırlandırmaktadır. Bu yöntemlerdeki sınırlamalar sebebiyle gerçek zamanlı uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılabilen ve gerçek zamanlı olarak dinamik yer

değiştirmeleri, internet aracılığıyla servis edilen bilgilere gerek duymadan varyometrik, bir başka adıyla VADASE (Variometric Approach for Displacement Analysis Stand-alone Engine) yaklaşımıyla belirlenebileceği ortaya atılmıştır (Colosimo *et al.* 2011). Varyometrik yaklaşım, gerçek zamanlı elde edilen yayın efemeris bilgileri ve taşıyıcı faz gözlemleri ile ardışık iki epok arasındaki yer değiştirmeleri belirleyebilmektedir (Colosimo *et al.* 2011, Benedetti *et al.* 2014, Fratarcangeli *et al.* 2018). Varyometrik yaklaşım kullanılarak örnekleme aralığı 1 Hz ile 5 Hz olan GNSS alıcılarının deprem sırasında ve sonrasında topladığı gözlemler değerlendirilmiş ve depremde meydana gelen yer değiştirmeler başarıyla yakalanmıştır (Colosimo *et al.* 2011). Benzer şekilde Japonya'da meydana gelen  $M_w=9.0$  büyüklüğündeki Tahoku-oki depreminin oluşturduğu kosmik yer değiştirme ve yer dalga formları Varyometrik yaklaşım ile değerlendirilmiştir. Bu yaklaşımdan elde edilen sonuçlar, GAMIT yazılımı kullanılarak elde edilen bağıl konumlama (TRACK) ve Otomatik Hassas Nokta Konumlama Servisi (APPS) tarafından uygulanan PPP yaklaşımıyla karşılaştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında nokta bazlı yer değiştirmelerin tüm bileşenlerinde (doğu, kuzey ve yukarı) cm seviyesinde doğruluk elde edilmiştir. Böylece deprem gibi doğal olaylar sonucu meydana gelen kosmik yer değiştirme ve yer dalga formlarının VADASE yaklaşımı ile tespit edilebileceği açıkça görülmüştür (Branzanti *et al.* 2013). GNSS sismolojisi alanında depremden kaynaklı yer kabuğu hareketlerinin hem deprem anında oluşan kosmik yer değiştirme ve yer dalga formları hem de deprem sonrası sonradan simülasyonu yapılarak oluşturulmuş depremlerin, kosmik deplasmanları ve meydana getirdiği deformasyonları yakalayabilme kabiliyeti, farklı yazılımlarda, (BERNESE, GAMIT, CSRS-PPP, APP-PPP, RTKLIB, GIPSY vb.) farklı konum belirleme yöntemleriyle (Bağıl konumlandırma, Mutlak konumlandırma vb.) karşılaştırılmıştır. Varyometrik yaklaşımın diğer yöntemlere göre cm seviyesinde doğrulukla, yer değiştirmeleri yakaladığı tespit edilmiştir. (Benedetti *et al.* 2014, Li *et al.* 2014, Geng *et al.* 2016, Hung *et al.* 2017). Ayrıca bu yaklaşımın zamanla geliştirilip yeni bir strateji olan VADASE-

LOO (VADASE Leave-One-Out) yaklaşımıyla kosmik deformasyonların tespitinde statik çözüme göre tüm bileşenlerde yaklaşık 1 cm seviyesinde tutarlı olduğu, ayrıca Uluslararası GNSS Servisi (IGS-Final) ürünleri kullanılarak yapılan PP-PPP çözümüne göre kıyaslandığında ise yatay bileşende 1 cm, düşey bileşende 2 cm seviyesinde birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Fratarcangeli *et al.* 2018).

VADASE yaklaşımının farklı GNSS uydu kombinasyonlarına katkısını araştırmak için 2015 yılında meydana gelen Nepal depreminde GPS/BeiDou uydu gözlemleriyle sismik dalga formları ve kosmik yer değiştirmelerin yakalanmasında sadece-GPS gözlemlerine göre daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir (Geng *et al.* 2016). Benzer çalışma Tesolin vd. (2019) tarafından GPS/Galileo uydu gözlemlerine dayalı Varyometrik yaklaşımın tekli uydu sistemlerine (sadece-GPS/Galileo) dayalı Varyometrik yaklaşımlar ile karşılaştırmışlar ve sonuçların GPS+Galileo uydu gözlemlerinde daha iyi olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu yüzden, çoklu uydu sistemleri ile dinamik hareketlerin tespit edilmesinde VADASE yöntemiyle yapılan çözümlerde daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir.

Ayrıca yatay yönlü meydana gelen dinamik deplasmanları (deprem ve harmonik hareketler) üretebilen sarsma tablasına entegre gerçek zamanlı GNSS VADASE yaklaşımının dinamik hareketleri yakalayabilme kabiliyeti incelenmiştir (Bezcioglu vd. 2022). Araştırma da GNSS'den bağımsız bir sensör olan LVDT (Linear Variable Differential Transformer) referans alınarak sadece-GPS ve çoklu-GNSS gözlemlerine dayalı PPP, RP ve RT-VADASE yöntemleri hem zaman hem de frekans alanında birbiri ile kıyaslanmıştır. Karşılaştırma sonucunda çoklu-GNSS VADASE yaklaşımının yatay yönlü dinamik hareketleri yakalayabilme performansının diğer yöntemlere göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Günümüze kadar düşey yönlü dinamik hareketlerin izlenmesinde VADASE yöntemi ile yapılan çalışmalarda 1 Hz ile 5 Hz örnekleme aralığına sahip GNSS alıcılarında kaydedilen verilere dayalı sonradan değerlendirme yapılarak uygulanmıştır. Bu çalışmada gerçek zamanlı ve yüksek frekanslı (20 Hz) GNSS-VADASE yönteminin, mühendislik

yapılarında meydana gelen düşey dinamik hareketleri anlık olarak yakalayabilme performansı test edilmiştir. Çalışmada, GPS, GLONASS, Galileo, ve BeiDou uydu gözlemleri kullanılmıştır. Yapı sağlığı izlemelerinde Varyometrik yöntemin güçlü ve zayıf yönleri değerlendirilerek deprem, rüzgâr gibi doğal olaylar sonucu mühendislik yapılarında meydana gelen dinamik hareketlerden dolayı, düşey deformasyonları anında tespit edebilmek için hızlı tehlike değerlendirme ile erken uyarı sisteminde kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bu amaçla yüksek katlı bina, köprü, kule gibi birçok mühendislik yapısında dinamik hareketleri tespit etmek için birçok çalışma da yaygın bir şekilde kullanılan bağıl konum belirleme yöntemi referans alınarak, PP-PPP ve RT-VADASE yöntemlerinin performansı hem zaman alanında hem de frekans alanında karşılaştırmalı bir yaklaşımla değerlendirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

Bu bölümde geleneksel-PPP ve RT-VADASE yöntemlerinin matematiksel modelleri kısaca özetlenecektir.

### 2.1 Geleneksel-Hassas Nokta Konumlama Yöntemi

Geleneksel-PPP tekniği, çift frekanslı GNSS ham kod ve taşıyıcı faz gözlemlerine dayanmaktadır;

$$P_{r,j}^s = \rho_r^s + c.(\delta t_r - \delta t^s) + T_r^s + I_r^s + m_{r,j}^s + \varepsilon_{r,p}^s \quad (1)$$

$$\Phi_{r,j}^s = \rho_r^s + c.(\delta t_r - \delta t^s) + \lambda_j N_{r,j}^s + T_r^s - I_r^s + m_{r,j}^s + \varepsilon_{r,\phi}^s \quad (2)$$

Bu eşitliklerin her ikisinde de alt simge olarak gösterilen  $r$  alıcısı ve  $j$  taşıyıcı frekansı belirtirken, üst simge olarak ifade edilen  $s$  uyduyu temsil etmektedir. Eşitlik 1'deki  $P$  ve Eşitlik 2'deki  $\Phi$  uzunluk biriminde, sırasıyla kod ve taşıyıcı faz gözlemlerini temsil eder. Her iki eşitlikte bulunan  $\rho$  uydu ile alıcı arasındaki ham uzunluğu;  $c$  boşluktaki ışık hızını;  $\delta t_r$  ve  $\delta t^s$  sırasıyla alıcı ve uydu saat hatalarını;  $T_r^s$  ve  $I_r^s$  sinyalin atmosferden geçerken sırasıyla uğramış olduğu troposferik ve iyonosferik gecikmeyi;  $\lambda$  taşıyıcı faza ait dalga boyunu;  $N_r^s$  başlangıç epöğündeki faz başlangıç belirsizliğini;  $m_r^s$

uydudan çıkıp, objelerden yansıyarak alıcıya gelen sinyallerin sinyal yansıma hatasını (multipath);  $\varepsilon_r^s$  ise kod ve faz gözlemlerinin gürültüsünü ifade etmektedir (Cai and Gao 2008).

### 2.2 Varyometrik Yaklaşım

Dinamik yüklerin etkisi sonucu oluşan hareketler, hiçbir internet servis bilgisine veya hassas yörünge/saat düzeltme bilgisine gerek duymadan tek bir GNSS alıcısı kullanılarak RT-VADASE yaklaşımı ile geçek zamanlı olarak izlenebilmektedir (Colosimo et al. 2011). Bu yöntem her GNSS alıcısında bulunmamakla birlikte bu yaklaşım opsiyonel olup GNSS alıcısı uydu gözlemlerini toplarken içerisine gömülü VADASE algoritmasıyla epoklar arası deplasmanlar (hız bileşenleri) hesaplanmaktadır. Bunun için Varyometrik yaklaşım, ardışık iki epok arasındaki faz gözlemlerinin iyonosferden bağımsız zamanlar arası tekli farkına ( $\Delta$ ) dayanmaktadır (Colosimo et al. 2011). Bu yaklaşımın matematiksel modeli Eşitlik 3'te ifade edilmiştir. RT-VADASE yaklaşımında GNSS alıcıları sürekli gözlem yaptığı varsayılarak;

$$\alpha[\lambda\Delta\phi_r^s]_{L1} + \beta[\lambda\Delta\phi_r^s]_{L2} = (e_r^s \cdot \Delta\xi_r + c\Delta\delta t_r) + ([\Delta\rho_r^s]_{OR} - c\Delta\delta t^s + \Delta T_r^s + [\Delta\rho_r^s]_{EtOl} + \Delta p_r^s) + \Delta m_r^s + \Delta\varepsilon_r^s \quad (3)$$

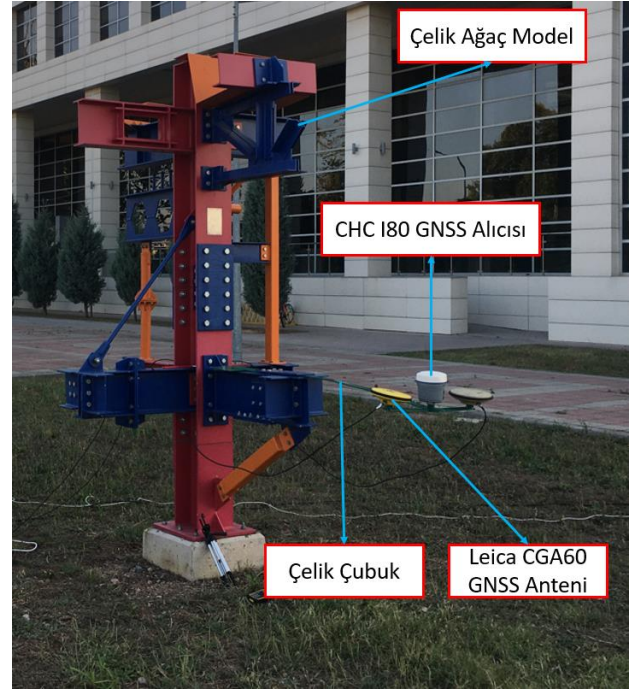
Eşitlik 3'te alt simge olarak ifade edilen  $L1$  ve  $L2$  taşıyıcı frekansları;  $\alpha$  ve  $\beta$  iyonosferden bağımsız kombinasyonun katsayılarını;  $\Delta\phi_r^s$  uyduya ( $s$ ) göre alıcının ( $r$ ) taşıyıcı faz gözlemini;  $\lambda$  taşıyıcı faz dalga boyunu;  $e_r^s$  uydu ile alıcı arasındaki birim vektörü;  $\Delta\xi_r$  ise ardışık iki epok arasındaki hız değişim vektörünü ve bu iki vektör arasındaki  $\cdot$  sembol ise skaler çarpımı temsil etmektedir. Ayrıca  $c$  boşluktaki ışık hızını;  $\Delta\delta t_r$  alıcı saat hatasını;  $\Delta\delta t^s$  uydu saat hatasını;  $\Delta p_r^s$  uzunluk biriminde uydu ile alıcı arasındaki geometrik mesafeyi;  $[\Delta\rho_r^s]_{OR}$  uydunun yapmış olduğu yörünge hareketi ve dünyanın hareketinden kaynaklı oluşan geometrik değişimi;  $[\Delta\rho_r^s]_{EtOl}$  katı dünya gelgitinin ve okyanus yüklemesinden kaynaklı geometrik değişimi;  $\Delta T_r^s$  Saastamoinen modeline göre hesaplanabilen troposferik zenith gecikmesinin zamana bağlı değişimini;  $\Delta m_r^s$  ve  $\Delta\varepsilon_r^s$  uydu ile alıcı arasında

sırasıyla multipath ve gürültüyü ifade etmektedir (Colosimo et al. 2011).

Varyometrik yaklaşımın gerçek zamanlı, epoklar arası farkları alınıp sürekli gözlem yapıldığı varsayılarak gözlem yapılan noktaya ait doğrudan 3 boyutlu hız bileşenlerini vermektedir. Böylece bu yaklaşım yeryüzünde dinamik hareketlerin izlenilmesinde ve tespitinde meydana gelen yer değiştirmeleri yakalayabilmektedir. Ayrıca yüksek frekanslı (20 Hz veya daha fazla) çoklu-GNSS uydu gözlemlerine dayalı çözüm yapılabilmektedir.

### 2.3 Deney Tasarımı

Bu bölümde mühendislik yapılarında meydana gelen düşey dinamik hareketlerin çoklu-GNSS RT-VADASE yöntemi ile gerçek zamanlı izlenilmesi ve dinamik hareketlerin tespit edilmesi için gerçekleştirilen deney tasarımı anlatılmaktadır. Mühendislik yapılarında meydana gelen düşey dinamik hareketleri incelemek için üzerine farklı sensörler yerleştirilip bir ucu sabitlenebilen ve diğer ucu sönümlü harmonik hareketler yapmaya elverişli boyu 130 cm, genişliği 3.8 cm ve kalınlığı 0.45 cm olan çelik yassı çubuk ile dinamik hareketlerin simülasyonu yapılmıştır. Köprü gibi gerçek objelerde yapılan gözlemlerde GNSS sinyallerinin kule, askı kablosu ve ana kablo vb. köprü üst elemanlarından yansması sonucu multipath etkisi oluşmaktadır. Benzer durumu deney tasarımında oluşturmak için tamamı çelikten yapılmış ve birbirine bulon (cıvata) ile bağlanmış çelik ağaç model kullanılmıştır. Ayrıca Şekil 1'de görülen bina hem sinyal engelleme etkisi hem de sinyal yansıma etkisi oluşturmaktadır. Çelik ağaç model üzerine monte edilen çelik yassı simülasyon çubuğun, hareketli kısmına çoklu-GNSS RT-VADASE yöntemi için çift frekanslı GPS, GLONASS, Galileo ve BeiDou uydu gözlem verilerini toplayabilen ve 20 Hz örneklem aralığına sahip Leica GR30 alıcısına bağlı harici Leica CGA60 GNSS anteni yerleştirilerek dinamik hareketleri yakalayabilme kabiliyeti incelenmiştir.



Şekil 1. Sönümlü düşey harmonik hareketlerin gerçekleştirildiği deney düzeneği

VADASE yönteminin performansını değerlendirmek için 2 çift frekanslı 20 Hz örneklem aralığına sahip GPS, GLONASS, Galileo ve BeiDou uydu gözlem verileri toplayan CHC I80 GNSS alıcısı kullanılarak ve birçok çalışmada geniş bir şekilde kullanılan bağıl konum belirleme yöntemiyle çözüm yapılmıştır. Deney boyunca 1 GNSS alıcısı deney yapılan yerin yaklaşık 75 metre uzağında sabit olarak kurulup, veri toplarken diğer GNSS alıcısı çelik çubuğun üzerine gezici olarak yerleştirilmiştir. Çelik çubuk üzerine yerleştirilen bu GNSS alıcısı ile ayrıca sonradan değerlendirme yapılması için Wuhan Üniversitesinin üretmiş olduğu uydu yörünge ve saat düzeltmeleri ilgili internet servisinden alınıp, açık kaynaklı yazılım paketi olan RTKLIB yazılımının RTKPOST modülü kullanılarak elde edilen PP-PPP çözümleri ile sonuçlar karşılaştırılmıştır (Int Kyn.1). Tüm deney boyunca GNSS alıcılarına ait GNSS antenlerinin birbirlerinin uydu görünürlüğüne etkilememesi için yaklaşık eşit seviyede tutulmuştur. Ayrıca aynı koşullar altında ve uydu görünürlüğünde gözlemler yapılmıştır.

Çalışmada RT-VADASE yöntemi ile elde edilen çözümler doğrudan yer değiştirme bilgisini verirken, bağıl konum belirleme ve PP-PPP yöntemi ile elde edilen çözümlerde GPS alıcı anteninin üç boyutlu koordinat bileşenleri, yer merkezli yer sabit

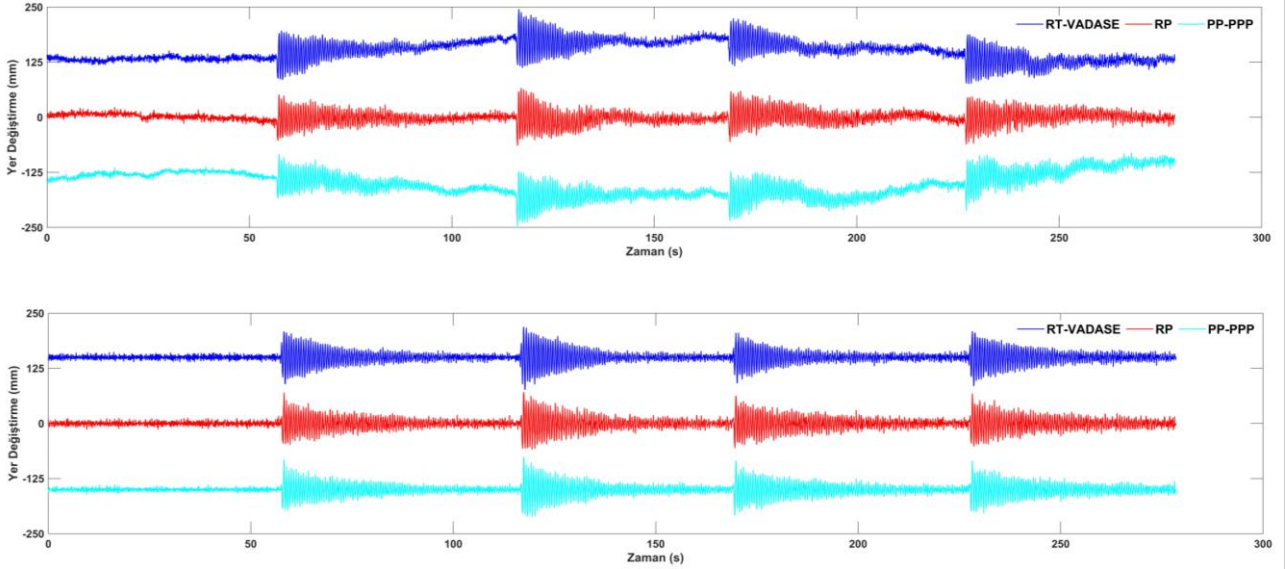
koordinat sisteminde (ECEF) belirlenmiştir. Düşey yönde oluşturulan dinamik hareketlerin tespit edilmesinde bulunan kartezyen koordinatlar anlamlı olmadığından dolayı, çözümlerden elde edilen jeosentrik koordinatların, toposentrik koordinat sistemine dönüşümü yapılmıştır (Yigit 2016).

### 3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde düşey yönlü dinamik hareketlerin hiçbir dış kaynaktan gelecek bilgiye (hassas yörünge ve saat bilgisi, referans GNSS alıcısı) ve bu bilgilerin kullanıcıya aktarılacağı internet bağlantısına veya yer sabit uydulara bağlı kalmadan tek bir GNSS alıcısı ile doğrudan yer değiştirmelerin elde edildiği RT-VADASE yönteminin performansı, toplanan GPS, GLONASS, Galileo ve BeiDou uydu gözlemleri ile değerlendirilmiştir. Deney boyunca düşey sönümlü harmonik hareketlerin tespit edilmesinde birçok çalışmada geniş bir şekilde kullanılan bağıl konum belirleme yöntemi referans alınmıştır. Ayrıca deney sonrasında Wuhan Üniversitesinin ürettiği uydu yörünge ve saat düzeltme bilgileriyle, günümüzde mühendislik yapılarının dinamik hareketlerini yakalayabilmek için yaygın olarak kullanılan PP-PPP yöntemiyle çözüm yapılmıştır. Bu çalışmada RT-VADASE yöntemi, bağıl konum belirleme ve PP-PPP yöntemine göre yüksek frekanslı çoklu-GNSS çözümlerinde alternatif olarak kullanılıp kullanılamayacağını araştırmak için üç yöntem hem zaman hem de frekans alanında karşılaştırılmıştır.

Sönümlü harmonik hareketlerin üretilmesi için deney esnasında çelik çubuğun serbest ucuna yaklaşık 3 ila 10 cm arasında yer değiştiren aşağı yönlü itme kuvveti uygulanmıştır. RT-VADASE ve PP-PPP yöntemiyle yapılan çözümlerin her ikisinde de tüm durumlarda zaman alanında düşey yönlü yer değiştirmelerde dalgalanmalar görülmektedir. Bu davranışların sebepleri, PP-PPP yöntemi için yakınsama süresi (Cai 2009) ve faz belirsizliği çözümünden kaynaklanırken, RT-VADASE yönteminde epok epok yapılan hız tahminlerinden yer değiştirmeleri bulmak için hız bileşenlerinin integrali alınarak zamanla biriken yer

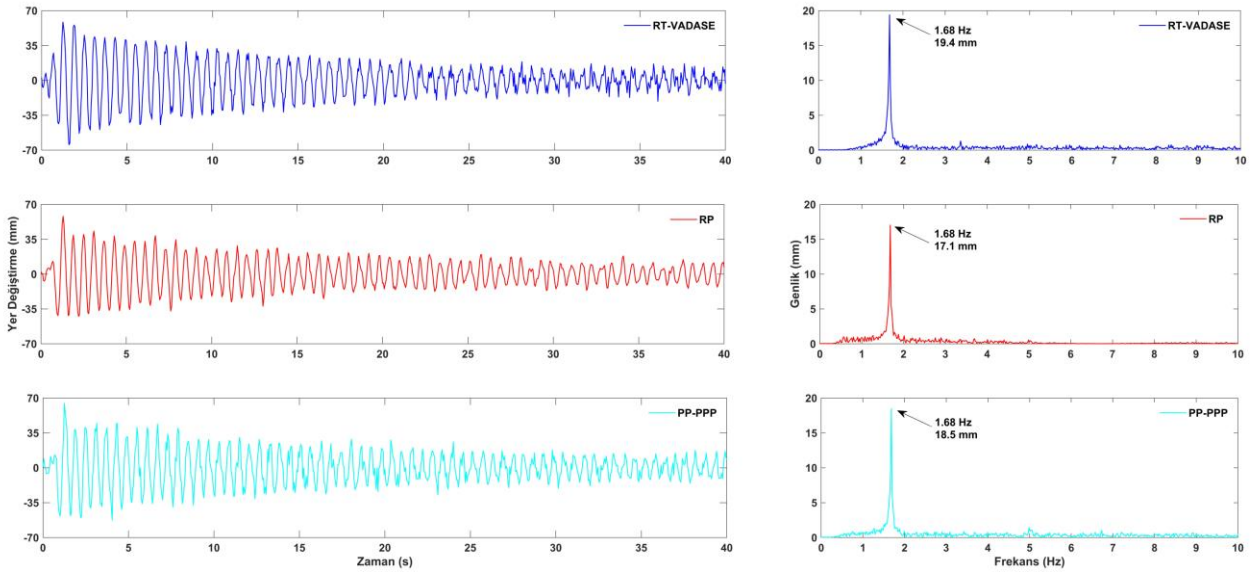
değiştirmelerin olası yanlış modellemeden kaynaklı hataların birikmesi sonucu yer değiştirmelerde dalgalanmalar ortaya çıkmaktadır. (Branzanti *et al.* 2016). Bu çalışmanın amacı kısa süreli (15-30s) dinamik hareketlerin RT-VADASE yöntemiyle tespit edilmesine odaklı olduğu için yakınsamadan ve modelden kaynaklı uzun süreli dalgalanmalar önemli bir sorun teşkil etmemektedir. Ayrıca bağıl konum belirleme yöntemi ile elde edilen yer değiştirmelerin tüm durum boyunca tutarlı olduğu görülmüştür. Kısa ve uzun periyotlu dalgalanmaların ortandan kaldırılabilmesi için farklı filtrelemeler kullanılabilir. Bunun için çalışmada yapılan deneylere ve kullanılan tüm yöntemlere ait zaman alanında, kesme frekansı 0.5 Hz olan beşinci dereceden bir Butterworth yüksek geçirgen filtresi uygulanarak filtrelenmiştir. Deney boyunca çoklu-GNSS gözlemlerine dayalı RT-VADASE, RP ve PP-PPP yöntemleriyle elde edilen sönümlü harmonik hareketlerin tüm durumları Şekil 2’de gösterilmiştir. Şeklin üst kısmında zaman alanında filtreleme yapılmadan sadece lineer (doğrusal) trendi giderilmiş 4 duruma ait düşey yönlü yer değiştirme bileşeni üç yöntemde açık şekilde görülmesi için birbirleri arasında kayıklık (ofset) verilerek gösterilirken, alt kısmında ise aynı duruma ait yüksek geçirgenli filtre uygulanarak elde edilmiş düşey yönlü yer değiştirme bileşenini göstermektedir. Şekil 2’deki son harmonik salınım deneyi olan durum 4, yöntemlerin zaman ve frekans alanındaki davranışlarını görsel olarak incelemek için örnek olarak seçilmiştir. Şekil 3’te durum 4’ün filtrelenmiş düşey yönlü zaman serisi ve frekans alanında elde edilen Hızlı Fourier Dönüşüm (FFT) spektrumları gösterilmiştir. Şekilde RT-VADASE, RP ve PP-PPP yöntemlerinden elde edilen yer değiştirme zaman serisinin birbiri ile tutarlı olduğu görülmüştür. Bu çalışmadaki temel amaç kullanılan yöntemlerin düşey yönlü dinamik hareketleri yakalayabilme performansını değerlendirmek olduğu için kullanılan 3 yöntemle ait frekans alanında FFT spektruma karşılık gelen baskın frekans ve genlik değerleri birbiri ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.** Düşey sönümlü harmonik hareketlerin filtrelenmemiş (üst) ve filtrelenmiş (alt) yer değıştirme zaman serisi.

Şekil 3’de de görüldüğü gibi elde edilen harmonik salınım frekansları 3 yöntemde de eşit olup 1.68 Hz’dir. Baskın frekansa karşılık gelen genlik değerlerinde ise mm düzeyinde küçük farklılıklar bulunmaktadır. Bu farklılık RT-VADASE ve RP yöntemi arasında 2.3 mm iken, RP ve PPP arasında 0.9 mm’dir. PPP yönteminden elde edilen genlik

değeri referans alınan RP yöntemine daha yakın olmasının sebebi deney esnasında kullanılan alıcı ve anten gürültülerinden kaynaklanmaktadır. VADASE yöntemi için Leica GR30 GNSS alıcısına ait Leica CGA60 GNSS anteni kullanırken diğer iki yöntem için CHC I80 GNSS bütünleşik alıcı ve anteni kullanılmıştır.



**Şekil 3.** Örnek 4.Duruma ait yer değıştirme zaman serisi (sol) ve frekans alanında karşılık gelen FFT spektrumu (sağ).

Deney boyunca yapılan her durum için uygulanan 3 yöntemde ait frekans alanındaki FFT spektrum değerleri Çizelge 1’de özetlenmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi her duruma ait düşey yönlü salınım frekans değerlerinin kullanılan üç yöntemle de başarılı bir şekilde yakalanabildiği görülmüştür. Baskın frekansa karşılık gelen genlik değerlerinde mm seviyesinde farklılıklar vardır. Deneylerde

referans alınan RP yöntemine göre RT-VADASE yönteminin genlik değerlerindeki farklılık 1.6 mm ila 3.2 mm arasında değışmekteyken PPP yönteminde bu farklılık 1.1 mm ila 1.6 mm arasında değışmektedir. Sonuçlara bakıldığında düşey dinamik hareketlerin mühendislik yapılarında meydana getirdiği doğal frekansları RT-VADASE yöntemiyle tespit edilebileceği açıkça

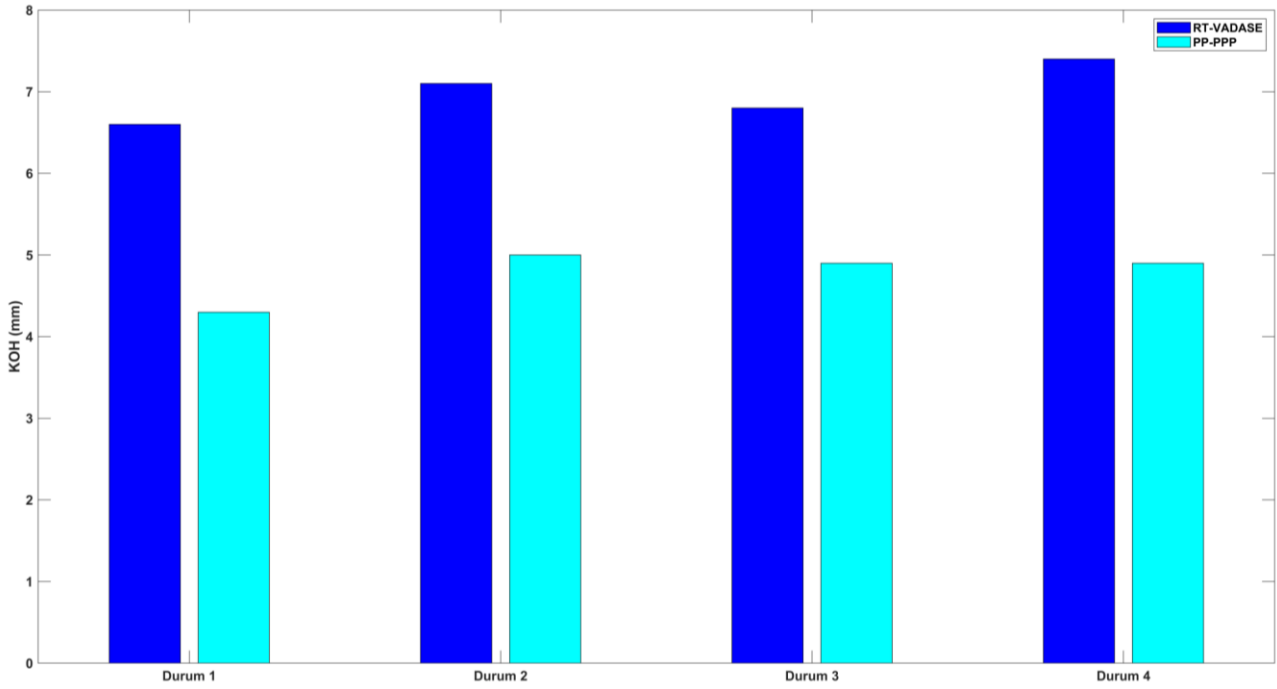


görülmüştür. RT-VADASE yönteminin zaman alanındaki performanslarını incelemek için RP yöntemi referans alınarak Karesel ortalama hata (KOH) değerleri hesaplanmış ve Şekil 4'de çubuk grafiği şeklinde gösterilmiştir. Tüm deney durumlarına bakıldığında RT-VADASE yönteminin PP-PPP yöntemine göre KOH değerleri 1-2 mm daha yüksek çıkmıştır. PP-PPP yönteminin RT-VADASE yöntemine göre KOH değerlerinin daha küçük çıkmasının nedeni bağıl konum belirlemede kullanılan aynı gezici alıcı antenin kullanılmasından dolayıdır. Bu çalışmada PP-PPP ve RT-VADASE yönteminin birbirlerine göre üstünlükleri değil yakınsaması araştırılmıştır.

Çizelge 1. Tüm durumlara ait FFT spektrum değerleri

Düşey Harmonik Salınımlar	RT-VADASE		Bağıl		PPP	
	Frek. (Hz)	Gen. (mm)	Frek. (Hz)	Gen. (mm)	Frek. (Hz)	Gen. (mm)
Durum 1	1.68	17.4	1.68	14.6	1.68	15.7
Durum 2	1.68	23.6	1.68	20.4	1.68	22.0
Durum 3	1.68	19.1	1.68	20.7	1.68	22.0
Durum 4	1.68	19.4	1.69	17.1	1.68	18.5

Yöntemlerin daha detaylı karşılaştırılmasının yapılabilmesi için bağıl GNSS yönteminden bağımsız sensörlerden elde edilmiş veriler referans alınarak değerlendirilmesi gerekmektedir.



Şekil 4 Deney boyunca tüm durumlar için VADASE ve PPP yöntemleri ve RP yöntemi arasındaki farkların KOH değerleri

Yöntemlerin KOH değerlerindeki bu fark mm seviyesindedir. Zaman alanındaki sonuçlar gerçek zamanlı VADASE yönteminin yüksek frekanslı GNSS alıcısıyla mühendislik yapılarında meydana gelebilecek düşey yönlü hareketlerin referans bir alıcıya ihtiyaç duymadan deplasmanları yakalama performansının mm seviyesinde olduğu açıkça gösterilmiştir. Ayrıca RP yönteminin, deprem şiddeti yüksek olan yer kabuğu hareketlerinde sabit noktanın yer değiştirmesinden kaynaklı sınırlamalar ve PP-PPP yönteminde kullanılan Final ürünlerinin 13 ila 17 gün süreyle kullanıcıya ulaşmasından dolayı, RT-VADASE yönteminin önemini ortaya çıkarmaktadır. Böylece

mühendislik yapılarında meydana gelebilecek hareketlerin anlık olarak hiçbir dış parametreye bağlı kalmadan RT-VADASE yöntemiyle değerlendirilebileceği net bir şekilde görülmüştür.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, tek bir GNSS alıcısı kullanarak, hiçbir dış parametreye bağlı kalmadan çoklu-GNSS gözlemlerine dayalı RT-VADASE yaklaşımının düşey dinamik hareketleri gerçek zamanlı yakalama performansı değerlendirilmiştir. Deneylerde gerçek zamanlı olarak düşey sönümlü harmonik hareketlerin yakalanmasında VADASE yönteminin doğruluğunu incelemek için bağıl

konum belirleme ve PP-PPP yöntemiyle çözümler yapılmıştır. Düşey sönümlü harmonik hareketlerin, frekans alanında değerlendirildiğinde, çoklu-GNSS gözlemlerine dayalı RT-VADASE yönteminin tüm durumlarda frekanslarının diğer yöntemlerle aynı olduğu açıkça görülmüştür. Baskın frekanslara karşılık gelen genlik değerlerinin ise mm seviyesinde küçük farklılıklar görülmekte olsa da RT-VADASE yönteminin, düşey harmonik salınımlarda başarılı sonuçlar verdiği açıktır. Ayrıca RT-VADASE yönteminin oluşturulan düşey sönümlü harmonik hareketlerde zaman alanındaki performansını incelemek için istatistiksel analizler yapılmıştır. RT-VADASE yönteminin, PP-PPP yöntemine göre mm seviyesinde farklılık göstermesine rağmen düşey dinamik hareketlerin yakalanmasında cm altında başarılı sonuçlar göstermiştir. Bununla birlikte, mühendislik yapılarında meydana gelecek dinamik hareketleri izleme çalışmalarında kullanılacak GNSS tabanlı alıcı antenlerin sinyal gürültü oranına bakılarak düşük sinyal gürültü oranlarına sahip jeodezik GNSS alıcıları tercih edilmelidir. Ayrıca günümüze kadar olan çalışmalarda düşey dinamik hareketlerin tespiti için referans alınan bağıl konum belirleme yönteminde kullanılan GNSS alıcıları yerine ilerleyen çalışmalarda GNSS gözlemlerinden bağımsız, çok yüksek hassasiyette, doğrudan yer değiştirmeleri ölçebilen sensörler kullanılması ve RT-VADASE yönteminin daha kapsamlı değerlendirilmesi düşünülmektedir.

Düşey sönümlü harmonik hareketlerin sonuçlarına bakıldığında günümüzde meydana gelen yer kabuğu hareketleri, rüzgâr yükü, trafik yükü gibi dinamik yüklerden kaynaklı mühendislik yapılarında oluşan düşey titreşimlerin, gerçek zamanlı çoklu-GNSS gözlemlerine dayalı yüksek frekanslı tek bir GNSS alıcının hiçbir dış parametreye bağlı kalmadan RT-VADASE yöntemi ile izlenebileceği ve güvenilir sonuçlar vereceği açıkça gösterilmiştir. Bununla birlikte RT-VADASE yöntemi, yapı sağlığı izleme uygulamalarında yapıda meydana gelen yatay yer değiştirmelerin yanı sıra düşey yer değiştirmelerin yapıda hasar verici veya yıkıcı etkiler yaratabileceğinden dolayı gerçek zamanlı yapı sağlığı izlemesine ve hızlı

tehlike değerlendirmesi yapılabilmesine katkı sağlayabilecektir.

### **Teşekkür**

Bu çalışmada sağlamış oldukları donanım ve yazılım destekleri için Sistem A.Ş., PP-PPP çözümde kullanılan açık kaynaklı RTKLİB yazılımı için Araştırmacı Tomojo Takasu'ya, ve Çoklu-GNSS uydu yörünge ve saat düzeltmesi sağlayan Uluslararası GNSS Servisine (IGS) teşekkür ederiz.

### **5. Kaynaklar**

- Alcay, S., Turgut, M., 2017. Performance Evaluation of Real-Time Precise Point Positioning Method. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **95**, 032023. DOI:10.1088/1755-1315/95/3/032023.
- Alçay, S., 2019. Investigation of The Positioning Performance of Real Time Precise Point Positioning Method (RT-PPP) In Terms Of Accuracy And Precision. *Omer Halis Demir University Journal of Engineering Science*, **8**(1), 121-133.
- Alcay, S., Turgut, M., 2021. Evaluation of the Positioning Performance of Multi-GNSS RT-PPP Method. *Arabian Journal of Geosciences*, **14**(155), DOI: <https://doi.org/10.1007/s12517-021-065344>.
- Alkan, R. M., Mutlu, B. 2022. IGS-RTS ürünleri kullanılarak gerçek-zamanlı hassas nokta konumlama (RT-PPP) tekniğinin performans analizi: Antarktika örneği. *Yerbilimleri*, **43**(1),76-95, 1050124.
- Avallone, A., Marzario, M., Cirella, A., Piatanesi, A., Rovelli, A., Di Alessandro, C., D'Anastasio, E., D'Agostino, N., Giuliani, R., Mattone, M. 2011. Very high rate (10 Hz) GPS seismology for moderate-magnitude earthquakes: the case of the Mw6.3 L'Aquila. (central Italy) event. *Journal of Geophysical Research*, **116**, B02305.
- Benedetti, E., Branzanti, M., Biagi, L., Colosimo, G., Mazzoni, A., Crespi, M., 2014. Global Navigation Satellite Systems Seismology for the 2012 Mw 6.1 Emilia Earthquake: Exploiting the VADASE Algorithm. *Seismological Research Letters*, **85**, 649–656.
- Bezicioğlu, M., Karadeniz, B., Yiğit, C.Ö., Dindar, A.A., Bezir, F., Avcı, Ö., 2022. Gerçek Zamanlı GNSS VADASE Yaklaşımının Dinamik Deplasmanları Yakalayabilme Kabiliyetinin İncelenmesi. *Harita Dergisi*, **167**, 1-11.

- Branzanti, M., Colosimo, G., Crespi, M., Mazzoni, A., 2013. GPS near-real-time coseismic displacements for the great Tohoku-oki earthquake. *Institute of Electrical and Electronics Engineer Geoscience and Remote Sensing Letters*, **10**(2), 372-376.
- Breuer, P., Chmielewski, T., Górski P., Konopka, E., Tarczyński, L., 2008. The Stuttgart TV Tower displacement of the top caused by the effects of sun and wind. *Engineering Structures*, **30**, 2771–2781.
- Cai, C. and Gao, Y., 2008. Precise Point Positioning Using Combined GPS and GLONASS Observations. *Journal of Global Positioning Systems*, **6**(1), 13–22. doi:10.1017/S0373463313000039
- Colosimo, G., Crespi, M., Mazzoni, A., 2011. Real-time GPS seismology with a stand-alone receiver: A preliminary feasibility demonstration. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, **116**(11), 1–14.
- Çelebi, M., 2000. GPS in dynamic monitoring of long-period structures. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*. **20**, 477–483.
- Elsobeiey, M., Al-Harbi, S., 2016. Performance of real-time Precise Point Positioning using IGS real-time service. *GPS Solutions*, **20**(3), 565–571.
- Erdoğan, H., Akpınar, B., Gülal, E., Ata, E., 2007. Monitoring the dynamic behaviors of the Bosphorus Bridge by GPS during Eurasia Marathon. *Nonlinear Processes in Geophysics*, **14**, 513-523.
- Fratarcangeli, F., Ravanelli, M., Mazzoni, A., Colosimo, G., Benedetti, E., Branzanti, M., Savastano, G., Verkhoglyadova, O., Komjathy, A., Crespi, M., 2018. The variometric approach to real-time high-frequency geodesy. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, **29**, 95–108.
- Ge, M., Dousa, J., Li, X., Ramatschi, M., Nischan, T., Wickert, J., 2012. A novel real-time precise positioning service system: global precise point positioning with regional augmentation. *Journal of Global Positioning Systems*, **11**(1), 2–10.
- Geng, J., Teferle, F.N., Meng, X., Dodson, A.H., 2010. Towards PPP-RTK: ambiguity resolution in real-time precise point positioning. *Advances in Space Research*, **47**(10), 1664–1673.
- Geng, T., Xie, X., Fang, R., Su, X., Zhao, Q., Liu, G., 2016. Real-time capture of seismic waves using high-rate multi-GNSS observations: application to the 2015 mw 7.8 Nepal earthquake. *Geophysical Research Letters*, **43**(1), 161–167.
- Hadas, T., Bosy, J., 2015. IGS RTS precise orbits and clocks verification and quality degradation over time. *GPS Solutions*, **19**(1), 93–105.
- Hung, H.K., Rau, R.J., Benedetti, E., Branzanti, M., Mazzoni, A., Colosimo, G., Crespi, M., 2017. GPS Seismology for a moderate magnitude earthquake: Lessons learned from the analysis of the 31 October 2013 ML 6.4 Ruisui (Taiwan) earthquake. *Annals of Geophysics*, **60**(5), S0553, doi: 10.4401/ag-7399.
- Kalooop, M. R., Yigit, C. O., and Hu, J. H., 2018. Analysis of the dynamic behavior of structures using the high-rate GNSS-PPP method combined with a wavelet-neural model: Numerical simulation and experimental tests. *Advances in Space Research*, **61**(6), 1512–1524.
- Kouba, J. and Heroux, P., 2001. Precise Point Positioning using IGS orbit and clock products. *GPS Solutions*, **5**(2), 12-28.
- Kouba, J., 2009. A Guide to using international GNSS Service (IGS) Products. *Geodetic Survey Division, Natural Resources Canada, Ottawa*, 6-34.
- Krzan, G. and Przechodzinski, P., 2016. GPS/GLONASS Precise Point Positioning with IGS Real-time service product. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, **13**(1), 69–81.
- Li, X., Ge, L., Ambikairajah, E., Rizos, C., Tamura, Y., Yoshida, A., 2006. Full-scale structural monitoring using an integrated GPS and accelerometer system. *GPS Solutions*, **10**, 233–247.
- Li, X., Guo, B., Lu, C., Ge, M., Wickert, J., Schuh, H., 2014. Real-time GNSS seismology using a single receiver. *Geophysical Journal International*, **198**(1), 72–89.
- Li, X., Zheng, K., Li, X., Liu, G., Ge, M., Wickert, J., Schuh, H., 2019. Real-time capturing of seismic waveforms using high-rate BDS, GPS and GLONASS observations: the 2017 Mw 6.5 Jiuzhaigou earthquake in China. *GPS Solutions*, **23**(1), 1–12.
- Martín, A., Anquela, A.B., Dimas-Pagés, A., Cos-Gayón, F., 2015. Validation of performance of real-time kinematic PPP. A possible tool for deformation monitoring. *Measurement*, **69**, 95–108.
- Moschas, F., Avallone, A., Saltogianni, V., Stiros, S. C., 2014. Strong motion displacement waveforms using 10-Hz precise point positioning GPS: An assessment based on free oscillation experiments. *Earthquake Engineering and Structural Dynamics*, **43**(12), 1853–1866.
- Nakamura, S.I., 2000. GPS measurement of wind-induced suspension bridge girder displacements. *Journal of Structural Engineering*, **126**(12), 1413–1419.

- Nie, Z., Zhang, R., Liu, G., Jia, Z., Wang, D., Zhou, Y., Lin, M., 2016. GNSS seismometer: Seismic phase recognition of real-time high-rate GNSS deformation waves. *Journal of Applied Geophysics*, **135**, 328–337.
- Park, H.S., Sohn, H.G., Kim, I.S., Park, J.H., 2008. Application of GPS to monitoring of wind-induced responses of high-rise buildings. *Structural Design of Tall and Special Buildings*, **17**, 117–132.
- Paziewski, J., Sieradzki, R., Baryla, R., 2018. Multi-GNSS high-rate RTK, PPP and novel direct phase observation processing method: Application to precise dynamic displacement detection. *Measurement Science and Technology*, **29**(3), 035002.
- Roberts, G.W., Meng, X., Dodson, A., 2004. Integrating a Global Positioning System and accelerometers to monitor deflection of bridges. *Journal of Surveying Engineering*, **130**, 65–72.
- Shu, Y., Shi, Y., Xu, P., Niu, X., Liu, J., 2017. Error analysis of high-rate GNSS precise point positioning for seismic wave measurement. *Advances in Space Research*, **59**(11), 2691–2713.
- Tamura, Y., Matsui, M., Pagnini, L.C., Ishibashi, R., Yoshida, A. 2002. Measurement of wind-induced response of buildings using RTK-GPS. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **90**(12), 1783–1793.
- Tang, X., Roberts, G. W., Li, X., Hancock, C., 2017. Real-time kinematic PPP GPS for structure monitoring applied on the Severn suspension bridge, UK. *Advances in Space Research*, **60**(5), 925–937.
- Tesolin, F., Vitti, A., Mazzoni, A., Crespi, M., 2019. Impact of Galileo data on the solutions of the variometric approach for displacement analysis. *Advances in Space Research*, **63**(9), 3053-3061.
- Wang, G.Q., 2013. Millimeter-accuracy GPS landslide monitoring using precise point positioning with single receiver phase ambiguity (PPP-SRPA) resolution: a case study in Puerto Rico. *Journal of Geodetic Science*, **3**(1), 22–31.
- Xu, L., Guo, J.J., Jiang, J.J., 2002. Time–frequency analysis of a suspension bridge based on GPS. *Journal of Sound and Vibration*, **254**, 105–116.
- Xu, P., Shi, C., Fang, R., Liu, J., Niu, X., Zhang, Q., Yanagidani, T., 2013. High-rate precise point positioning (PPP) to measure seismic wave motions: an experimental comparison of GPS PPP with inertial measurement units. *Journal of Geodesy*, **87**(4), 361–372, doi:http://dx.doi.org/ 10.1007/s00190-012-0606-z.
- Xu, P., Shu, Y., Niu, X., Yao, W., Chen, Q., 2019. High-rate multi-GNSS attitude determination: Experiments, comparisons with inertial measurement units and applications of GNSS rotational seismology to the 2011 Tohoku Mw9.0 earthquake. *Measurement Science and Technology*, **30**(2), 024003.
- Yigit, C.O. and Eralp, G., 2017. Experimental testing of high-rate GNSS precise point positioning (PPP) method for detecting dynamic vertical displacement response of engineering structures. *Geomatics Natural Hazards and Risk*, **8**(2), 893-904.
- Yigit, C. O., 2016. Experimental assessment of post-processed kinematic precise point positioning method for structural health monitoring. *Geomatics Natural Hazards Risk*, **7**(1), 363–380.
- Yigit, C.O., Li, X., Inal, C., Ge, L., Yetkin, M., 2010. Preliminary evaluation of precise inclination sensor and GPS for monitoring full-scale dynamic response of a tall reinforced concrete building. *Journal of Applied Geodesy*, **4**, 103–113.
- Zhang, Y., Nie, Z., Wang, Z., Wu, H., Xu, X., 2021. Real-time coseismic displacement retrieval based on temporal point positioning with igs rts correction products. *Sensors*, **21**(2), 1-17.
- Zheng, K., Zhang, X., Li, X., Li, P., Sang, J., Ma, T., Schuh, H., 2019. Capturing coseismic displacement in real time with mixed single- and dual-frequency receivers: application to the 2018 Mw7.9 Alaska earthquake. *GPS Solutions*, **23**(1), 1–14.
- Zumberge, J.F., Heflin, M.B., Jefferson, D.C., Watkins, M.M., Webb, F.H., 1997. Precise point positioning for the efficient and robust analysis of GPS data from large networks. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, **102**(B3), 5005–5017.

#### **İnternet kaynakları**

1-ftp://igs.gnsswhu.cn/pub/whu/phasebias, (05.12.2021)

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035504 (637-644)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035504 (637-644)

DOI: 10.35414/akufemubid.1068011

Araştırma Makalesi / Research Article

## Deprem Sonrası Kadastral Noktaların Koordinatlarının Güncellenmesi: 20.07.2017 Bodrum Kos Depremi Örneği

Fuat ÇINAR<sup>1,2</sup>, İbrahim TİRYAKIOĞLU<sup>2,3\*</sup><sup>1</sup> Milas Kadastro Müdürlüğü Milas Muğla.<sup>2</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.<sup>3</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi Deprem Uygulama ve Araştırma Merkezi, Afyonkarahisar.Sorumlu yazar e-posta: itiryakioglu@aku.edu.tr  
cinarf48@gmail.comORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4954-7109>ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1660-7099>

Geliş Tarihi: 09.02.2022

Kabul Tarihi: 09.05.2022

### Öz

#### Anahtar kelimeler

Bodrum; Deprem;  
GNSS; GAMIT/GLOBK

Bu araştırmada, 20.07.2017 (Mw:6.6) Bodrum-Kos depremi sonrası bölgede bulunan nirengi ve poligonlardaki koordinat değişimleri hesaplanmıştır. Beş sürekli GNSS istasyonu ile sekiz nirengi noktasında deprem sonrası GNSS oturumları yapılmıştır. Elde edilen koordinatlar ile deprem öncesi koordinatlar karşılaştırılarak jeodezik altyapıda meydana gelen deformasyon belirlenerek deformasyon haritaları oluşturulmuştur. Elde edilen deformasyon haritalarını kontrol etmek için 44 nirengi ve poligon noktasında 300 epok CORS-TR ağına bağlı olarak ölçü yapılmıştır. Bu ölçüler sonucunda hesaplanan deformasyonlarla Bodrum yarımadasının batı bölümünde, üretilen deformasyon haritaları ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Yarımadanın doğusunda meydana gelen deformasyonun üretilen haritalarla uyum içinde olmadığı ve bu bölgelerde jeodezik altyapı yenileme çalışmalarının yapılabileceği değerlendirilmiştir.

## Updating the Coordinates of the Cadastral Sites After the Earthquake: Example of the 20.07.2017 Bodrum-Kos Earthquake

### Abstract

#### Keywords

Bodrum; Earthquake;  
GNSS; GAMIT/GLOBK

In this study, the coordinate changes of the benchmarks and survey marks after the 20.07.2017 (MW:6.6) Bodrum-Kos earthquake were calculated. Post-earthquake GNSS measurements were collected on five continuously operating reference stations and eight benchmarks in the region. By comparing the obtained coordinates with the ones before the earthquake, the deformation occurred in the geodetic infrastructure was determined and the deformation maps were created. To control the resulting deformation maps, the real-time GNSS measurements were made at the total of 44 benchmarks and survey marks with 300-epoch using CORS-TR network. These measurements showed that the deformations calculated in the western part of the Bodrum peninsula are consistent with the deformation maps produced. The deformation in the eastern part of Bodrum peninsula is not in line with the maps produced, and therefore geodetic infrastructure renovation works can be carried out in these areas.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Büyük depremler sonucu yer kabuğunda önemli deformasyonlar meydana gelmektedir. Bu deformasyonlar 1990 yılların başlarında GNSS teknolojisinin kullanımıyla hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bu deformasyonlar sürekli gözlem yapan GNSS istasyonları ile belirlendiği gibi belli periyotlarda yapılan GNSS ölçüleri ile de belirlene bilmektedir. Yine bu yöntemle yer hareketinin olduğu bölge ve civarında tektonik hareketlilik sonrası jeodezik ve kadastral altyapıda meydana

gelen deformasyonlarda tespit edilebilmektedir (Tiryakioğlu 2015, Eyübagil vd. 2021, Yalvaç 2020, Yavaşoğlu vd. 2021).

Kadastral çalışmalarda son yıllarda poligon ve nirengi gibi yer kontrol noktalarından bağımsız uydu tabanlı ölçüler yapılırsa da; yol, hızlı tren ve baraj inşaat çalışmalarında bu noktalar üretilmekte ve kullanılmaktadır. Dolayısıyla büyük tektonik hareketlerden sonra bölgedeki kadastral noktalarda

güncelleme yapılması zorunluluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu konuyla ilgili ülkemizde birçok çalışma yapılmakla beraber özellikle 17 Ağustos 1999 Gölcük depremi sonrası, bölgedeki TUTGA noktaları ve diğer yer kontrol noktalarındaki yer değiştirmelerin büyüklüğü kadastral altyapının da yenilenmesi gerektiğini bir kez daha ortaya koymuştur. 17 Ağustos 1999 tarihinde meydana gelen Gölcük Depremi sonrası GNSS ile tektonik hareketlerin takip çalışması Marmara bölgesinde yoğunlaşmıştır (McClusky vd. 2000, Özkan vd. 2010, Doğan 2007)

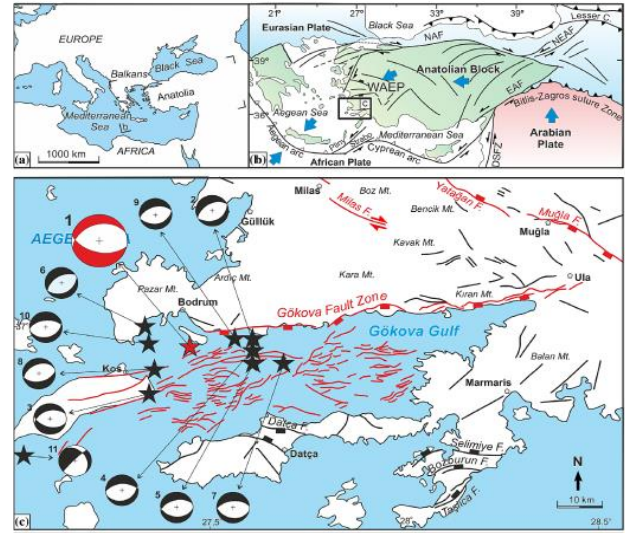
Temel kurulum amacı tektonik hareketlerin izlenmesi olmasa da 2008 yılında aktif hale gelen sabit GNSS istasyonları (TUSAGA-Aktif) bu kapsamda yapılan birçok çalışmaya altlık olmuştur. (Uzel vd. 2013, Tiryakioğlu 2015, Tiryakioğlu vd. 2017a, b, Tiryakioğlu vd. 2018a-b, Eyübagil vd. 2021, Yavaşoğlu vd. 2021, Gezgin vd. 2022). Farklı tipteki tektonik deformasyonların hesaplanmasında sabit GNSS istasyonlarının zaman serileri incelenerek önemli sonuçlar elde edilmiştir (Gülal vd. 2013, Tiryakioğlu vd. 2018c, Oktar vd. 2022). Ancak sabit istasyon kurulumu takibi işletmesi oldukça maliyetli bir iştir. Bu nedenle sürekli veri toplayan sabit GNSS istasyonları yerine belirlenen noktalarda periyodik olarak ölçü yapılması ve bu ölçülerden elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle de tektonik hareketleri inceleyen bir çok güncel çalışma vardır (Özener vd. 2010, Tatar vd. 2012, Poyraz vd. 2019, Yıldız vd. 2020, Aktuğ vd. 2021, Doğan vd. 2021, Yavaşoğlu vd. 2021, Gezgin vd. 2022).

Bu çalışmada ülkemizin önemli turizm lokasyonlarından olan, bu özelliğiyle dışarıdan göç alma durumu yüksek seviyede, nüfus sayısı her geçen gün artan Bodrum yarımadasında meydana gelen 20 Temmuz 2017 Bodrum - Kos Depremi (Mw=6,6) sonrası bölgede sekiz adet kadastral nokta ve beş adet sürekli gözlem yapan GNSS noktasının koordinatları yeniden hesaplanmış ve koordinat değişimi irdelenmiştir (Çınar 2021).

## 2. Çalışma Bölgesinin Depremselliği ve 20.07.2018 (Mw:6.6) Bodrum-Kos Depremi

Önemli deprem kuşaklarının birisinde olan ülkemiz 3 ana tektonik plakanın çarpışma noktasında bulunmaktadır. Bu nedenle Anadolu tarihsel ve aletsel dönemde birçok yıkıcı depremlere şahitlik etmiştir (Şengör, 1980, Şengör vd. 1985). Çalışmaya konu olan Gökova fay zonu Mw=7 den büyük deprem üretme potansiyeline sahip olduğu birçok çalışmada belirtilmektedir (Tiryakioğlu vd. 2018a, Dikbaş vd. 2022). Gökova fay zonu üzerinde son yüzyılda M=5'den büyük depremlerin dağılımı incelendiğinde depremlerin batıya doğru ilerlediği görülmektedir (İnt.Kyn.1 Çizelge 1).

Bölgede son olarak 20.07.2017 (yerel 21.07.2017-01:31 saatinde) tarihinde gerçekleşen Bodrum ve Kos açıklarında 6.6 büyüklüğünde bir deprem meydana gelmiştir (Şekil 1). Deprem, büyüklüğüne göre küçük miktarda hasara neden olmuş ve can kaybı meydana gelmeyen bir deprem olarak kayıtlara geçmiştir. Ancak depremin özellikle bölgede önemli yer değiştirmelere neden olduğu birçok çalışmada belirlenmiştir (Tiryakioğlu vd. 2018, Konca vd. 2019).



Şekil 1. 21 Temmuz 2017 Mw:6,6 Bodrum Depremi (Tiryakioğlu vd. 2018a).

**Çizelge 1.** Aletsel Dönemde Bodrum Yarımadası civarında gerçekleşen depremler (Int.Kyn.2).

SIRA	TARİHİ	DERİNLİK	MD	YER
1	20.07.2017	7.1	6.6	Gokova Kfz. (Akdeniz)
2	07.10.2004	107	5.7	Akdeniz
3	04.08.2004	18	5.5	Bodrum (Mugla)
4	05.12.1968	31	6.1	Oniki Adalar (Akdeniz)
5	31.10.1968	2	5.6	Oniki Adalar (Akdeniz)
6	23.05.1961	70	6.3	Dalyan Açıkları-Muğla
7	28.08.1955	20	5.5	Yenihisar Açıkları- Aydın
8	02.01.1954	140	5.5	Oniki Adalar (Akdeniz)
9	05.01.1944	70	5.7	Oniki Adalar (Akdeniz)
10	20.11.1943	35	5.6	Akdeniz
11	16.10.1943	120	5.8	Akdeniz
12	11.01.1943	26	5.5	Oniki Adalar (Akdeniz)
13	13.12.1941	30	6.5	Dağpınar- (Mugla)
14	23.05.1941	40	5.5	Gulağzı- (Mugla)
15	23.05.1941	40	6	Kıran- (Mugla)
16	23.04.1933	30	6.4	Oniki Adalar (Akdeniz)
17	26.06.1926	15	5.5	Akdeniz
18	26.06.1926	100	7.7	Oniki Adalar (Akdeniz)
19	08.02.1926	30	5.5	Kos Adası (Akdeniz)
20	02.04.1920	10	5.6	Akdeniz

### 3. Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgileri Üretim Yönetmeliklerine göre Jeodezik Nokta Tesisleri

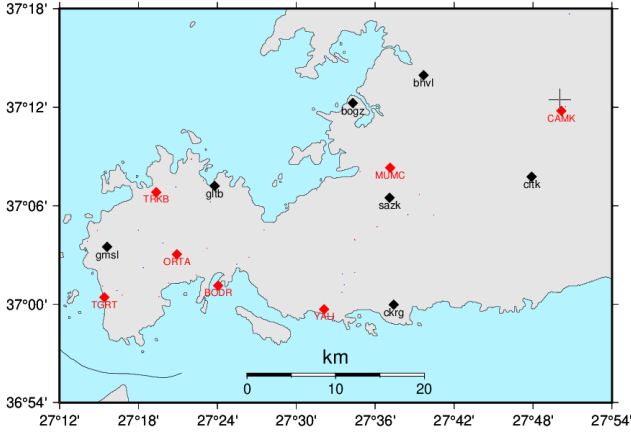
Can ve mal kaybı ile birlikte altyapıda da büyük tahribata yol açan tektonik hareketlerin izlenmesi önceden tahmini ve yol açtığı tahribatın tespiti büyük önem arz etmektedir. Ülkemizde jeodezik kadastral altyapının nasıl kurulacağı Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgileri Üretim Yönetmeliklerinde belirtilmiştir (Int.Kyn-3). İlk olarak 1988 senesinde Büyük Ölçekli Harita Yapım Yönetmeliğinin yayınlanmasından sonra güncel hali 26.06.2018 tarihinde yürürlüğe konulmuştur.

Bu yönetmelikle birlikte her türlü jeodezik çalışmalarda kullanılacak olan uzay ve uydu teknikleri ile oluşturulan yer kontrol noktalarında

yapılacak ölçülere ait kriterler belirlenmiştir. Yönetmelikle C1 Dereceli Ağ ve Noktalar olarak isimlendirilen noktalarda kayıt aralığı en fazla 15 saniye, minimum 120 dakika ölçü yapılması ve baz uzunluklarının en fazla 30 km olması gerektiği belirtilmiştir. Benzer şekilde C2 dereceli noktalarda da en az 60 dakika, C3 dereceli noktalarda ise baz uzunluğuna göre kayıt aralığı 15saniye ve daha az olmakla birlikte en az 30 dakika ölçü yapılması gerektiği ön belirlenmiştir. GNSS cihazlarıyla poligon ölçmelerinde ise üst dereceli noktaların sıklaştırılması sonucu oluşan C1, C2 ve C3 dereceli noktalara dayalı ve baz uzunluğu en fazla 5 km olan noktalarda 10 saniye ve daha aza veri toplama aralığı ile en az 10 dakika ölçü yapılması gerektiği öngörülmüştür (Int.Kyn-3). Ayrıca 2008 yılında hizmete giren TUSAGA-Aktif istasyonları ile C1, C2, C3 ve C4 dereceli noktaların baz uzunluklarına bağlı kalmadan üretme imkanı doğmuştur. Poligon koordinatlarının belirlenmesinde ise 1 saat ara ile iki farklı oturum halinde ve TUSAGA-Aktif istasyonlarına bağlı olarak ölçü yapılması öngörülmektedir. GNSS ile üretilen poligon noktalarının koordinatlarının idare tarafından kontrolü ise ilgili yönetmeliğin 85. Maddesine dayanılarak yapılmaktadır. Kontrol aşamasında zeminde tesis edilen ve koordinatlandırılan poligon noktası tekrar ölçülmektedir. Ölçü sonucu elde edilen koordinatlar ile mevcut koordinatlar arasındaki farkların 10 cm'yi geçmemesi gerekmektedir. Ayrıca X ve Y koordinat farklarının karelerinin toplamının karekökünün de 7 cm'yi geçmemelidir şeklinde ifade edilmektedir (Int.Kyn-3).

### 4. Uygulama

Çalışmada Tiryakioğlu vd. 2018a'de belirtilen ve takibi yapılan 15 adet GNSS noktası kullanılmıştır. Bölgede bulunan 5 sabit GNSS istasyonu (MUMC, YALI, ORTA, TRGT ve TRBK) ve pilye tipi tesisli TUTGA ve C dereceli diğer 8 adet nokta çalışmaya dahil edilmiştir (Şekil 2). Bu noktalarda deprem sonrası 2 gün tekrarlı 8 saat GNSS ölçüleri yapılmıştır.



**Şekil 2.** Çalışmada Kullanılan GNSS Ağı. Kırmızı semboller sabit GNSS ve TUTGA noktalarını, Siyah semboller C derece noktaları göstermektedir.

#### 4.1 GNSS Ölçüleri ve Değerlendirilmesi

GNSS ağı Bodrum yarımadasını ve civarını kapsayacak şekilde, bölgenin tektonik yapısını izlemek için kurulmuştur. 21.07.2017 tarihinde, yerel saat ile 01:31'de Bodrum açıklarında Karaada ile Kos adası arasında kalan bölgede büyüklüğü Kandilli Rasathanesi Deprem Araştırma Enstitüsü (KRDAE) tarafından ML=6.2 (Mw=6.6) olarak bildirilen bir deprem meydana gelmiştir. Deprem sonrası bu noktalarda 23-26 Temmuz tarihleri arasında GNSS ölçüleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte bölgedeki 5 adet sabit GNSS istasyonu (YALI, ORTA, TGRT, TRKB ve MUMC) verileri de alınmıştır (Şekil 2) (Tiryakioğlu vd. 2018a). Veriler ölçü epoğunda ITRF14 datumunda GAMIT/GLOBK yazılımı ile değerlendirilmiştir (Herring vd. 2015). GAMIT yazılımı ile, gözlem yapılan GNSS ağını global bir ağı ile ilişkilendirmek, yörünge ve dünya dönme parametrelerinin daha hassas hesaplanmasını sağlamak amacıyla 21 adet IGS istasyonunun koordinatlarından yararlanılmıştır. Çözümlerde Yer Dönme Parametresi USNO\_bull\_b, Troposfer Model ise Sastamoinen öncül standart modele dayalı olarak 2 saat verilerden kestirilen değerler kullanılmıştır.

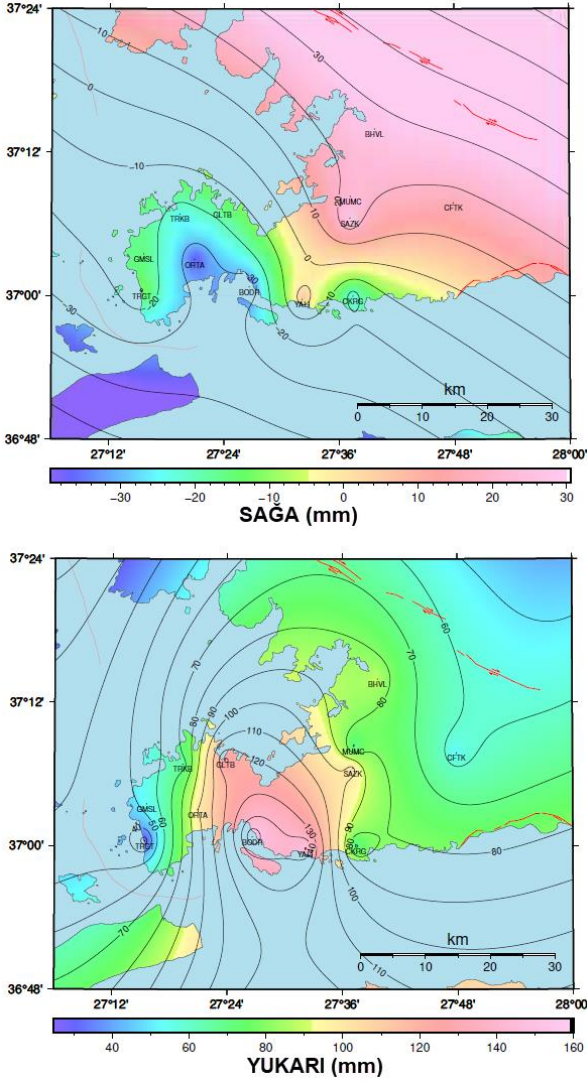
#### 4.2 Datum, Koordinat Dönüşümleri ve Epok Taşıma

Ülkemizde kadastral çalışmalarda genel olarak Türkiye Ulusal Referans Çerçevesi (TUREF) olan

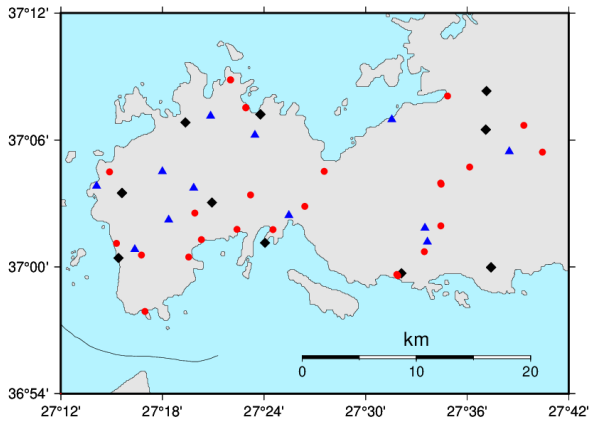
ITRF-96 datum ve 2005.0 epoğundaki koordinatlar kullanılır. Veriler ölçü epoğunda ve ITRF-2014'e dayalı olarak değerlendirilmiştir. ITRF-2014 ile ITRF-96 arasında 14 parametrelili dönüşüm yapılarak TUREF'e dönüştürülmüştür. Dönüşüm işlemi için Avrupa Referans Sabit GNSS istasyonları Ağı web adresinde bulunan datum dönüşüm programı ile yapılmıştır (İnt.Kyn.4). Datum dönüşümü sonrası, epok taşıma işlemi içinde aynı program kullanılmıştır. Epok taşıma işlemi için her bir ölçü noktasının kartezyen hızları gerekmektedir. Noktaların geçmişe yönelik ölçüleri olmadığı için anlamlı Kartezyen hızlar elde edilememiştir. Bu nedenle bölgede bulunan TUTGA ve TUSAGA istasyonlarının kartezyen hızları kullanılarak her bir ölçü noktasının hızı enterpolasyon yapılarak hesaplanmıştır. Enterpolasyon yöntemi olarak mesafelerle ters orantılı enterpolasyon yöntemi seçilmiştir. Enterpolasyon için BDRM, CAMK, MLAS SELM TUTGA noktaları ile DIDI DATC MUG1 TUSAGA-Aktif noktalarının deprem etkileri giderilmiş kartezyen hızları HGM'den temin edilerek kullanılmıştır. Elde edilen noktasal hızlar ile ölçü epoğundaki koordinatlar referans epogu olan ITRF96 2005.00 epoğuna taşınmıştır. Elde edilen tüm kartezyen koordinatlar, UTM/Gauss Kruger koordinatlarına dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Koordinatların dönüşüm işlemi için ise J-trans programı kullanılmıştır. Dönüşüm sonrası elde edilen koordinatlar ile aynı noktaların Kadastro Müdürlüğüne tescillenen ITRF96 2005.00 epoğuna ait UTM koordinatlarının farkları alınmıştır. 21 temmuzda meydana gelen deprem, bölgede yatay deformasyonlara neden olduğu için yükseklik bileşeni dikkate alınmamıştır. Elde edilen yukarı ve sağa değer farklarından SURFER yazılımı ile yüzeyler geçirilmiştir (Şekil 3).

Daha önceden kadastro tarafından koordinatları tescillenmiş olan C1-C2 noktalarında 600 epok, poligon noktasın da 300 epok CORS-TR ağına bağlı olarak ölçü toplanmıştır (Şekil 4,5). Her bir noktada 300 epok ölçünün ortalaması alınmıştır. Daha sonra bu noktaların deprem öncesi koordinatlarından olan farkları hesaplanmıştır (Çınar 2021).





Şekil 3. Sağa ve Yukarı yönde meydana gelen deformasyon haritası.

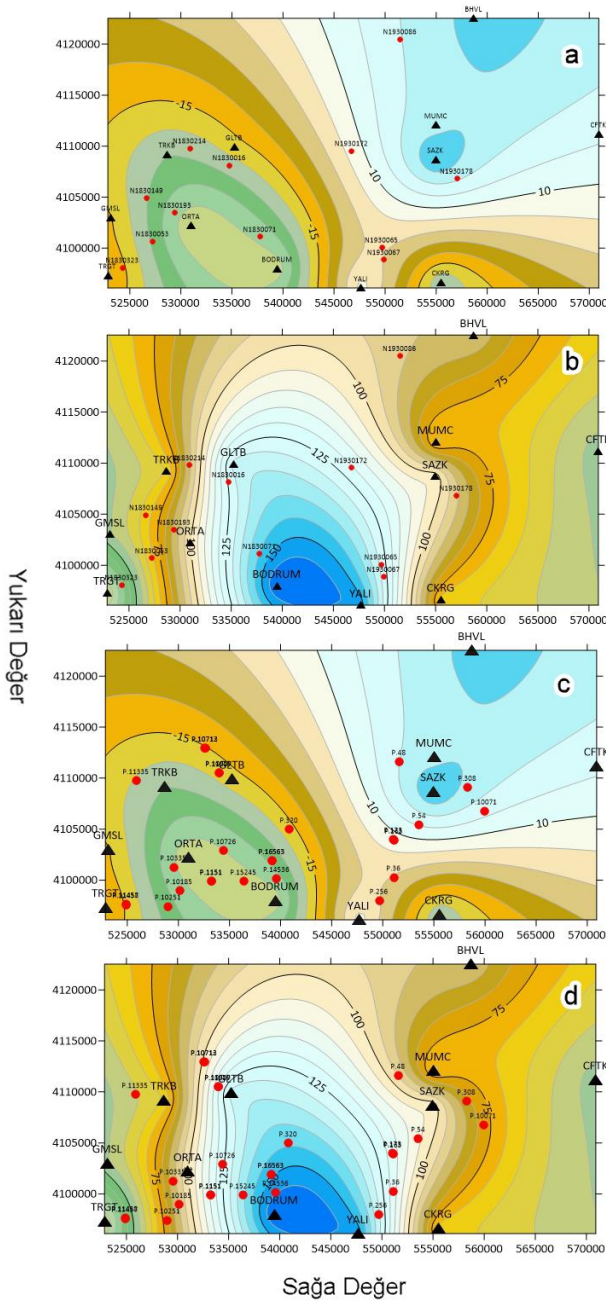


Şekil 4. Kontrol ölçü ağı. Siyah semboller yüzey modeli oluşturulan noktaları, kırmızı (poligon) ve mavi (nirenge) semboller kontrol noktaları göstermektedir.



Şekil 5. P13335 Ölçü Kontrol Noktası

Elde edilen koordinat farkları Şekil 3'te görülen yüzey deformasyon miktarları ile karşılaştırılmak üzere SURFER yazılımında oluşturulan deformasyon yüzey haritalarına işlenmiştir (Şekil 6). Şekil 6 da a ve b şekilleri C derece noktadaki koordinat değişimi ile oluşturulan deformasyon haritaları arasındaki farkları, c ve d şekilleri de poligon noktalarındaki koordinat değişimi ile oluşturulan deformasyon haritaları arasındaki farkları göstermektedir. İşlenen nirenge poligon noktalarının deformasyon miktarları yüzey modellerinde enterpolasyonlarla hesaplanmış ve gerçek deformasyon değerleriyle kıyaslanarak sonuç bölümünde irdelenmiştir.



Şekil 6. Deformasyon fark haritaları.

## 5. Tartışma ve Sonuç

Bodrum Kos depreminden sonra birçok çalışmada sadece bölgede bulunan TUTGA ve Sabit GNSS ağındaki deformasyonları gösterir hesaplamalar yapılmıştır (Tiryakioğlu vd. 2018a, Karasözen vd. 2018, Konca vd. 2019). Bu çalışma ile 20.07.2017 tarihinde gerçekleşen Mw=6,6 büyüklüğündeki deprem sonrası bölgede deprem öncesi koordinatları tescilli olan kadastral çalışmalarda kullanılan noktadaki deformasyonlar belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında bölgede daha önce kadastral çalışmalarda kullanılan 8 adet noktada deprem sonrası ölçüler yapılmıştır. Bununla birlikte 5 tane sabit GNSS istasyonlarına ait veriler kullanılmıştır. Koordinat taşıma işlemleri için HGM'den temin edilen noktaların hızları kullanılarak bölgedeki kadastral noktadaki deformasyonları gösterir haritalar üretilmiştir.

Şekil 3 incelendiğinde Bodrum Yarımadasının doğu tarafında, Yalıçiftlik civarında doğu-batı yönlü deformasyon bulunmadığı, kuzey yönlü 12-13 cm olan deformasyonların olduğu görülmüştür (Tiryakioğlu vd. 2018a). Torba, Göl ve Türkbükü civarında ise 2-3 cm civarında batı yönlü deformasyonların bulunduğu, 10-11 cm civarında da kuzey yönlü deformasyonların bulunduğu görülmüştür. Yine Bodrum yarımadasının kuzeydoğusunda konumlanan Mumcular civarında doğu yönlü 1-2 cm, kuzey yönlü ise 7-8 cm'lere varan deformasyonlar hesaplanmıştır. Turgutreis ve Gümüşlük bölgesinde kuzey yönlü deformasyonlar 5-6 cm'lere ulaşmaktadır. Aynı noktalarda deformasyonun batı yönlü olarak 2-3 cm olduğu görülmektedir. Deprem merkezinden 60-70 km uzaklıktaki Milas civarındaki noktalarda anlamlı deformasyon belirlenemediği için bu noktalar oluşturulan yüzey modelinde kullanılmamıştır.

x ve y yönlerindeki deformasyon yüzey modellerinin doğruluğunu araştırmak için 44 poligon ve nirengi noktasında GNSS ölçüleri yapılmıştır. Elde edilen nokta koordinatları ile deprem öncesi tescilli koordinatların farkları alınmıştır. Elde edilen bu farklar ile modelden elde edilen farklar kıyaslanmıştır.

BÖHHBÜY 85.Maddesinde;

$$ds = \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2} \quad (1)$$

bağıntısı ile bulunan ds'lerin ortalaması  $\pm 7$  cm (dahil)'den küçük olmalıdır ifadesi bulunmaktadır. Burada dx ve dy izdüşüm koordinat farklarını göstermektedir." kriteri bulunmaktadır.

Güvercinlik, Mumcular, Pınarlıbelen ve Çiftlik civarında elde edilen farkların dikkate alınan bu kriterden büyük olduğu görülmüştür. Nirengilerde bulunan koordinat farklarının poligonlarda da olduğu gözlemlenmektedir. 2012 yılında yapılan kadastro yenileme çalışması esnasında poligon noktalarının koordinatları daha önceki yıllarda üretilen C1 ve C2 dereceli noktalar baz alınarak ve C1-C2 dereceli noktalara dayalı olarak üretilmiştir. Bu durum farkların sebebinin depremden ziyade C dereceli noktaların koordinatlarının üretilmesi esnasında hata yapılmış olabileceğini düşündürmektedir.

Diğer taraftan poligon noktalarındaki deformasyonların model ile uymadığı görülmüştür. Bu uyumsuzluğun poligon koordinatlarının üretilmesi işleminde yapılan ölçü yönteminin hassasiyeti, ölçü hataları, lokal deformasyonlar olacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte poligon tesislerinin zeminlerinin (asfalt, kaldırım vb.) farklı davranış göstermesi şeklinde yorumlanmıştır. Bu çalışma ile oluşturulan deformasyon yüzey modellerinin Bodrum yarımadasının batısında kalan bölgelerde ölçü düzeltme modeli olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

### **Teşekkür**

Bu çalışmanı deprem sonrası ölçüleri AKU BAPK (Proje No: 17.FENBİL.35) nolu proje tarafından desteklenmiştir.

### **Kaynaklar**

Aktuğ, B., Tiryakioğlu, I., Sözbilir, H., Özener, H., Özkaymak, Ç., Yiğit, C.O., Solak, H.İ., Eyübagil, E.E., Gelin, B., Tatar, O., Softa, M. 2021. GPS Derived Finite Source Mechanism of the 30 October 2020 Samos Earthquake, Mw=6.9 in Aegean extensional region. *Turkish Journal of Earth Science*, **30**, 718-737.

Çınar, F. 2021. 21.07.2017 Bodrum-Kos depremi sonrası bölgedeki GNSS nokta koordinatlarının güncellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar, 51.

Dikbaş, A., Akyüz, H. S., Basmenji, M., & Kırkan, E. 2022. Earthquake history of the Gökova fault zone by paleoseismologic trenching, SW Turkey. *Natural Hazards*, 1-22.

Doğan, U., 2007. Accuracy Analysis of Relative Positions of Permanent GPS Stations in the Marmara Region, Turkey, *Survey Review*, **39**(304), 156-165.

Doğan, O., Solak, H.İ., E.E. Eyübagil, Özkaymak, Ç. Tiryakioğlu, İ., 2021. Bozkurt (Denizli) Depremi Sonrası (Mw=6.0, 08.08.2019) GNSS Ölçüleri ile Kosismik Deformasyonların Belirlenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **21**(2), 362-373.

Eyübagil, E.E., Solak, H.İ. Kavak, U.S., Tiryakioğlu, İ., Sözbilir, H., Aktuğ, B., Özkaymak, Ç., 2021. Present-Day Strike-Slip Deformation Within The Southern Part Of İzmir Balıkesir Transfer Zone Based On GNSS Data And Implications For Seismic Hazard Assessment, Western Anatolia. *Turkish Journal of Earth Science*, **30**(2), 143-160.

Gezgin, C., Ekercin, S., Tiryakioğlu, İ., Aktuğ, B., Erdoğan, H., Gürbüz, E., Orhan, O., Bilgilioglu, S.S., Torun, A.T., Gündüz, H.İ., Oktar, O., Türkmen, C., Kaya, E. 2022. Determination Of Recent Tectonic Deformations Along The Tuz Gölü Fault Zone In Central Anatolia (Turkey) With Gns Observations. *Turkish Journal of Earth Science*, **31**(1), 20-33.

Gülal, E., Erdoğan, H., Tiryakioğlu, I. 2013. Research on the Stability Analysis of GNSS Reference Stations Network by Time Series Analysis. *Digital Signal Processing*, **23**(6), 1945–1957.

Herring, T. A., King, R. W., Floyd, M. A., & McClusky, S. C. 2015. GAMIT/GLOBK reference manual. Release 10.6 Cambridge, MA.

Karasözen, E., Nissen, E., Büyükakpınar, P., Cambaz, M. D., Kahraman, M., Kalkan Ertan, E., ... & Özacar, A. A. 2018. The 2017 July 20 M w 6.6 Bodrum–Kos earthquake illuminates active faulting in the Gulf of Gökova, SW Turkey. *Geophysical Journal International*, **214**(1), 185-199.

Konca, A. O., Guvercin, S. E., Ozarpaci, S., Ozdemir, A., Funning, G. J., Dogan, U., ... & Reilinger, R. (2019). Slip distribution of the 2017 M w6. 6 Bodrum–Kos earthquake: resolving the ambiguity of fault geometry. *Geophysical Journal International*, **219**(2), 911-923.

McClusky S, Balassanian S, Barka A, Demir C, Ergintav S, Georgiev I, et al. 2000. Global Positioning System Constraints on Plate Kinematics And Dynamics In the Eastern Mediterranean and Caucasus. *Journal of Geophysical Research*, **105**(B3), 5695-5719.

Oktar, O., Erdoğan, H., Poyraz, F., Tiryakioğlu, I. 2022. Investigation of deformations with the GNSS and

- PSInSAR methods. *Arabian Journal of Geoscience*, **15**, 8 (2022).
- Özener, H., Arpat, E., Ergintav, S., Dogru, A., Cakmak, R., Turgut, B., & Dogan, U. 2010. Kinematics of the eastern part of the North Anatolian Fault Zone. *Journal of Geodynamics*, **49**(3-4), 141-150.
- Özkan A, Tari E, Çakmak R, Ergintav S, 2010. MAGNET (Marmara Sürekli GPS Ağı) İstasyonlarının Dönemsel Etkiler Açısından Kampanya GPS Ölçmelerine Katkıları. *Jeodezi ve Jeoinformasyon Dergisi*, **10**, 101.
- Poyraz, F., Hastaoğlu, K.O., Koçbulut, F., Tiryakioğlu, İ., Tatar, O., Demirel, M., Duman, H., Aydın, C., Çiğner, A.F., Gursoy, O., Turk, T., Sıgırcı, R., 2019. Determination Of The Block Movements In The Eastern Section Of The Gediz Graben (Turkey) From Gns Measurements. *Journal of Geodynamics*, **123**, 38–48.
- Şengör, A. M. C., 1980. Türkiye'nin neotektoniğinin esasları, *Türkiye Jeoloji Kurumu yayını*, 40.
- Şengör, A. M. C., Görür, N. ve Şaroğlu, F., 1985. Strike-slip faulting and related basin formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study, The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication, **37**, 227-264.
- Tatar, O., Poyraz, F., Gürsoy, H., Cakir, Z., Ergintav, S., Akpınar, Z., Yavaşoğlu, H. et al., 2012. Crustal deformation and kinematics of the Eastern Part of the North Anatolian Fault Zone (Turkey) from GPS measurements. *Tectonophysics*, **518**, 55-62.
- Tiryakioğlu, I., 2013. Geodetic Aspects of the 19 May 2011 Simav Earthquake in Turkey, Geomatics. *Natural Hazards and Risk*, **6**(1), 76–89.
- Tiryakioğlu, I., Yavaşoğlu, H., Uğur, M.A., Özkaymak, Ç., Yılmaz, M., Kocaoğlu, H., Turgut, B., 2017a. Analysis of October 23 (Mw 7.2) and November 9 (Mw 5.6), 2011 Van Earthquakes Using Long-Term GNSS Time Series. *Earth Science Research Journal*, **21**(3), 147-156.
- Tiryakioğlu, I., Yiğit, C.O., Yavaşoğlu, H., Saka, M.H., Alkan, R.M., 2017b. The Determination Of İnterseismic, Coseismic And Postseismic Deformations Caused By The Gökçeada-Samothraki Earthquake (2014, Mw: 6.9) Based On GNSS Data. *Journal of African Earth Sciences*, **133**, 86-94.
- Tiryakioğlu, I., Aktuğ, B., Yiğit, C.Ö., Yavaşoğlu, H.H., Sözbilir, H., Özkaymak, Ç., Poyraz, F., Taneli, E., Bulut, F., Doğru, A., Özener, H. 2018a. Slip distribution and source parameters of the 20 July 2017 Bodrum-Kos earthquake (Mw6.6) from GPS observations, *Geodinamica Acta*, **30**(1), 1-14.
- Tiryakioğlu, İ., Özkaymak, Ç., Baybura, T., Sözbilir, H., Uysal, M., 2018b. Comparison of Palaeostress Analysis, Geodetic Strain Rates and Seismic Data in the Western Part of The Sultandağı Fault in Turkey. *Annals of Geophysics*, **61**(3), GD335.
- Tiryakioğlu, I., Uğur M.A., Özkaymak, Ç. 2018c. Determination of Surface Deformations with Global Navigation Satellite System Time Series, *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Geological and Environmental Engineering*, **12**(11), 719-722.
- Uzel, T., Eren, K., Gülal, E., Tiryakioğlu, I., Dindar, A.A., Yılmaz, H. 2013. Monitoring The Tectonic Plate Movements In Turkey Based On The National Continuous GNSS Network. *Arabian Journal of Geoscience*, **6**, 3573–3580.
- Yalvaç, S., 2020. Determining the Effects of the 2020 Elazığ-Sivrice Turkey Mw 6.7 Earthquake from the Surrounding CORS-TR GNSS Stations. *Turkish Journal of Geosciences*, **1**(1), 15–21.
- Yıldız, S.S. Özkan, A., Yavaşoğlu, H.H. Masson, F., Tiryakioğlu, İ., Alkan, M.N. Bilgi, S. 2020. Determination of recent tectonic deformations in the vicinity of Adana-Osmaniye-Hatay-Gaziantep triple junction region by half-space modeling. *Comptes Rendus Geoscience*, **352**(3), 225-234
- Yavasoglu, H.H., Tiryakioğlu, I., Karabulut, M.F., Eyübagil, E.E., Ozkan, A., Masson, F., Klein, E., Gulal, V.E., Alkan, R.M., Alkan, M.N., Isiler, M., Arslan, A.E. 2021. New Geodetic Constraints to Reveal Seismic Potential of Central Marmara Region, Turkey. *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata*, **62**(3), (513-526).

#### İnternet Kaynakları

1. <http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/2/deprem-bilgileri/tarihsel-depremler/>, 07.04.2020
2. <http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/zeqdb/>, 07.04.2020
3. <https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/3.5.2018.11962.pdf>, 31.03.2021
4. <https://www.epncb.oma.be/>, 17.08.2020

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035601 (645-653)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035601 (645-653)

DOI: 10.35414/akufemubid.1075662

Araştırma Makalesi / Research Article

## Tarihi Yapıların Restorasyonunda Taşıyıcı Duvar İmalatlarının Numerik Olarak Modellenmesi: Duvar Katmanı Analizi

Ahmet Sertaç KARAKAŞ<sup>1\*</sup>, Tarık Serhat BOZKURT<sup>2</sup><sup>1</sup> İstanbul Üniversitesi, Rektörlük, Yapı İşleri ve Teknik Daire Başkanlığı, İstanbul.<sup>2</sup> İstanbul Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, İstanbul.Sorumlu yazar e-posta: skarakas@istanbul.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0840-2878><sup>2</sup>e-posta:bozkurt@itu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5642-4986>

Geliş Tarihi: 18.02.2022

Kabul Tarihi: 02.06.2022

### Öz

Tarihi yapıların restorasyonunda binanın özgün formunun korunması esas olmaktadır ve tarihi kimliğinin gelecek kuşaklara sağlıklı bir şekilde aktarılması gerekmektedir. Bu kapsamda, tarihi yapılardaki özgün bina formlarının korunması ve iç mekân hacimlerinin bozulmaması büyük önem arz etmektedir. Ayrıca tarihi yapıların restorasyonunda gelişen standartlar ve yeni deprem yönetmeliğinin kriterleri de göz önünde tutulması elzemdir. Bu sebeple, tarihi yapı restorasyonlarındaki gereksinimlerin karşılanabilmesi için modern tekniklerin de geliştirildiği görülmektedir. Tarihi yapılardaki restorasyon çalışmalarında doğru müdahale kararının belirlenmesi, farklı disiplinlerdeki uzmanların bir arada çalışması ile gerçekleştirilebilmektedir. Çok sayıdaki uzman görüşü doğrultusunda hazırlanan güçlendirme projeleri her binanın özel ihtiyacına ve gerekliliğine göre hazırlanmaktadır. Belirtilen sebeplerden dolayı tarihi yapılardaki güçlendirme projeleri çeşitlilik arz etmektedir. Bu kapsamda, tarihi yapıların restorasyonunda kullanılacak farklı detayların ve çözüm önerilerinin analiz edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, tarihi yapılardaki duvar güçlendirilmesinde kullanılan yöntemler incelenmiş, duvar katman kalınlığının ve güçlendirme katmanı kalınlığının etkisi numerik olarak analiz edilmiştir. Değişen duvar katmanı kalınlığının gerilme dayanımı etkisi detaylandırılmıştır. Farklı taşıyıcı duvar kalınlıklarına göre yük altındaki gerilme-deformasyon ilişkileri eğri uyarılama yöntemi ile incelenmiştir. Sonuç olarak duvar kalınlığının artırılmasının basınç gerilmesi ve deformasyonlardaki değişimlere önemli katkı sunduğu görülmüştür. Hazırlanan numerik modeller, restorasyon projelerinin hazırlanması sırasında farklı disiplinlerdeki uzmanlara yardımcı olabilecektir.

### Anahtar kelimeler:

Yığma tuğla; Numerik analiz; Sonlu elemanlar metodu; Eğri uyarılama

## Numerical Modeling Of Bearing Wall Manufacturing In The Restoration Of Historic Buildings: Wall Layer Analysis

### Abstract

In the restoration of historical buildings, it is essential to preserve the original form of the building and its historical identity should be transferred to future generations in a healthy way. In this context, it is important to preserve the original building forms in historical buildings and not spoil the interior volumes. In addition, it is essential to consider the standards developed in the restoration of historical buildings and the criteria of the new earthquake regulation. For this reason, it is seen that modern techniques have been developed to meet the requirements in historical building restorations. For this reason, it is seen that modern techniques have been developed in order to meet the requirements in historical building restorations. Determining the right intervention decision in restoration works in historical buildings can be realized by the joint work of experts from different disciplines. Strengthening projects, prepared in line with the opinions of many experts, are prepared according to the specific needs and requirements of each building. Due to the reasons stated, retrofitting projects in historical buildings are diverse. Within this scope, there is a need to analyze different details and solution proposals that can be used in the restoration of historical buildings. In this study, the methods used in wall reinforcement in historical buildings were examined and the effect of wall layer thickness and reinforcement layer thickness was analyzed numerically. The tensile strength effect of varying wall layer thickness is detailed. Stress-strain relations under load according

### Keywords:

Masonry brick; Numerical analysis; Finite element method; Curve fitting

to different load-bearing wall thicknesses were investigated by curve fitting method. As a result, it was seen that increasing the wall thickness contributed significantly to the changes in compressive stress and deformations. Stress-strain relations under load according to different load-bearing wall thicknesses were investigated by curve fitting method.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

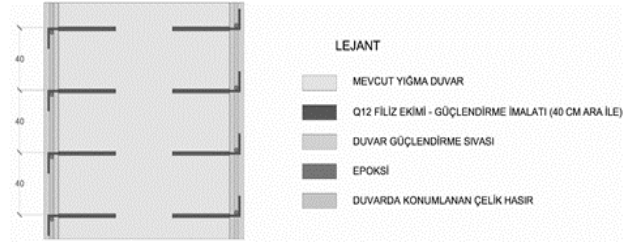
## 1. Giriş

Tarihi yapıların restorasyonunda, özgün tarihi yapının kimliğine ve özelliğine zarar verilmemesi amaçlanmalıdır. Tarihi yapıların restorasyonu sürecinde özgün bina formlarının korunması ve geniş hacime sahip özgün mekanlara ait iç zenginliğin korunması gerekmektedir. Tarihi yapıların restorasyonu sürecinde gerçekleştirilecek müdahale kararları bilimsel yöntemlere ve tarihi yapıların koruma felsefesine uygun olarak belirlenmelidir. Ayrıca, güncel standart gerekliliklerinin de yerine getirilmesi ayrı bir önemli konu olarak restorasyon sürecinde karşımıza çıkmaktadır. ICOMUS (1964) tarihli Venedik tüzüğünde tarihi yapıların restorasyon süreçleri ile ilgili bilgiler verilmektedir. Venedik Tüzüğü'nün 10. Maddesinde *"Geleneksel tekniklerin yetersiz kaldığı yerlerde, koruma ve inşaa için bilimsel verilerle ve deneylerle geçerliliği saptanmış herhangi çağdaş bir teknik kullanılarak anıt sağlamlaştırılabilir"* denilmektedir. Ülkemizde de güncel deprem yönetmeliğinin gerekleri göz önünde tutularak, tarihi yapıların koruma felsefesi doğrultusunda tarihi yapıların güçlendirme imalatları yapılabilmektedir. Tarihi yapıların güçlendirmesi sürecinde koruma kurulu tarafından onaylanan projeler dikkate alınmakta ve bu doğrultuda güçlendirme imalatları yürütülmektedir. Güçlendirme projeleri konusunda uzman inşaat mühendisleri tarafından hazırlanmaktadır ve tarihi yapılardaki müdahale kararlarını değerlendiren koruma kurulu görüşleri doğrultusunda projeler şekillendirilmektedir. Tarihi devlet yapıların güçlendirilmesi sürecinde projeyi hazırlayan firma, ilgili belediye, ilgili koruma kurulu ve güçlendirme imalatlarını yaptıran idare proje hazırlanması süreçlerinde aktif rol oynamaktadırlar. Proje süreçlerinde pek çok parametrenin göz önünde tutulması ve pek çok uzmandan görüş alınması gerekebilmektedir. Bu doğrultuda tarihi yapılardaki güçlendirme projelerinde pek çok parametre yer almakta ve güçlendirme projelerinde kullanılan

güçlendirme metotları farklılaşabilmektedir. Yığma yapılar çekme ve basınç altında sünek davranış sergilemediklerinden bu durum plastik davranış göstermeden aniden göçmelerine neden olabilir (Celep ve Kumbasar 2004, Çırak 2011). Yığma yapıların güçlendirilmesinde süneklik kazandırmak için çeşitli malzemeler takviye olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tarihi yapıların güçlendirilmesi sürecinde birçok modern teknik önerilebilmektedir. Günümüzde güncel olarak karbonfiber uygulamaları, çelik gergi sistem uygulamaları, filiz ekimi duvar güçlendirme uygulamaları ve güçlendirme katmanı uygulamaları sıklıkla kullanılmaktadır. Ülkemizde gerçekleştirilen tarihi yapıların güçlendirilmesi uygulamalarında da modern güçlendirme imalatlarının kullanılabilirdiği ve çeşitli olabildiği anlaşılmaktadır. Karakaş vd. (2015) çalışmalarında, tarihi binanın güçlendirilmesi sürecinde durum çalışması yaparak duvar imalatlarının karbonfiber malzeme ile güçlendirildiğini belirtmiştir. Cemil vd. (2016) çalışmasında, yığma duvarlara filiz ekimi imalatlarının yapıldığı, yığma duvarlarda güçlendirme katmanının uygulandığı, volta döşemelerin üzerinde paslanmaz çelik gergi imalatlarının yapıldığı, yığma duvarların karbonfiber malzeme ile güçlendirildiği ve kapı-pencere boşluk kenarlarının çelik konstrüksiyon lamalar ile sağlamlaştırıldığı görülmektedir. Sayın vd. (2017) ve Sayın vd. (2019) çalışmalarında, tarihi yapılarda güçlendirme yöntemleri açıklanmıştır. Çalışmada karbonfiber ile duvar güçlendirmesi ve paslanmaz gergilerle ise volta döşemelerde güçlendirme imalatlarının yapıldığı görülmektedir. Yığma duvar imalatlarında enjeksiyon ile boşlukların doldurulabilirdiği, yığma duvar imalatlarında filiz ekimi yapılarak üzerine güçlendirme katmanı uygulanabilirdiği, yığma duvarların karbonfiber malzeme ile sağlamlaştırılabilirdiği ve volta döşemelerin paslanmaz çelik gergiler ile güçlendirilebilirdiği anlaşılmaktadır. Yıldızlar (2021) araştırmasında, tarihi bir yapının güçlendirme imalatlarından bahsetmiş, yığma duvarda çelik

güçlendirme imalatlarını ve güçlendirme sıvası katmanı imalatları ile ilgili ayrıntılar gösterilmiştir. Çalışmasında güçlendirme uygulaması yapılan dikdörtgen formdaki tarihi yapının düşey taşıyıcı elemanlarının kalınlıkları, 80 cm ve 120 cm arasında değişen taş ve harman tuğladan oluştuğu görülmüştür. Tarihi yapıların güçlendirilmesinde modern tekniklerin ve farklı yöntemlerin kullanılabilirdiği anlaşılmaktadır. Tarihi yapılardaki güçlendirme imalatlarının çeşitli olabilmesi ve her tarihi yapının özelliğine göre güçlendirme imalatlarının belirleniyor olması uygulama sırasında farklı imalat tiplerinin tercih edilmesi ve uygulama yöntemlerine sebep olabilmektedir. Tarihi binanın güçlendirilmesinde binanın özelliğine bağlı olarak farklı imalat tiplerinin uygulanması zaruri olabilmektedir. Bu kapsamda, tarihi binaların güçlendirme imalatlarında çok farklı uygulama tipleri gözlemlenebilmektedir. Doğru uygulama tipinin belirlenebilmesi için detaylı analiz yapılması ve farklı disiplinlerin birlikte çalışması zorunlu olabilmektedir. Bu kapsamda, bu çalışmada yığma duvar özelinde analizler yürütülmüş, değişen yığma duvar kalınlıklarına göre ve değişen güçlendirme katman kalınlığına göre analizler gerçekleştirilmiştir. Tarihi yapıların duvar güçlendirmesinde sıklıkla kullanılan güçlendirme katmanı uygulamasında öncelikle duvarlara filiz ekimi uygulaması gerçekleştirilmektedir. Filiz uygulaması için öncelikle duvarda hassas delik açılmakta, delik içeriği kompresör ile temizlenmekte ve duvar içerisine epoksi uygulamasından sonra duvar içerisine demir donatı yerleştirilmektedir. Duvar yüzeyine filiz ekimi imalatları tamamlandıktan sonra duvar yüzeyine çelik hasır donatılarının montajı gerçekleştirilir. Çelik donatı imalatları tamamlandıktan sonra duvar yüzeyine güçlendirme katmanı uygulanmaktadır. Açıklanan uygulama süreci ile elde edilen güçlendirme katmanı imalatları, tarihi yapılarda yığma taş veya yığma tuğla duvar sistemlerinin güçlendirilmesinde sıklıkla kullanılabilir. Ayrıca yığma duvar sisteminin ve betonarme sistemin birlikte kullanıldığı tarihi binalarda da filiz ekimi imalatları ile güçlendirme katmanı uygulanabilmektedir (Bozkurt vd. 2019). Mevcut yığma duvarın güçlendirilmesi için kullanılan

güçlendirme katmanı imalatının şematik kesit detayı Şekil 1’de verilmektedir.



Şekil 1. Tarihi örnek duvar güçlendirme detayı

Duvar sıva katman kalınlığının artırılması ses yutma performansını arttırabilmektedir. Bozkurt ve Demirkale (2018) tarihi yapılarda kullanılan sıva yüzey kaplamalarının ses yutma performansını araştırmışlardır ve farklı tip kireç bağlayıcılı sıvaların ses yutma performanslarını incelemişlerdir. 3 cm, 6 cm, 9 cm ve 12 cm kalınlığındaki aynı tip karışımdan üretilen sıva katmanlarının ses yutma katsayısı ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Ses yutma katsayısı ölçümleri sıva yüzeyleri boyanmadan yürütülmüştür. Bozkurt ve Demirkale (2019), sıva katman kalınlığı arttıkça ses yutma performansının da artabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, Bozkurt ve Demirkale (2018,2020,2020) yaptıkları araştırmalarda, harç karışım içeriğinde birtakım değişiklikler yapılarak sıva kaplamalarının ses yutma performansının arttırılabileceğini göstermişlerdir. Alecci vd. (2013) çalışmalarında, iki farklı boyutta çimento ve takviye harçlı duvar numuneleri hazırlayarak duvar elemanlarına diyagonal yüklemeye uygulamışlardır. Çimento harçlı yığma duvar numunelerinde fazla yük almasına karşın rijit davranış sergilediğinden gevrek kırılmalar, takviye harçlı duvarlarda ise yük altında daha sünek davranışlar görülmüştür. Capozucca (2011) yaptığı deneysel çalışmada, 630x630x50 mm boyutunda duvar elemanı uygulamıştır. Duvarlarda yük ve sehim ilişkisi ile kesme yüzeylerinde oluşan çatlakları sonlu eleman analizi kullanarak tahkik etmiştir. Dündar (2013) deneysel çalışmasında, 900x900 mm’lik boyutlarda aynı geometrik özelliğe sahip duvar numuneleri kullanmıştır. Yığma duvar örgüsü oluşturarak farklı duvar tipi (bims blok, harman tuğla) ve harç malzemesi (lifli, takviyeli) uygulayarak, duvarların mekanik özelliklerini incelemiştir. Sevil vd. (2010) çalışmalarında, aynı

geometrik özelliğe sahip 1/3 ölçekli 700x700 mm boyutlarında duvarları sıvalı ve sıvasız olarak tasarlayarak deneye tabi tutmuşlardır. Basınç etkisi altında duvarın davranışı incelenmiş, tuğla duvar kullanılmasıyla yapının yanal rijitliği ve dolayısıyla dayanımı artmıştır. Literatürde, sıva katman kalınlığının artması ile ses yutma performansını artabildiği anlaşılmaktadır. Bu araştırmada da değişen güçlendirme katmanı kalınlığının gerilme dayanımına olan etkisi analiz edilmektedir. Değişen duvar kalınlıkları bu araştırmada numerik olarak analiz edilmektedir. Değişen duvar kalınlıkları 40 cm, 60 cm, 80 cm olarak tanımlanmış ve üç farklı kalınlıkta olacak şekilde belirlenmiştir. Üç farklı kalınlıktaki duvarın gerilme-deformasyon parametreleri sonlu elemanlar metodu uygulanarak numerik analiz yöntemiyle elde edilmiştir. Numerik modelleme programından elde edilen gerilme ve deformasyon sonuçları, değişen duvar kalınlıklarına göre analiz edilmiştir. Değişen kalınlıklar dikkate alınarak ileriye yönelik tahminlerin belirlenmesi için duvarların yük altında artan kalınlıklardaki gerilme-deformasyon davranışları eğri uyarılama yöntemi ile ele alınmıştır. Numerik model sayesinde 40 cm ile 80 cm değerleri arasındaki yığma duvarların değişen kalınlıklarının gerilme dayanımı ve deformasyon tepkileri yaklaşık olarak numerik model analizi hazırlanmadan öngörülebilecektir. Benzer şekilde, 40 cm kalınlığındaki yığma duvara farklı kalınlıklarda güçlendirme katmanı uygulamasının eklenmesi durumuna da yaklaşık olarak fikir verebilecektir. 40 cm kalınlıktaki yığma duvar ile Şekil 1'de gösterildiği gibi çift taraflı güçlendirme katmanı uygulandığı kabul edilebilir ve toplam duvar kalınlığının maksimum 80 cm olacağı varsayılabilir. Güçlendirme katmanı kalınlığı arttıkça gerilme dayanımının artış düzeyi yaklaşık olarak öngörülebilir. Hazırlanan eğri modeli sayesinde artan duvar katmanı kalınlığının ne kadar mukavemeti arttıracığı proje çalışmalarında yaklaşık olarak öngörülebilecektir. Hazırlanan modeller değişik kalınlıktaki duvarların yük altındaki davranışlarının belirlenmesinde görülen karmaşık problemlerin giderilmesi için kolaylık sağlayacağı düşünülmekte ve hazırlanacak yeni projelerde uygulayıcılara fikir vermesi bakımından katkı sunacaktır.

## **2. Materyal ve Metot**

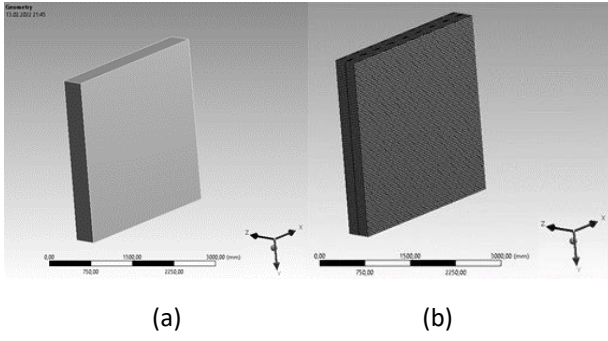
Çalışmada taşıyıcı duvarlarda kullanılan harman tuğlalar dikkate alınmıştır. Zayıf duvar yüzeylerinde uygulanan güçlendirme teknikleri gösterilmiştir. Çalışma kapsamında değişik kalınlıktaki taşıyıcı duvar kalınlıklarından oluşan bir senaryo oluşturulmuştur. Duvarlar 40-80 cm değişen kalınlıklarda ve 300x300 cm ebatlarındaki bir baz model üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada taşıyıcı duvarın yük altındaki davranışını belirlemek için sonlu elemanlar metodu uygulanarak numerik analizler gerçekleştirilmiş, duvarların değişik kalınlıklardaki gerilme ve şekil değiştirme davranışları numerik analizler yardımıyla elde edilmiştir. Ayrıca matematiksel laboratuvar programı kullanılarak eğri uyarılama yöntemiyle ölçümü gerçekleştirilmeyen farklı ara kalınlıktaki taşıyıcı duvarların yük altındaki davranışları tahmin edilmiştir. Analiz çalışmalarından fonksiyon denklemleri çıkarılarak elde edilen parametreler arasında kuvvetli bir ilişki olup olmadığı belirlenmiştir. Fonksiyon denklemleri yardımıyla farklı kalınlıktaki duvarların yük altındaki davranışlarının belirlenmesinde kolaylık sağlanmıştır.

### **2.1 Numerik Analiz Çalışmaları**

Literatürde, ANSYS programında numerik modelleme yapıldığı ve bu doğrultuda malzemelerin performans özelliklerinin incelendiği sıklıkla gözlemlenebilmektedir (Karakaş ve Öртеş 2017, Karakaş ve Öртеş 2021). Bu çalışmada da numerik model analizleri ANSYS R16.2 programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı harman tuğlanın yük altında gerilme-deformasyon davranışını belirlemek için değişik kalınlıklarda (40 cm, 60 cm ve 80 cm) ve 300cm x 300cm boyutundaki taşıyıcı harman tuğla duvar simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Duvara düşey doğrultuda maksimum taşıma kapasitesi dikkate alınarak 50 kgf/cm<sup>2</sup>lik düşey yük uygulaması yapılmıştır. Duvar tabanı sabitlenmiştir. Dolu tuğla duvar fiziksel ve mekanik özellikleri dikkate alınarak birim hacim ağırlığı 2kg/m<sup>3</sup>, poisson oranı ise 0,2 ve elastisite modülü ise 17.000 MPa olarak seçilmiştir. Dolu Harman tuğlanın rijitlik davranışı esnek olarak kabul edilmiştir. Hassasiyeti arttırmak için düğüm



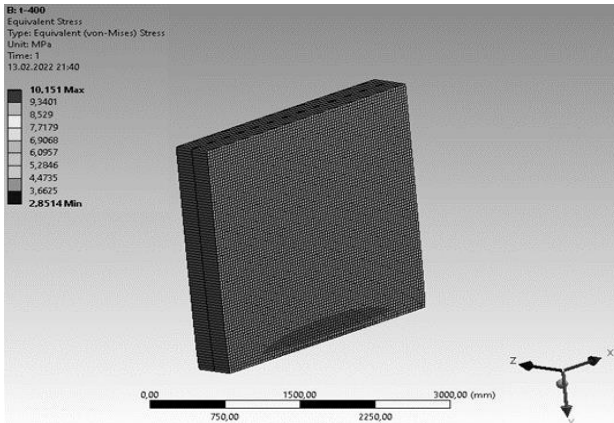
noktası 75281, eleman çubuk sayısı 13448 seçilmiştir. Duvarın geometrisi ve ağ boyutlandırması Şekil 2’de gösterilmiştir.



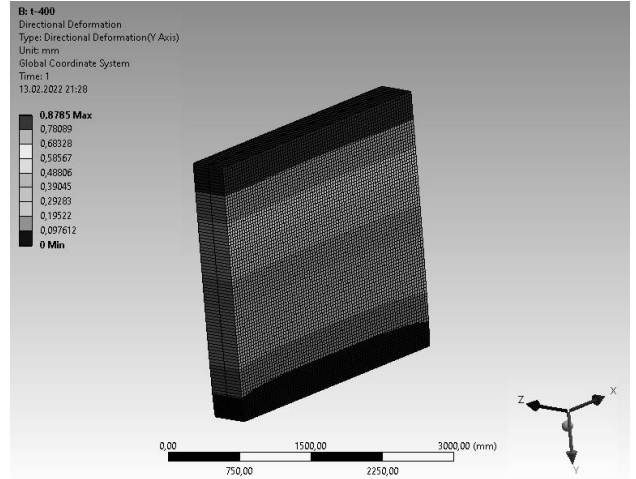
Şekil 2. Taşıyıcı harman tuğla duvar geometrisi (a) ve mesh dağılımı durumu (b)

### 3. Bulgular

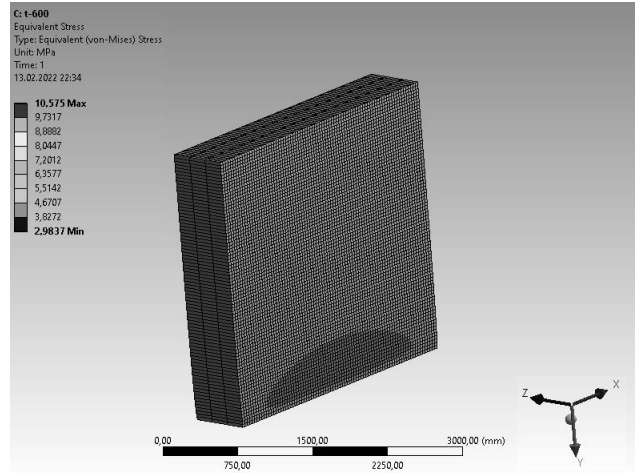
Sonlu elemanlar metodu uygulanarak yapılan numerik analizlerde; Şekil 3, Şekil 5 ve Şekil 7’de farklı kalınlıkta taşıyıcı duvarların Von Mises gerilmeleri verilmiştir. Şekil 4, Şekil 6 ve Şekil 8’de duvarların yük etkisi altında farklı kalınlıklardaki deformasyon davranışları gösterilmiştir. Şekil 3, Şekil 5 ve Şekil 7’ye göre gerilme dağılımlarında taban noktalarında artışlar gözlenmiştir. Aynı şekilde analiz sonuçları dikkate alındığında deformasyonların Şekil 4, Şekil 6 ve Şekil 8’de görüleceği üzere üst tabakalarda daha yoğun görülmüştür. Bunun nedeni bu bölgelerin ilk temas yüzeyi olduğu ve gerilmelere ilk maruz kaldığı alanda yer almasından kaynaklanmaktadır.



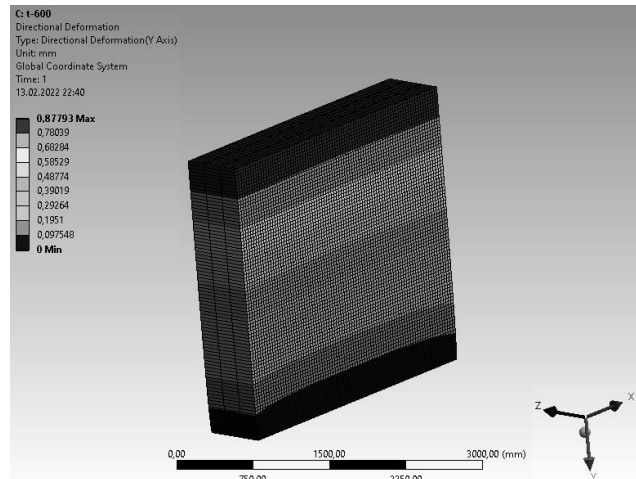
Şekil 3. Taşıyıcı harman tuğla duvar Von Mises gerilmesi (40 cm taşıyıcı harman tuğla)



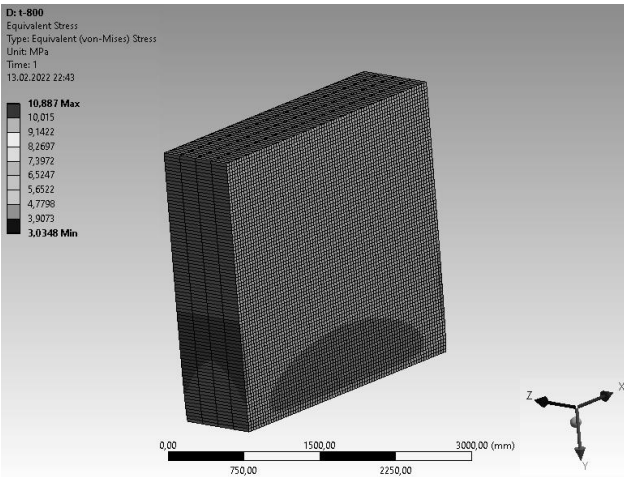
Şekil 4. Taşıyıcı harman tuğla duvar deformasyonu (40 cm taşıyıcı harman tuğla)



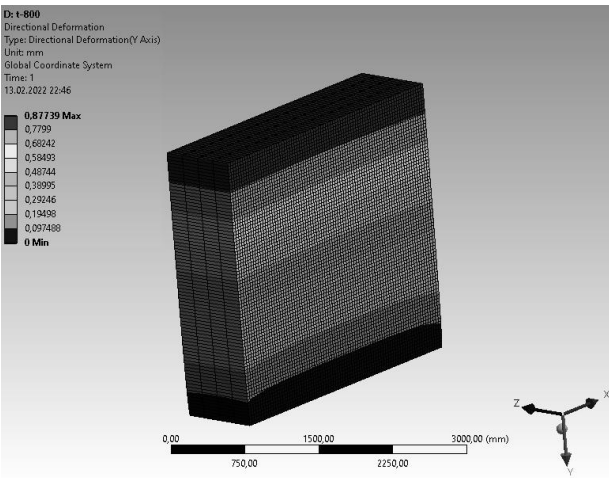
Şekil 5. Taşıyıcı harman tuğla duvar Von Mises gerilmesi (60 cm taşıyıcı harman tuğla)



Şekil 6. Taşıyıcı harman tuğla duvar deformasyonu (60 cm taşıyıcı harman tuğla)

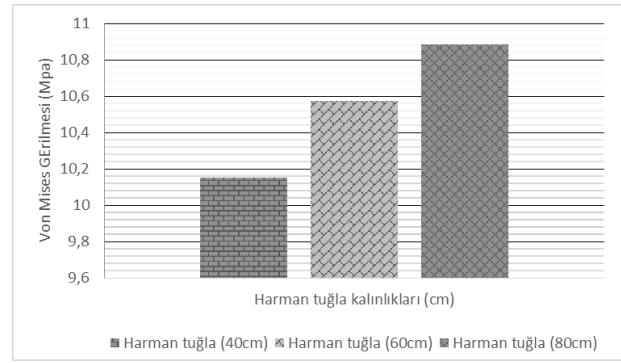


Şekil 7. Taşıyıcı harman tuğla duvar Von Mises gerilmesi (80 cm taşıyıcı harman tuğla)

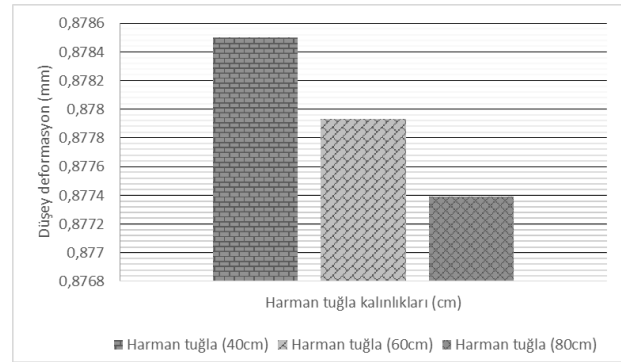


Şekil 8. Taşıyıcı harman tuğla duvar deformasyonu (80 cm taşıyıcı harman tuğla)

Şekil 9 ve Şekil 10'da farklı kalınlıktaki harman tuğlanın sabit yük etkisi altındaki sırasıyla gerilme ve deformasyon ilişkileri sunulmuştur. Şekil 9'a göre; Von Mises gerilmeleri birbirine yakın değerde olup, en fazla gerilme değerlerinin 80 cm kalınlıktaki duvarda, en düşük gerilmelerin ise 40 cm kalınlıktaki taşıyıcı yığma harman tuğla duvarda görülmüştür. Gerilmelerdeki artış, kalınlıklardaki artıştan kaynaklanan harman tuğla yapı malzemesinin ilave ağırlığından dolayı meydana gelmektedir. Şekil 10'de ise en büyük deformasyonlar en düşük kalınlık değerindeki (40cm duvar kalınlığı) duvarda görülmüştür. En küçük deformasyon değeri ise 80 cm kalınlığa sahip taşıyıcı duvarlarda ortaya çıkmıştır.

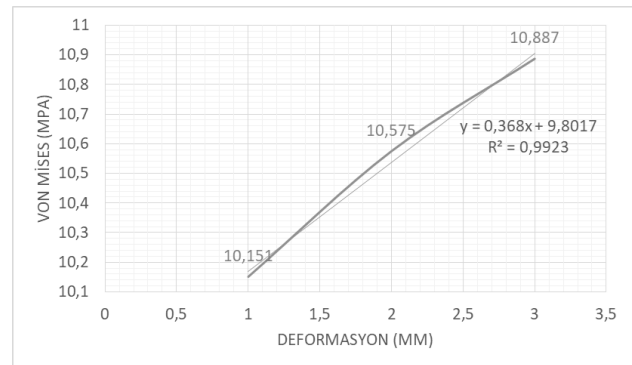


Şekil 9. Taşıyıcı harman tuğla duvardaki Von Mises gerilmeleri (40 cm, 60 cm, 80 cm)



Şekil 10. Taşıyıcı harman tuğla duvardaki deformasyon Gerilmeleri (40 cm, 60 cm, 80 cm)

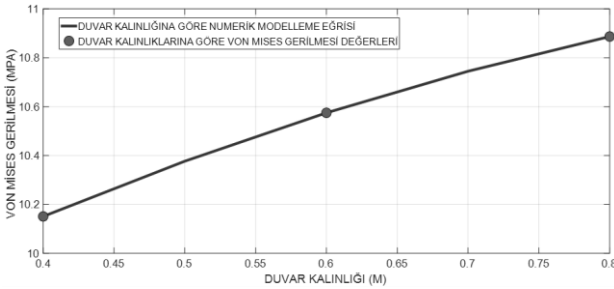
Şekil 11'de gerilme-deformasyon ilişkileri sunulmuş, analizin doğruluğu belirlemek için fonksiyon denkleme uygulanmış ve korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Şekil 9 incelendiğinde; gerilme-deformasyon fonksiyon denklemine ait korelasyon katsayısı  $99,23 \times 10^{-2}$  olarak elde edilmiştir. Bu durumdan da anlaşılacağı üzere analizlerden gerilme-deformasyon ilişkileri arasında kuvvetli bir ilişkinin olduğu görülmektedir.



Şekil 11. Taşıyıcı yığma duvarda gerilme-deformasyon ilişkileri

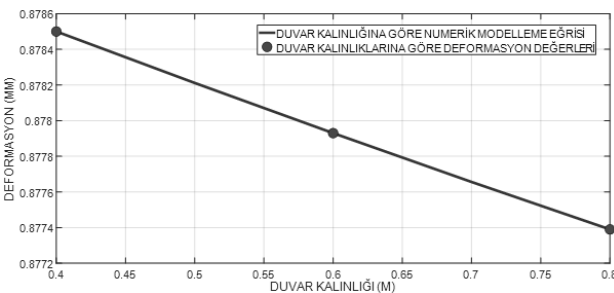
ANSYS 16.2 programında elde edilen Von Mises gerilmesi sonuçları değişen duvar kalınlıklarına göre MATLAB R2020b programına aktarılmıştır. Değişen

duvar kalınlıklarına göre Poly2 yöntemi ile eğri uyarlanma metodu kullanılarak numerik model eğrisi türetilmiştir. Değişen duvar kalınlığına göre değişen numerik model eğrisi Şekil 12’de sunulmuştur. Şekil 12’de verilen numerik model eğrisi grafiği ile 0,4 ile 0,8 metre kalınlık aralığındaki duvarların değişen ara kalınlık değerine göre gerilmeleri yaklaşık olarak tahmin edilecektir. Ayrıca değişik kalınlıktaki taşıyıcı duvarların Von Mises gerilmesi değerlerine ait numerik model eğrisinin denklemi Çizelge 1’de verilmiştir.



**Şekil 12.** Farklı duvar kalınlıklarındaki Von Mises gerilmesi eğri modeli

Von Mises gerilme analizinde yapılan benzer yöntem deformasyon analizi içinde yürütülmüştür. Değişen duvar kalınlıklarına göre sonlu elemanlar yöntemiyle elde edilen deformasyon parametreleri MATLAB programına aktararak matematiksel model geliştirilmiştir. Poly2 eğri uyarlama metodu seçilerek numerik eğri modellenmesi üretilmiştir. 0,4 metre ile 0,8 metre arasındaki duvar kalınlıklarının deformasyon değerleri Şekil 13’te sunulan numerik model eğrisi üzerinden yaklaşık olarak tahmin edilecektir. Eğri uyarlama yöntemiyle ara kalınlık değerlerinin deformasyon sonuçları Şekil 13’te verilen grafik yardımıyla ve Çizelge 1’de verilen denklem yardımıyla yaklaşık olarak belirlenecektir.



**Şekil 13.** Farklı duvar kalınlıklarındaki deformasyon eğri modeli

**Çizelge 1.** Farklı duvar kalınlıklarındaki Von Mises gerilmesi ve düşey deformasyon fonksiyon denklemleri

Gerilme ve deformasyon tipi	Fonksiyon denklemi
Von Mises gerilmesi (Mpa)	$P(x) = -1.4x^2 + 3.52x + 8.967$ (1)
Düşey Deformasyon (mm)	$P(x) = 0.000375x^2 - 0.003225x + 0.8797$ (2)

x: duvar kalınlığı (metre)

Farklı kalınlıktaki taşıyıcı harman tuğla duvarların Von Mises gerilmesi ve deformasyon numerik model eğrisinin güçlendirme projelerinin hazırlanması aşamasında uzman tasarımcılara kolaylık sağlayabileceği ve hızlı öngörü yapabilmesine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Restorasyon projelerinde güncel deprem yönetmeliğinin gereklerinin göz önünde tutulması elzemdir. Ayrıca, tarihi binaların özgün yapısı ile uyumlu restorasyon projelerin hazırlanması amaçlanmaktadır. Güçlendirme çalışmaları kapsamında hazırlanan restorasyon projelerinin, tarihi yapıların özgün dönem tasarım kararlarına uygun olarak tasarlanması gerekmektedir. Bu doğrultuda, tarihi yapılardaki güçlendirme projeleri koruma kurulu görüşü ve pek çok uzman görüşü doğrultusunda hazırlanmaktadır. Restorasyon projeleri her binanın özgün yapısına ve özelliğine bağlı olarak tasarlanmaktadır. Her binanın özgün yapısına uyumlu olarak güçlendirme çalışmalarının hazırlanması gerekliliği çok farklı detayda farklı projelerin üretilmesine sebep olmaktadır. Tarihi yapıların güçlendirilmesinde taşıyıcı duvarların yük taşıma kapasitesi önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır ve restorasyon çalışmalarında üretilen farklı detayların ve sistemlerin kullanılması gerekliliği statik durum analizlerini zorlaştırabilmektedir. Proje tasarım aşamasında hızlı karar verilebilmesi için ayrıca yük taşıma performansını yaklaşık olarak öngörebilmek için numerik model çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu araştırmada değişen duvar katman kalınlığı özelinde araştırmalar ve analizler gerçekleştirilmiştir. Duvarlar değişik kalınlıklarda modellenmiş ve taşıyıcı duvarda kullanılan malzemenin özellikleri dikkate alınarak

yükler tanımlanmış ve 40cm, 60cm ve 80cm değerlerindeki değişen duvar kalınlıklarına göre analizler yapılmıştır. Taşıyıcı duvarların gerilme ve deformasyon özellikleri tespit edilmiştir. Sonlu elemanlar programı ile yapılan analizlerden temin edilen parametreler sayısal hesaplama programına aktarılarak eğri uyarılama metoduyla numerik model eğrileri üretilmiştir. Numerik model eğrilerinin güçlendirme projesi hazırlanırken konusundaki uzman mühendislerle farklı kalınlıktaki duvarların yük altındaki davranışlarıyla ilgili fikir verebilecektir. Yığma yapılar depremlerin yol açtığı yatay kuvvet ve dolayısıyla yatay gerilmelerin etkisi dayanımı zorlamaktadır. Duvarlarda kullanılan harman tuğla tipi, bağlayıcı harç, derz kalınlıkları, duvar boyutları ve işçilik basınç dayanımını etkileyen parametrelerdir. Uygulama hatası, işçiliğin yetersiz olması, malzeme kalitesindeki zayıflık ve proje hataları duvar mukavemetine olumsuz yönde katkı sağlamaktadır. Bu çalışma kapsamında sadece değişen yığma duvar kalınlıklarına göre analizler gerçekleştirilmiştir. Duvar kalınlığının arttırılmasının basınç gerilmesi dayanımında artış ve deformasyonlarda azalmalara neden olduğu dolayısıyla duvarın mukavemetine olumlu bir katkı sunduğu görülmüştür. Basınç dayanımı ile birlikte çekme dayanımının da ihmal edilmemesi gerekmektedir. Yığma duvar güçlendirme uygulamalarının projelendirme safhasında amacına uygun, tasarımından uygulanmasına kadar dayanımını etkileyecek parametrelere dikkat edilmelidir. Ancak tarihi yapılarda kullanılan güçlendirme analizleri çok geniş bir araştırma alanı içermektedir. Yığma duvar kalınlığının arttırılması haricinde karbon fiber, cam elyaf güçlendirme uygulamalarının, paslanmaz çelik gergi uygulamalarının, ahşap döşeme uygulamalarının veya buna benzer başka uygulamaların nümerik olarak modellenmesi ve literatüre kazandırılması faydalı olabilecektir. Mimari tasarım açısından duvar kesitlerini büyütmeden, kalın sıva uygulaması yapılmadan cam elyaf, karbon elyaf ve buna benzer uygulamalarla ince sıva kalınlıklarında daha düşük kesitli duvar imalatları ile dayanım artırılabilir.

## 5. Kaynaklar

Akçay, C., Bozkurt, T. S., Sayın, B., Yıldızlar B., 2016. Seismic retrofitting of the historical masonry, structures using numerical approach. *Construction and Building Materials*, **113**, 752-763. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.121>

Alecci. V., Fagone M., Rotunno T., Stefano, M. D., 2013. Shear strength of brick masonry alls assembled ith different types of mortar. *Construction and Building Materials*, **40**, 1038-1045.

Bozkurt T. S., Sayın B., Karakas A. S., Akçay C., 2019. Retrofitting of modern heritage masonry infilled RC buildings. *5th International Conference on Engineering and Natural Sciences, ICENS, Prag, Çek Cumhuriyeti*, **12**, 645-653.

Bozkurt, T.S., Demirkale, S.Y., 2019. Laboratory analyses and numerical simulation for sound absorption of plasters in historical buildings. *Journal of Cultural Heritage*, **36**, 103-117. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.09.012>

Bozkurt, T.S., Demirkale, S.Y., 2018. The laboratory analyses for the plasters prepared with river sand, aggregate and hydraulic lime binder. *Construction and Building Materials*, **190**, 691-709. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.073>

Bozkurt, T.S., Demirkale S.Y., 2020. Investigation and development of sound absorption of plasters prepared with pumice aggregate and natural hydraulic lime binder. *Applied Acoustics*, **170**, 107521. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2020.107521>

Bozkurt, T.S., Demirkale, S.Y., 2020. The experimental research of sound absorption in plasters produced with perlite aggregate and natural hydraulic lime binder. *Acoustics Australia*, **48**, 3, 375-393. <https://doi.org/10.1007/s40857-020-00203-4>

Celep, Z., Kumbasar, N., 2004. Deprem Mühendisliğine Giriş ve Depreme Dayanıklı Yapı Tasarımı, Beta Yayıncılık, 35-33.

Capozucca, R., 2011. Shear behaviour of historic masonry made of clay bricks. *The Open Construction and Building Technology Journal*, **5**, 89-96.

Çırak, İ.F., 2011. Yığma yapılarda oluşan hasarlar, nedenleri ve öneriler. *Uluslararası Teknoloji Bilimler Dergisi*, **3**, 2, 55-60.

Dündar, 2013, Farklı duvar ve harç malzemeleri ile üretilen duvarların mekanik özelliklerinin belirlenmesi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 86.

ICOMOS (International Council on Monuments and Sites), 1964. International Charter for The Conservation and Restoration of Monuments and Sites (The Venice Charter 1964), *IInd International Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments*, Venice, 31-1.

Karakaş A. S., Bozkurt T. S., Sayın B., Akçay C., Yıldızlar B., 2015. Tarihi yapılarda restorasyon uygulamaları: Bir durum çalışması, *ISITES, 3rd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*, Valencia, Spain, 1042-1051.

Karakaş, A.S., Öртеş, F., 2017. Comparative assessment of the mechanical properties of asphalt layers under the traffic and environmental conditions. *Construction and Building Materials*, **131**, 278-290. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.049>

Karakaş, A.S., Öртеş, F., 2021. Prediction SBS mechanical alterations in multi-layer sbs-modified hot mix asphalt and soil-foundation structure. *Baltic Journal of Road and Bridge Engineering*, **16**, 3, 159-194. <https://doi.org/10.7250/bjrbe.2021-16.536>.

Sayın, B., Yıldızlar, B., Akçay, C., Bozkurt, T. S., 2017. General perspectives on seismic retrofitting of historical masonry structures, *Failure Analysis and Prevention*, Intech, 133. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69439>

Sayın, B., Yıldızlar, B., Akçay, C., Güneş, B., 2019. The retrofitting of historical masonry buildings with insufficient seismic resistance using conventional and non-conventional techniques. *Engineering Failure Analysis*, **97**, 454-463. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.01.031>

Sevil, T., Baran, M. ve Canbay, E., 2010. Tuğla dolgu duvarların B/A çerçevesel yapıların davranışına etkilerinin incelenmesi; deneysel ve kuramsal çalışmalar. *International Journal of Engineering Research and Development*, **2**, 2, 7.

Yıldızlar, B., 2021. Seismic performance analysis and rehabilitation applications for a historical masonry building through field works and experimental investigations. *Structures*, **34**, 1811-1833. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2021.08.096>

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035701 (654-661)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035701 (654-661)

DOI: 10.35414/akufemubid.1027082

Araştırma Makalesi / Research Article

## Elektroçirime Yöntemi ile Antitüberkülostatik İlaç Yüklü Nanofiber Üretimi ve Karakterizasyonu

Hilal İrem ONURLU<sup>1,2</sup>, Dilek BİLGİÇ ALKAYA<sup>1,2,4\*</sup>, Serap AYZ SEYHAN<sup>1,2,4</sup>, Sümeyye CESUR<sup>4</sup>, Oğuzhan GÜNDÜZ<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü İstanbul /Türkiye

<sup>2</sup>Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul/Türkiye

<sup>3</sup>Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalürji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

<sup>4</sup>Marmara Üniversitesi Nanoteknoloji Biyomalzeme Araştırma Merkezi, İstanbul, Türkiye

Sorumlu Yazar: e-posta: dbilgic@marmara.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7837-0250>  
e-posta: onurluirem@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4298-2992>  
e-posta: sayaz@marmara.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5908-2766>  
e-posta: sumeyyecsr@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5050-1303>  
e-posta: oguzhan@marmara.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9427-7574>

Geliş Tarihi: 24.11.2021

Kabul Tarihi: 09.06.2022

### Öz

Bu çalışma, Tüberküloz hastalarında antitüberküloz ilaçların etkili kombine formülasyonlarının üretilmesindeki zorluklar nedeniyle yeni kombinasyon formülasyonlarının değerlendirilmesi amacıyla tasarlanmıştır. Bunun için tedavide etkin antitüberkülostatikler olan pirazinamid, izoniazid, rifampisin ve etambutol biyolojik olarak parçalanabilen polikaprolakton (PCL), nanofiberlere yüklenmiş, böylelikle mevcut yan etkilerinin azaltılması da hedeflenmiştir. *Mycobacterium Tuberculosis* basiline karşı etkin bir tedavi için çalışmada etken maddelerin elektroçirime yöntemiyle polimerik nanofiber formasyonları içine yüklenmesi gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle farklı konsantrasyonlarda hazırlanan PCL polimeri DMF:THF (1:1 w/w) karışımı içinde çözülmüş ve homojen bir çözelti verecek şekilde Tween 80 (%1) eklenmiştir. Elde edilen çözülden elektroçirime yöntemi ile lifler elde edilmiştir. Sistem, farklı konsantrasyon ve voltajlar (17 kV, 20 kV, 23 kV, 26 kV ve 29 kV) uygulanarak optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmasında, %12 konsantrasyonda hazırlanan çözülden en uygun PCL fiber yapısı elde edilmiştir. Sistem optimizasyonu sonunda 4 farklı etken maddenin 20 kV, 1.0 ml/h akış hızı, 18 cm plaka mesafesi koşullarında metanol içerisinde çözeltilerinde tek tek ve kombinasyonları halinde fiber ile kaplanması sağlanmıştır. Çözeltilerinin elektriksel iletkenliği, yüzey gerilimi, yoğunluk ve viskozite özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra, elektroçirime yöntemiyle elde edilen nanofiberlerin karakterizasyon amacıyla SEM görüntüleri alınmış ve ilaç salınımı in vitro olarak incelenmiştir. İlaç salımı pH: 7.4 fosfat tamponu ile gerçekleştirilmiş ve salım UV spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. İlaç kaplı liflerden ilaç salımı, uzun süreli ve kontrollü bir şekilde sağlanmıştır.

### Anahtar kelimeler

Antitüberküloz;  
Elektroçirime;  
Polikaprolakton;  
İlaç Salım

## Production and Characterization of Antituberculostatic Drug-Loaded Nanofibers by Electrospinning Method

### Abstract

This study was designed to evaluate new combination formulations because of the difficulties in producing effectively combined formulations of antituberculosis drugs in tuberculosis patients. For this, pyrazinamide, isoniazid, rifampicin, and ethambutol, which are effective antituberculostatics in treatment, are loaded on biodegradable polycaprolactone nanofibers, thus reducing the existing side effects. Loading of active ingredients into polymeric nanofiber formulations by electrospinning method in the study for an effective treatment against *Mycobacterium Tuberculosis bacillus*. For this, polycaprolactone (PCL) polymer prepared at different concentrations was dissolved in DMF: THF (1:1 w/w) mixture, and Tween 80 (1%) was added to give a homogeneous solution. Nanofibers were obtained from the solution obtained by the electrospinning method. The system was optimized by

### Keywords:

Antituberculosis;  
Electrospinning;  
Polycaprolactone; Drug  
Release.

applying different concentration voltages (17 kV, 20 kV, 23 kV, 26 kV, and 29 kV). In the system optimization study, the most suitable PCL nanofiber structure was obtained from the solution prepared at 12% concentration. At the end of the system optimization, 4 different active substances were coated with fiber individually or in combinations in their solutions in methanol at 20 kV, 1.0 ml/h flow rate, 18 cm plate distance conditions. The electrical conductivity, surface tension, density, and viscosity properties of the solutions were determined. Then, SEM images were taken for characterization of nanofibers obtained by electrospinning method, and drug release was investigated in vitro. Drug release was performed with pH: 7.4 phosphate buffer and release were analyzed by UV spectrophotometer. Drug release from drug-coated nanofibers was achieved in a long-term and controlled manner.

## 1. Giriş

Tüberküloz, başta akciğer olmak üzere vücutta diğer organlarda da görülebilen Mycobacterium Tuberculosis isimli bir basilin neden olduğu bulaşıcı bir hastalıktır. Hastalığın ilk zamanlarında tek bir ilaçla başlayan tedavi daha sonraları basilin direnç kazanmasıyla yetersiz kalmıştır. Ayrıca tek ilaç tedavisi ile uzun süren tedavi kürlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle tedavide ikili, üçlü ilaç kombinasyonlarının kullanılması hatta primer ilaç direnci % 4 ün üzerinde ise tedaviye dördü ilaç kullanımı uygun görülmektedir. Şu anda kişiler için tedavinin temeli komplike olmayan tüberküloz ile 6 aylık bir rejimdir. 2 aylık izoniazid, rifampisin, etambutol ve pirazinamid tedavisini takiben 4 ay izoniazid ve rifampisin tedavisi devam etmektedir. Uzun süreli ve tam kür sağlamayan tedavilerden tam kürün elde edildiği daha kısa süreli tedavi için çoklu ilaç kullanılmaya başlanmasıyla kombine kullanılan etken madde tayinine ilişkin çalışmalar hız kazanmıştır. Tedavide ilaçların aktivitesinin arttığı ve basile karşı etkin olduğu çalışmalar ile de desteklenmiştir (Espinosa-Mansilla *et al.* 2001, Prasad and Singh 2010, Srivasta 2012, Fang 2018, Vasava *et al.* 2019, Smith and Fredericks 1999). Ancak kombine formülasyonların üretilmesinde çözünme özellikleri gibi zayıf biyoyararlanım gösterebilmesinden dolayı zorluklar yaşanmaktadır (Cavenaghi 1989). Ayrıca bu tedavide hasta tarafından sık dozlama yapılması gerekmekte ve bu da bunlara bağlılığın zayıf olmasına yol açmaktadır. Hasta üzerinde çeşitli yan etkilere ve toksisiteye sebep olması da kullanımda dezavantaj olmaktadır (Janim 2007, Tafozoli 2008). Bu nedenle, uzun etkili implantlar ve sistemler, ilaç dağıtımı için dozlama sıklığını azaltabilen ve hasta uyumunu iyileştirebilen ve dolayısıyla tedavinin etkinliğini artıran yeni

yöntemler olarak değerlendirilmektedir. Elektroegirme yöntemi ile oluşturulan polimer yapıları nanofiberlerin enkapsülasyonunun etken madde salınımindaki etkisinden dolayı kontrollü ilaç salınımindaki önemli bir yeri vardır (Pitt 1990, Soppmath *et al.* 2001, Repanas ve Glasmacher 2015, Schlesinger 2015). Bu konuda yapılan in vitro çalışmalarda etken maddelerin fiber yapıları farklı kombinasyonlarla yüklenmesi ve daha sonra kontrollü olarak salım sağladığı bildirilmiştir (Hu 2015, Hassounah *et al.* 2016, Hivechi 2019, Carneiro *et al.* 2019, PamDnh 2015, Rajaschar 2020). İkili ve üçlü etken madde yüklemelerinin yapıldığı çalışmalar incelenmiş ancak literatür araştırmasında tedavide birinci basamak ilaç olarak kullanılan rifampisin, izoniazid, pirazinamid ve etambutolün aynı anda ve kombinasyonları halinde PCL nanofiber yapıya yüklendiği ve salımlarının yapıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle rifampisin, izoniazid, pirazinamid ve etambutol etken maddelerini, biyodegradasyona uğrayabilen bir nanofiber yapısı üretecek olan metodu oluşturularak elde edilen fiberlere bu ilaç kombinasyonlarının yüklenmesi amaçlanmıştır. Nano yapıların içerisine yüklenen ilaçların salımları, nanofiberlerin yüzey alanının geniş olmasından dolayı etkili bir şekilde etkin madde salımı sağlaması sebebiyle daha kontrollü bir ilaç salınım imkanı sunmaktadır. Bu bilgiler ışığında in vitro olarak salım çalışması da pH 7,4 ortamında ince bağırsak ortamındaki ilaç salınımı spektrofotometrik yöntemle in vitro ortamda incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Polikaprolakton (PCL, Sigma Aldrich): ( $C_{6n}H_{10n}O_{2n}$ ) molekül ağırlığı 80000 g/mol' dür. Model ilaç olarak kullanılan Rifampisin ( $C_{43}H_{58}N_4O_{12}$ , molekül ağırlığı, 822,94 g/mol); Isoniazid ( $C_6H_7N_3O$  molekül

ağırlığı 137,14 g/mol); Pirazinamid ( $C_5H_5N_3O$ , molekül ağırlığı 123,11 g/mol) ve Etambutol ( $C_{10}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$ ), molekül ağırlığı 204,31g/mol) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır.

### **2.1 Polimer Çözeltisi Hazırlama**

Elektroegirme işlemi öncesinde en uygun fiberi elde etme amacıyla farklı konsantrasyonlarda PCL çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti konsantrasyonları sırasıyla %3, %6, %9, %12 ve %15 olmak suretiyle çözücü olarak DMF ve THF (v/v 1:1) kullanılmıştır. Ağırlıkça hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında manyetik balık kullanılarak 2 saat boyunca, 400 rpm hızında karıştırılarak, oda sıcaklığında, polimer yapısı, çözücü karışımının içerisinde tamamen çözünene ve homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Optimizasyon için en uygun fiberi elde etme amacıyla yapılan çalışma sürecinde en ince ve temiz SEM görüntülerine sahip fiberlerin gözlemlendiği polimer konsantrasyonu Tween 80'li olarak tekrar denenmiştir. Tartımı alınan polimer, DMF:THF (1:1 v/v) de 2 saat boyunca, oda sıcaklığında, 400 rpm hızla çözüldükten ve homojen bir çözelti elde edildikten sonra ağırlıkça %1 oranında Tween 80 ilave edilmiş ve 10 dakika kadar daha karıştırılma işlemine devam edilmiştir. Sonrasında 17 kV- 29 kV parametre çalışmasında fiber elde etme amacıyla elektrospin atışları yapılmıştır.

### **2.2 İlaç Yüklü Polimer Çözeltileri Hazırlama**

Hazırlanan PCL nanofiber yapıları öncelikli olarak ilaçlar tek tek yüklenmiştir. Tek tek yüklenen ilaçların öncelikli olarak stok çözeltileri hazırlanmıştır. Rifampisin, izoniazid, pirazinamid ve etambutol için uygun çözücü olarak metanol seçilmiştir. Seçilen çözücü polimerin yapısını bozmamakla beraber, ilaç etkin maddelerinin kolaylıkla çözünmesini sağlamaktadır. Çözünen etkin madde çözeltilerinden ağırlıkça 0,3 mg olmak suretiyle alınıp, hazırlanan polimer çözeltisine karıştırma işleminin başında ilave edilmektedir. Bu sayede ilaç etkin maddesinin polimerin dış yüzeyine daha iyi kaplanması ve dolayısıyla daha homojen bir dağılım amaçlanmaktadır. Yapılan çalışmada,

polimer yapıya ilaç yüklemeleri sırasıyla, rifampisin, izoniazid, pirazinamid ve etambutol olarak tek tek ve bunun akabinde öncelikli olarak rifampisin ve izoniazid sonrasında rifampisin, izoniazid ve pirazinamid, en son yapılacak olan çalışmada ise bu dört adet ilaç etkin maddenin birlikte polimerin yapısına yüklemesi yapılmıştır.

### **2.3 Çözeltilerin Fiziksel Karakterizasyonu**

Hazırlanan çözeltilerinin fiziksel karakterizasyonunu belirlemek için yoğunluk, elektriksel iletkenlik, yüzey gerilimi ve viskozite değerleri ölçülmüştür. Yoğunluk standart 10 ml'lik bir şişe kullanılarak ölçüldü. Elektrik iletkenliği Cond 3110 SET 1, WTW ;yüzey gerilimi Sigma 703D, Attention kullanılarak ölçülmüştür. Viskozite ise DV-E, Brookfield AMETEK, cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm deneyler, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

### **2.4 Elektroegirme Yöntemiyle Nanofiberlerin Üretimi**

Nanofiberleri hazırlamak için bu çalışmada 10 ml'lik plastik şırınga, yüksek voltajlı güç kaynağı, şırınga pompası (NE-300, New Era Pump Systems, Inc.) kullanılmıştır. Belirtilen elektroegirme prosedürü için laboratuvar ölçekli bir elektroegirme ünitesi (NS24, Inovenso Co.) kullanılmıştır. Elektrospinlemeden önce hazırlanan çözeltiler bir şırıngaya çekilmiştir. Şırınga, çözelti akış hızını kontrol etmek için şırınga pompasına yerleştirilmiş bundan sonra hem iğnenin ucu hem de toplayıcı yüksek voltajlı bir güç kaynağına bağlanarak dairesel toplayıcı, nanofiberleri toplamak için bir kağıtla kaplanmış olan iğne ucundan 18 cm uzağa yerleştirilmiştir. Çözeltinin akış hızı 1 ml/saat olarak belirlenmiştir. Fiber optimizasyon çalışmasında değiştirilen ve etkisi gözlemlenen bir diğer parametre olarak kV seçilmiştir. Sırası ile fiber atışları yapılırken uygulanan kilovolt şiddetleri, 17 kV, 20 kV, 23 kV, 26 kV ve 29 kV olarak belirlenmiştir.

### **2.5 Tüberküloz İlaçlarının in Vitro İnce Bağırsak Ortamında Salımın İncelenmesi**

Derişimi 0,3 mg/ml olacak şekilde hazırlanan rifampisin, izoniazid, etambutol ve pirazinamid saf metanolde çözülerek stok çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden hesaplanan hacimlerde alınarak



hazırlanan %12'lik PCL çözeltilisine eklenmiştir. Öncelikle rifampisin, izoniazid, pirazinamid ve etambutol için bu işlem tek tek gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltiler 2 saat boyunca 400 rpm ve oda sıcaklığında karıştırılmış olup PCL çözüldükten sonra içerisine %1'lik Tween 80 çözeltisi ilave edilerek 10 dakika daha karıştırılmıştır. Aynı işlem 2'li, 3'lü ve 4'lü ilaç kombinasyonları olacak şekilde tekrarlanmıştır. Elektrospın cihazı kullanılarak 20 kV ve 1 ml/saat akış hızında nanofiber atışları gerçekleştirilmiştir. Bir beher içerisinde 37°C'de ağız kapalı durumdaki 30 ml fosfat tamponları içerisine %1'lik Tween 80 çözeltisi eklenerek karıştırılmıştır. Son pH değerleri HCL veya NaOH kullanılarak 7,4'e ayarlanmıştır. Karışan ortam içerisine nanofiberler eklenmiş ve her 30 dakikada ortamdan 2 ml çözelti alınarak santrifüjlenmiştir. Her seferinde alınan çözelti kadar behere kullanılan ortam çözeltilisinden (%1 'lik Tween 80 içeren pH 7,4 potasyum fosfat tamponu) eklenmiştir. Bu işlem 8 saat boyunca tekrarlanmıştır ve süpernatantlarda ilaçların analizi yapılmıştır. Böylece ortama ne kadar antitüberküloz ilacı salındığı saptanmıştır.

### 3. Bulgular

#### 3.1 Fiziksel Karakterizasyon

Bu çalışmadaki çözeltilerin fiziksel karakterizasyon sonuçları çizelge 1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Çözeltilerin fiziksel karakterizasyonu

PCL çözeltileri (ağırlık oranı)	Viskozite (Pa.S)	Elektriksel İletkenlik ( $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Yoğunluk ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Yüzey Gerilimi ( $\text{mN m}^{-1}$ )
% 3	929±1,6	1,5 ±0,05	0,905±0,1	26,501±0,5
% 6	1039±1,6	1,0±0,05	0,91 ±0,1	28,692±0,5
% 9	1029±1,6	0,6±0,05	0,926±0,1	28,480±0,5
% 12	982±1,6	0,5±0,05	0,926±0,1	31,520±0,5
% 15	2671±1,6	0,4±0,05	0,93±0,1	31,650±0,5

Seçilecek polimer sisteminin türü, polimerin ortalama molekül ağırlığı ve çözücü sisteminin; hazırlanacak polimer çözeltisinin viskozitesi, elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi üzerinde çok önemli etkiye sahiptir(Dinler 2019). Çözelti viskozitesinin uygun aralıktan düşük değerde olması, jet stabilitesini bozarak fiber yapıları arasında küresel boncuk benzeri yapıların oluşmasına, böylece

elektroçirime işleminin etkin bir şekilde gerçekleştirilememesine neden olmaktadır. Viskozitesinin uygun aralıktan yüksek bir değerde olması ise enjekte edilen çözeltinin iğne ucunda katılaşmasına ve stabil jetin bozularak fiber çapı dağılımının tekdüzeliğini olumsuz etkilemesine neden olmaktadır. Bu nedenle seçilen polimer ve çözücü sisteminin oranı belirlenirken uygun viskozite değerinin incelenmesi gerekmektedir. Aynı şekilde çözeltinin elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi de tekdüze fiberlerin oluşumu üzerine etkilidir.

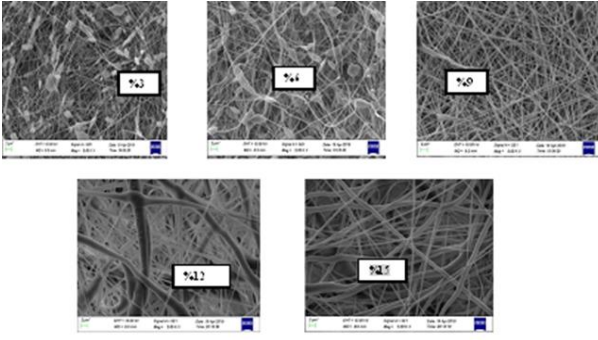
Çizelge 1'de görüldüğü gibi, polimer konsantrasyonu arttıkça viskozitenin arttığı, elektriksel iletkenliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Artan polimer konsantrasyonu ile birlikte çözeltisinin yoğunluğu artmıştır. Artan yoğunluğa bağlı olarak ise fiber çaplarında kalınlaşma gözlemlenmiştir. Elektrospın işlemi uygulanırken uygulanan gerilimde, voltajın artması ile birlikte fiberlerin çaplarının arttığı çalışma mesafesi arttıkça ise ortalama fiber çapının azaldığı saptanmıştır.

#### 3.2 Morfolojik Karakterizasyon

Optimizasyon çalışması süresinde çeşitli konsantrasyonlarda ve çeşitli gerilim parametrelerinde oynamalar yapılmıştır. Fiber yapıları iğne ucu ve toplayıcı plaka arasında oluşan elektriksel alandan dolayı voltajın fiber morfolojisini etkilemektedir. Voltajın yetersizliğinde Taylor konisi oluşmaz yüksekliğinde ise enjekte edilen polimer çözeltisi miktarı ile stabil jet oluşmamasından dolayı istenen yapı gözlenemez. Bu nedenle uygun voltaj düzenlenmesi yapılmıştır.

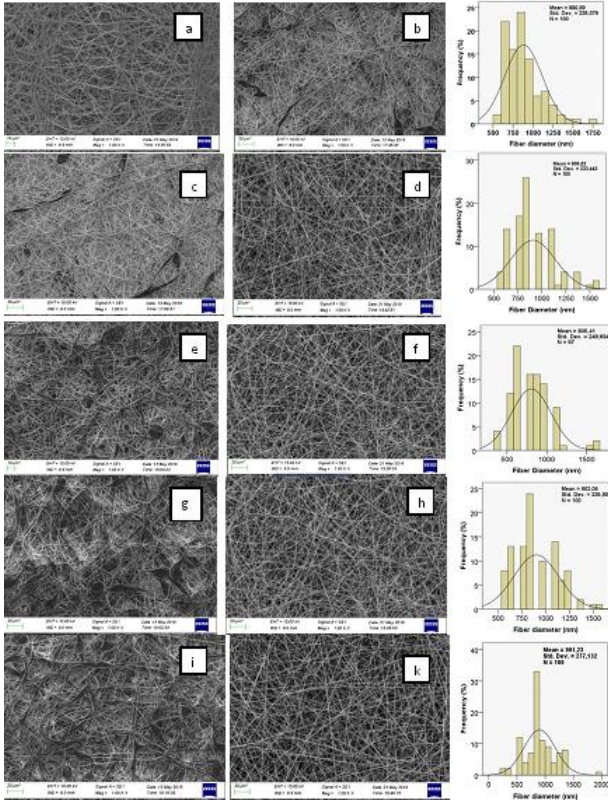
#### 3.3 Konsantrasyon Etkisi

PCL konsantrasyonu ile de optimum viskozite sağlanmış, elde edilen SEM görüntülerinde de gösterilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. PCL konsatrasyon etkisi

### 3.4 Gerilim Etkisi



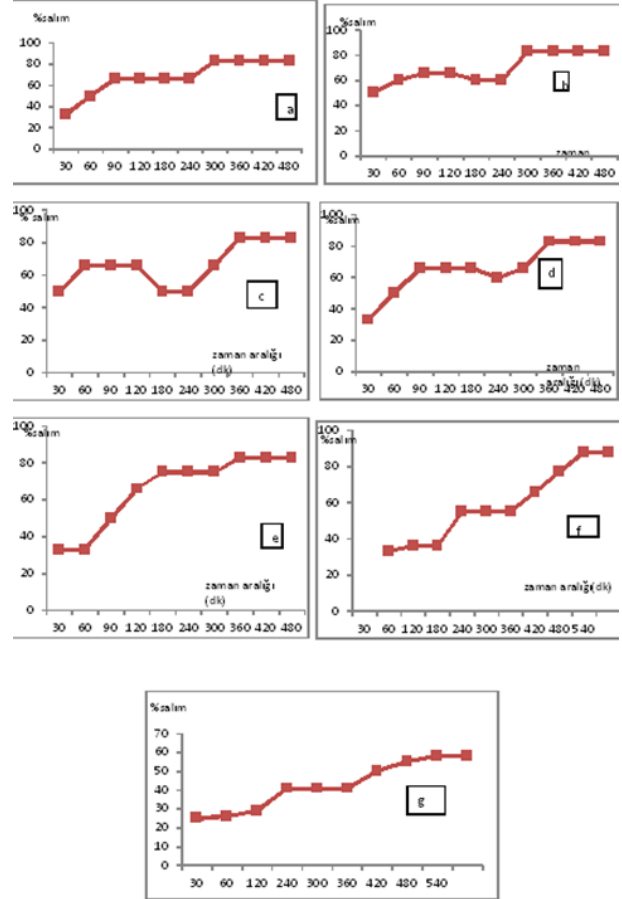
Şekil 2. %12 PCL polimeriyle üretilen fiberlerin Tween 80 varlığında ve yokluğunda SEM görüntüleri ve çap dağılımları. Tween 80'siz a)17 kV c)20 kV, e)23 kV g)26 kV, i)29 kV; Tween 80'li b)17 kV d)20 kV, f)23 kV h)26 kV, k)29 kV SEM görüntüleri

### 3.5 Fiber Çap Ölçümleri

Çap ölçümleri, ağırlıkça %1 olacak şekilde Tween 80 ilave edilen polimer çözeltisinden elde edilen fiberlere yapılmıştır. Burada 17 kV, 20 kV, 23 kV, 26 kV ve 29 kV da elektroçirime yöntemi ile fiber atışları yapılmıştır. Elde edilen 100 tane nanofiberin çapı ölçülmüş ve çapların ortalaması alınmıştır. Fiberlerin SPSS programı ile çapları ölçülmüş ve 880-905 nm çaplarında oldukları saptanmıştır.

### 3.6 Etken Madde Salınım Sonuçları

Hazırlanan etken madde kombinasyonlarının salımları incelendiğinde etken maddelerin tekli yüklemelerde %50 sinin ilk 1 saatte salım yaptığı ancak kombine yüklemelerde salımın yavaş olduğu ve izlenen 9 saatlik zaman diliminin sonunda da %80 etken madde çıkışı gözlemlendiği saptanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. PCL polimerine yüklenen etken madde kombinasyonlarının 9 saatlik in vitro salım grafikleri. a) Rifampisin, b) İsoniazid, c) Prazinamid, d) Etambutol, e) Rifampisin-İsoniazid, f) Rifampisin-İsoniazid-Prazinamid, g) Rifampisin-İsoniazid-Prazinamid-Etambutol

### 4. Tartışma ve Sonuç

Tüberküloz hastalığı ile mücadelede basil üzerinde etkili ilaçların sayısının azlığı ve basilin bu ilaçlara giderek direnç kazanması, hastalığın tedavisini zorlaştırmaktadır. Çoklu ilaç kullanımı yani ilaçların yan yana alınması ile hastalık durdurulabilmekte ancak hasta birey üzerinde de çoklu ilaç kullanımı ciddi yan etkilere neden olabilmektedir. Hastalığın tedavisini güçleştiren en önemli etken ise Mycobacterium tuberculosis basiline karşı tek bir tüberküloz ilacı, basilin direncinin kırılmasında

yeterli olmaması ve bu nedenle tüberküloz ilaçlarının kombinasyonlar halinde kullanılmasını gerektirmesidir. İyileşme süresini kısaltmak için rifampisin, izoniazid, etambutol ve pirazinamidin sabit bir doz kombinasyonunun kullanılması önerilmektedir (Rajaram *et al.* 2014). Antitüberküloz ilaçlar olarak ise rifampisin, izoniazid ve etambutol birinci basamak ilaçlar olarak sınıflandırılmıştır. Kullanımları, halen yaygın olup ciddi ve potansiyel olarak ölümcül bir enfeksiyon olan tüberküloz tedavisinde popülerdir. Pirazinamid gibi diğer antitüberküloz ilaçları, karaciğerde toksisiteye neden oldukları için ikinci basamak ilaçlar olarak kabul edilir. Kombine ilaç kullanımı ile tedavide ilaçların aktivitesinin arttığı ve basile karşı etkin olduğu çalışmalar ile de desteklenmiştir (Vasava *et al.* 2019). Ancak kullanılan ilaçların yan etkisini azaltmak ve daha az kullanım ve daha etkin yararlanılabilmesi için yapılan fiber yüklemeler ile çalışmalar ve tedavi de umut verebilecek başka bir alana yönlenmiştir. Bu amaçla tedavi etkinliği, hasta uyum ve toksisite açısından değerlendirme yapılarak elektroegirme tekniği kullanılarak biyoparçalanır polimerler olan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimeri kullanılarak polimerik nanofiber formülasyonlarının üretimi ve değerlendirilmesi ile ilgili araştırmalar yapılmıştır.

İn vitro yapılan çalışmalar incelendiğinde etken maddelerin bu yapılar farklı kombinasyonlarla yüklenmesi ve daha sonra kontrollü olarak salım sağladığı bildirilmiştir (Anwar *et al.* 2014, Gajendiran *et al.* 2019), Liu *et al.* 2021). Ancak hastalığın tedavisinde çoklu ilaç kullanımını olan rifampisin, izoniazid, pirazinamid ve etambutol aynı anda ve kombinasyonları halinde PCL nanofiber yapıya yüklediği ve salımlarının incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışmaya bu bilgiler ışığında yön verilmiştir.

Tüberküloz ilaçları ile kaplanan PCL nanofiberlerinin formülasyonu için, elektroegirme metodu kullanımı önerilmiştir. Polimer konsantrasyonu, çözücü tipi ve oranı, voltaj, akış hızı ve iğne-toplayıcı arasındaki mesafe gibi farklı işlem parametrelerinin üretilen nanofiber özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Polimer sisteminin türü ve çözücü sisteminin; hazırlanacak polimer çözeltisinin viskozitesi, elektrik

iletkenliği ve yüzey gerilimindeki etkisi olduğundan çözelti viskozitesinin düşük değerinde olması jet stabilitenin bozulmasına ve fiber yapıları arasında boncuk benzeri yapıların oluşmasına, böylece elektroegirme işleminin etkin bir şekilde gerçekleştirilememesine neden olmaktadır. Viskozitesinin yüksek bir değerinde olması ise enjekte edilen çözeltinin iğne ucunda donmasına ve stabil jetin bozulması fiber çapı dağılımının tekdüzeliğini olumsuz etkilemesine neden olmaktadır (Dinler 2019). Bu nedenle seçilen polimer ve çözücü sisteminin oranı belirlenirken uygun viskozite değerinin incelenmesi gerekmektedir. Aynı şekilde çözeltinin elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi de tekdüze fiberlerin oluşumu üzerine etkilidir. Yapılan optimizasyon çalışması süresince polikaprolakton için konsantrasyon ve elektroegirme işlemi sırasında uygulanan gerilimde değişimler yapılarak sistem optimizasyonu yapılmıştır. Her bir adımda % konsantrasyon PCL çözeltisinin fiziksel özellikleri incelenmiştir ve konsantrasyona bağlı değişimler grafiksel olarak ifade edilmiştir. Artan PCL konsantrasyonu ile birlikte, fiber atımı sürecinde, konsantrasyon arttıkça daha temiz bir yapının elde edildiği ve bead denilen boncukların oluşmadığı gözlemlenmiştir. Ancak, PCL konsantrasyonu arttıkça, fiberlerin çap kalınlıkları artmıştır. Karşılaştırmalı bir çalışma yapabilmek adına uygun fiberlerin gözlemlendiği %12 konsantrasyonundaki PCL çözeltisine, Tween 80 (ağırlıkça %1) oranında eklenmiş ve tekrar çeşitli voltajlarda elektroegirme işlemi uygulanmıştır (Wang *et al.* 2016). Bu işlem sonucunda ise elde edilen SEM görüntülerinden yola çıkarak söyleyebiliriz ki, Tween 80 PCL yapısını optimize ederek daha net fiberler elde etmemizi sağlamıştır. Yüzey aktif madde olarak kullandığımız Tween 80, polimerimizin yapısını bozmamıştır. Bu sebeple, yapılan çalışmada %12'lik PCL'e ağırlıkça %1'lik Tween 80 ilave edilerek ilaç yüklemeleri bu fiberlere yapılmıştır.

Voltaj parametresinde uygulanan değişimlerin optimizasyon çalışması süresince ise, 17kV/ 20 kV / 23kV / 26 kV ve 29 kV' da yapılan fiber atışlarının akabinde PCL' e ait fiberleri inceleyebilmek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri alınan PCL nanofiberlerin çapları ölçülmüştür. Genellikle

voltaj arttığında fiber çapının da arttığı görülmüştür. Ortalama fiber çapının küçülmesi, etkin maddenin salındığı ortamda daha geniş bir yüzey alanı yarattığı için difüzyon hızını, dolayısıyla etkin maddenin salımını hızlandırmaktadır.

Bu sebeple çapların analizi yapılmış ve en ince çapa sahip ve en az kirlilik içeren sonucu veren 20 kV çalışmamızda uygulama voltajı olarak seçilmiştir. PCL nanofiberlerin optimizasyon işleminden sonra, 0,3 mg olacak şekilde öncelikle tek tek sonrasında ise kombinasyonları halinde fiberlere ilaç yüklemesi yapılmıştır ve bu ilaçların bağırsak ortamında in vitro olarak ilaç salım incelenmiştir. Kontrollü ilaç salımları sağlanmıştır ve kombinasyonlar halinde kullanılması ile yüklenen miktarın yavaş bir salım gösterdiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, tüberküloz ilaçları tek başına kullanıldığında hasta üzerinde basilin direncini kırmakta yetersiz kalırken, kombinasyonları halinde kullanılması tedavide etkin olmakla birlikte artan yan etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle, nanofiber yapıların girintili çıkıntılı özelliğinden faydalanarak daha fazla ilaç yüklenebilme, kontrollü ilaç salımı uzun süreli yapabilme ve polimerin biyobozunur olma özelliğinden faydalanarak daha düşük dozlarda hasta bireye tüberküloz ilaçlarının verilebilmesini ve yan etkilerin azaltılabilmesini sağlayacağı; bu sayede, hasta üzerinde daha az toksisiteye neden olacağını düşünülmektedir.

#### **Teşekkür**

Bu çalışma Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Başkanlığı tarafından 12.09.2017 tarihli SAG-C-YLP-120917-0517 numaralı proje ile desteklenmiştir. Projemize destek sağladıkları için teşekkür ederiz.

#### **5. Kaynaklar**

Anwar, İ.H., Shehata N.A., Kimsawatde, G.C., Hudson, A.G., Sriranganathan, N., Joseph, G.E. and Mahajan, R.L., 2014. Studying the activity of antituberclousis drugs inside electrospun polyvinyl alcohol, polyethylene oxide, and polycaprolacton nanofibers. *Journal Of Biomedical Materials Research A* 102A, **11**, 4009-4015.

Baker, S.R., Banerjee, S., Bonin, K. and Guthold, M., 2016. Determining the mechanical properties of electrospun poly-ε-caprolactone (PCL) nanofibers using AFM and a novel fiberanchoring technique, *Materials Science and Engineering C*, **59**,203–212.

Booyesen, L.L.I.J., Kalombo, L., Brooks, E., Hansen, R., Gilliland, J., Gruppa, V., Lungenhofer, P., Makokotlela, B.S., Swai, H.S., Fkotze, A. and Lenaerts, A.H, 2013. In vitro / in vivo pharmacokinetic and pharmadynamic study of spray-dried-poly - ( DL-lactic-co-glycolic ) acid nanoparticles encapsulating rifampicin and isoniazid, *International Journal of Pharmaceutical*, **444**,10-17.

Carneiro, S.P., Carvalho, K.V., de Oliveira Aguiar Soares, R.D., Carneiro, C.M., de Andrade, M.H.G., Duarte, R.S. and dos Santos, O.D.H., 2019. Functionalized rifampicin- loaded nanostructured lipid carriers enhance macrophages uptake and antimycobacterial activity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **175**, 306–313.

Cavenaghi, R., 1989. Rifampicin raw material characteristics and their effect on bioavailability, *Bulletin of the International Union Against Tuberculosis and Lung Disease*, **64**, 36–37.

Dinh-Duy P., Fathal E., Tsapis N.,2015. Pyrazinamide-loaded poly(lactide - co - glycolide ) nanoparticles: optimization by experimental desing, *Journal of drug delivery and technology*, **30**,384-390.

Dinler, B, 2019. Rifampisin Ve Vankomisin İçeren İmplantelene Nanofiberlerden Etkin Madde Çıkışını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmasötik Teknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 140.

Espinosa, M.A., Valenzuela, M.I. Acedo, Peña A. Muñoz de la Peña, Salinas, F. and Cañada F., 2001. Comparative study of partial least squares and a modification of hybrid linear analysis calibration in the simultaneous spectrophotometric determination of rifampicin, pyrazinamide and isoniazid, *Analytica Chimica Acta*, **427**, 129–136.

Fang, P., Cai, H., Li, H., Zhu, R., Tan, Q., Wei, G., Xu, P., Liu, Y., ZhangWen-Y., Chen Y. and Zhang F.,2010. Simultaneous determination of isoniazid,rifampicin,lexofloxacin in Mouse tissue and plasma by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, **878**,2286-2291.

Gajendirana, M., Heejung, J., Kyobum K. and Sengottuvelan B, 2019. In vitro controlled release of tuberculosis drugs by amphiphilic branched copolymer nanoparticles, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **45**,13:8.

Hassounah, .A., Shehata, N.A., Hudson, G.A, Sriranganathan, N., Eugene, G., Joseph, R. and Mahajan L. ,2016. Designing and testing single tablet for tuberculosis treatment through electrospinning.

- Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials Applications of *Nanobiomaterials* 1, 335-365.
- Hivechi, A., Bahrami, S.H. and Siegel R. A., 2019. Drug release and biodegradability of electrospun cellulose nanocrystal ,reinforced polycaprolactone, *Materials Science & Engineering C* , **94**,929–937.
- Hollinger, V.V. and Ranade, M.A. 2004. *Drug Delivery Systems: Second Edition*. CRC Press LLC., 72-390.
- Hu, J., Prabhakaran, M.P., Tian, L., Ding, X. and Ramakrish N., 2015. Drug loaded emulsion electrospun nanofibers: charecterization , drug release and in vitro biocompatibility , *The royal Society of Chemistry*, **5**, 100256-100267.
- Janin, Y.L. 2007. Antituberculosis drugs: ten years of research. *Bioorganic. & Medicinal. Chemistry*. **15**, 2479–2513.
- Liu, Y. ;Li, C. ;Chen, J.,;Han, Y., Wei, M., Liu, J., Yu, X. Li, F., Hu, P., Fu, L. and Liu, Y., 2021. Electrospun high bioavailable rifampicin-isoniazid-polyvinylpyrrolidone fiber membranes, *Applied Nanoscience*, **11**(8), 2271-2280.
- Pitt C.G., 1990. Polycaprolactone and its copolymers. In: Chasin M, Langer R, editors. biodegradable polymers as drug delivery systems. New York: Marcel Dekker, 71–120.
- Prasad, B. and Singh, S., 2010. LC–MS/TOF and UHPLC–MS/MS study of in vivo fate of rifamycin isonicotinyl hydrazone formed on oral co-administration of rifampicin and isoniazid, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **52**,377–383.
- Rajaram, S., Vemuri, V. and Deepthi, N. R., 2014. Ascorbic acid improves stability and pharmacokinetics of rifampicin in the presence of isoniazid, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **100**,103–108.
- Rajasekhar, C., Suvadhan, K. and Inamuddin, 2020. Simultaneous detection of ethambutol and pyrazinamide with IL@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>NPs@MWCNTs fabricated glassy carbon electrode. *Scientific Reports*, **10**, 13563.
- Repanas, A. and Glasmacher, B., 2015. Dipyrindamole embedded in Polycaprolactone fibers prepared by coaxial electrospinning as a novel drug delivery system, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **29**, 132-142.
- Schlesinger, E., Ciaccio N. and Desai, T.A., 2015. Polycaprolactone thin-film drug delivery system: Empirical and predictive model for device desing, *Materials Science and Engineering C*, **57**,232-239.
- Soppimath, K.S., Aminabhavi, T.M., Kulkarni, A.R. and Rudzinski, W.E., 2001. Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *Journal of Control. Release*, **70**,1–20.
- Schlesinger, E., Ciaccio ,N. and Desai T.A., 2015. Polycaprolactone thin-film drug delivery system: Empirical and predictive model for device desing, *Materials Science and Engineering C*, **57**,232-239.
- Smith, P.J., van Dyk, J and Fredericks A., 1999. Determination of rifampicin, isoniazid and pyrazinamide by high performance liquid chromatography after their simultaneous extraction from plasma. *International Journal of Tuberculosis and Lung Disease*, **3**(11),325–328.
- Soppimath, K.S., Aminabhavi, T.M., Kulkarni, A.R. and Rudzinski, W.E., 2001. Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *Journal of Control. Release*, **70**,1–20.
- Srivastava, A., Waterhouse, D., Ardrey, A. and Ward, S. A., 2012. Quantification of rifampicin in human plasma and cerebrospinal fluid by a highly sensitive and rapid liquid chromatography- tandem mass spectrometric method, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **70**, 523-528.
- Tafazoli, S., Mashregi, M. and O'Brien, P. J., 2008. Role of hydrazine in isoniazid-induced hepatotoxicity in a hepatocyte infammation model. *Toxicology. Applied Pharmacology*, **229**, 94–101.
- Vasava, M. S., Nair, S.G., Rathwa, S.K. and Patel, D.B., 2019. Development of new drug-regimens against multidrug-resistant tuberculosis, *Indian Journal of Tuberculosis*, **66**(1), 12-19.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035702 (662-674)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035702 (662-674)

DOI: 10.35414/akufemubid.1098884

Araştırma Makalesi / Research Article

## Muz Yalancı Gövde Atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretim Olanaklarının Araştırılması

Meryem ONDARAL<sup>1</sup>, Evren ERSOY KALYONCU<sup>1</sup><sup>1</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Arsin Meslek Yüksekokulu, Malzeme ve Malzeme İşlem Teknolojileri Bölümü, Arsin/Trabzon/TürkiyeSorumlu yazar: mondaral@ktu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7767-4853>eersoy@ktu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4538-7187>

Geliş Tarihi: 05.04.2022

Kabul Tarihi: 29.06.2022

### Öz

Artan nüfus talepleri nedeniyle kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi hızla büyümektedir. Bu talepleri karşılamak için, çevresel kaygılara bağlı olarak, kağıt hamuru ve kağıt üretiminde alternatif hammaddelerin ve yeni teknolojilerin kullanımı artmıştır. Bu çalışmada, muz bitkisinin (*Musa sapientum*) meyve hasadı sırasında büyük miktarlarda oluşan muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile kağıt hamuru üretim olanakları araştırılmıştır. Pişirme çözeltisinin muz yalancı gövde atığına oranı, maksimum pişirme sıcaklığı ve maksimum sıcaklıkta pişirme süresi sırasıyla 6, 165 °C ve 60 dakika olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada %20 ve %22 olmak üzere iki farklı alkali oranı kullanılmış olup, pişirme çözeltisindeki NH<sub>4</sub>OH ve KOH oranları sistematik olarak değiştirilerek hamur ve kağıt özelliklerindeki değişim gözlemlenmiştir. Artan KOH ve NH<sub>4</sub>OH oranlarına bağlı olarak hamurların kappa numaralarının azaldığı ancak bu azalışın yeterli delignifikasyon sağlayacak şekilde olmadığı görülmüştür. Üretilen hamurların viskozite değerleri korunmuş ancak lignin içeriğinin yüksek olmasından dolayı hamurların parlaklık değerleri düşük olmuştur. Bununla birlikte, muz yalancı gövde atıklarının NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile kopma indisi (60,95 Nm/g), yırtılma indisi (14,94 mNm<sup>2</sup>/g) ve patlama indisi (4,28 kPa.m<sup>2</sup>/g) değerleri yüksek kağıtların üretildiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kağıtların ambalaj endüstrisi için uygun olabileceği düşünülmüştür.

### Anahtar kelimeler

NH<sub>4</sub>OH-KOH kağıt hamuru üretimi; Muz yalancı gövde atığı; Kağıt hamuru ve kağıt üretimi; Tarımsal atık; Ambalaj endüstrisi

## Investigation of the NH<sub>4</sub>OH-KOH Pulping Possibilities of Banana Pseudo-stem Wastes

### Abstract

The pulp and paper industry has been growing fast due to the increasing population demands. In order to meet these demands, the use of alternative raw materials and new technologies for pulp and paper manufacture has increased depending on environmental concerns. In this study, pulp production possibilities of the banana plant (*Musa sapientum*) were investigated by the NH<sub>4</sub>OH-KOH method from banana pseudo-stem wastes formed in large quantities during fruit harvest. The liquid to banana pseudo-stem ratio, the maximum cooking temperature, and the cooking time at the maximum temperature were kept constant as 6, 165 °C, and 60 min., respectively. In the study, two different alkaline ratios, 20%, and 22%, were used and the changes in pulp and paper properties were observed by systematically changing the NH<sub>4</sub>OH and KOH ratios in the cooking liquor. It was observed that, the kappa numbers of the pulps decreased due to the increasing KOH and NH<sub>4</sub>OH ratios, but sufficient delignification could not be achieved. The brightness values of the produced pulps were low due to the lignin content of the pulps, while the viscosity values were preserved. Although, it has been determined that papers with values high tensile index (60,95 Nm/g), tear index (14,94 mNm<sup>2</sup>/g), and burst index (4,28 kPa.m<sup>2</sup>/g) were produced by the NH<sub>4</sub>OH-KOH method from banana pseudo-stem wastes. According to the results obtained, it was thought that the papers produced from banana pseudo-stem wastes by the NH<sub>4</sub>OH-KOH method could be suitable for the packaging industry.

### Keywords

NH<sub>4</sub>OH-KOH pulping; Banana pseudo-stem waste; Pulp and paper production; Agricultural waste; Packaging industry

## 1. Giriş

Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde, yüksek verimli kağıt hamuru üretmek için genellikle hammadde olarak yüksek selüloz oranına sahip olan odun kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ve nüfus artışı ile beraber kağıt ve kağıt ürünlerinin kullanım miktarının artması, hammaddeye olan ihtiyacı daha da artırmıştır. Son yıllarda, odun dışı yıllık bitkilerden ve tarımsal ürün atıklarından elde edilen doğal lifler, kolay elde edilebilirliği, kaynakların bolluğu, düşük maliyetli olması gibi avantajlı özellikleri nedeniyle önemli hammadde kaynakları olarak görülmektedir (Khan *et al.* 2014). Yıllar içerisinde bu alternatif hammadde kaynaklarının kullanımları önemli ölçüde artmıştır (Huang 2006). Tarımsal atık olarak ifade edilen şeker kamışı, buğday sapı, çavdar sapı ve kendir gibi yıllık bitkiler kağıt hamuru ve kağıt üretiminde hammadde olarak kullanılmıştır. Tarımsal bitki atıklarının yıllık olarak üretilmesi, süreklilik arz etmesi, yeterli lif kaynağına sahip olmaları kağıt hamuru üretiminde tercih edilme nedenleri arasındadır. Ayrıca tarımsal bitki atıklarının gözenekli yapısı ve düşük lignin içeriğine sahip olması, kağıt hamuru üretiminde daha düşük miktarda kimyasal kullanılmasına imkan vermesi, tercih edilmesinde önemli bir husustur (Gümüşkaya vd. 2003, Bilek vd. 2019, Zhou 2014).

Kağıt yapımında alternatif hammadde olarak kullanılacak doğal liflerden biri de muz yalancı gövde atığıdır (Hussain and Tarar 2014). Dünya üzerinde yaklaşık 9 milyon hektarlık alanda muz meyve hasadı yapılmaktadır (Jeenusha and Amritkumar 2020). Musaceae familyasından olan muz bitkisi gerçek gövde, yalancı gövde ve yaprak olarak üç kısımdan oluşmaktadır (Sözer ve Yıldız 2011). Yalancı gövde kısmı meyve hasadının ardından kesilerek atılmaktadır (Li *et al.* 2010, Khan *et al.* 2014, Ortega *et al.* 2016). Hasat sonrasında ortaya çıkan bu yalancı gövde atıkları toprak üzerinde bırakılmakta ya da yakılarak imha edilmektedir (Khan *et al.* 2014, Ortega *et al.* 2016). Bu durum çevre ve ekonomi için sorun oluşturmaktadır. Çevresel sorunlar ve lifsel hammadde kaynağına ihtiyacı olan sektörler göz önünde bulundurulduğunda, muz yalancı gövde atığının hammadde olarak değerlendirilmesi bu anlamda önem arz etmektedir. Kağıt endüstrisinde

yüksek selüloz ve düşük lignin oranları hammadde için istenen özelliklerdir. Muz yalancı gövde atıkları yüksek selüloz oranı ile yüksek mekanik özelliklere sahip kağıt ve karton üretimi için kağıtçılık sektöründe hammadde olarak önem arz etmektedir (Manish and Deepak 2011, Singh and Bandyopadhyay 2013, Khan *et al.* 2014, Ramesh *et al.* 2014, Pothan *et al.* 2010). Muz lifinin para kağıdı, çek kağıdı, yazı kağıdı, yiyecek paketlenme ve yağlı kağıt üretiminde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Goswami *et al.* 2008; Jeenusha and Amritkumar 2020). Balda vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, muz lifinden yapılan kağıtların 100 yıldan fazla raf ömrüne sahip olduğunu belirtmişlerdir. Muz yalancı gövde atığı lifinin ambalaj sektöründe kullanımı yönünde çalışmalar yapılmıştır. (Sakare *et al.* 2020). Ambalaj sektörü gelişen teknoloji, perakende alışverişin ve alışveriş merkezlerinin sayısının artması ile çok hızlı gelişen bir sektör olmuştur. Çevre kirliliği ve küresel ısınma ile birlikte bütün sektörlerde olduğu gibi ambalaj sektöründe de doğadaki dengeyi korumak için çeşitli düzenlemeler yapılmış, doğada biyolojik olarak bozunabilen ve geri dönüştürülebilir alternatif ambalaj malzemeleri önem kazanmıştır. Jeenusha ve Amritkumar (2020) tarafından yapılan çalışmada tarım esaslı atık materyallerin çevreye dost ambalaj materyali olarak sürdürülebilir bir kaynak olması nedeni ile ambalaj sektörünün dikkatini çekmiştir. Ambalaj sektörünün artan talebini karşılamak, selülozik lif kaynağına ihtiyacı olan endüstrilerin ihtiyacını karşılamak ve çevreye dost ambalaj malzemesi üretmek adına tarımsal atıkların değerlendirilmesi, ambalaj sektörü ve selülozik lif esaslı sektörler için anlamlı olacaktır. Odun olmayan hammadde kaynaklarının hamurlaştırma işleminde yaygın olarak kraft, soda veya soda AQ prosesleri kullanılmaktadır. Hamurlaştırma işleminden sonra ortaya çıkan siyah çözeltilerde silisden dolayı viskozite sorunu oluşmakta, siyah çözeltilerin geri kazanımında zorluk ortaya çıkmakta ve eleklerde tıkanmalar oluşmaktadır (Gençer 2003). Pişirme sonrası ortaya çıkan siyah çözeltilerin geri kazanımında önemli bir maliyet gerektirmemesi sebebiyle atık olarak uzaklaştırılmasında çevresel yönden sorun oluşmaktadır (Huang *et al.* 2007-a). Yapılan araştırmalarda yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretim

proseslerinde NH<sub>4</sub>OH ve KOH kimyasallarının kullanımı ile pişirme işlemi sonrasında azot ve potasyumca zengin siyah çözelti elde edilmiş ve bitki üretiminde gübre olarak kullanılabilirliği denenmiştir (Huang *et al.* 2002). Endüstriyel kağıt hamuru üretiminde maliyetin önemli olması sebebi ile pişirme kimyasalı olarak sulu amonyakın potasyum hidroksit ile birlikte kullanımı, hem pişirme süresini kısaltmada hem de etkili delignifikasyon işlemine olanak sağlamış olacaktır (Huang 2007).

Bu çalışmada, muz yalancı gövde atıklarının NH<sub>4</sub>OH-KOH pişirme prosesi ile hamurlaştırma olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla NH<sub>4</sub>OH ve KOH konsantrasyonlarına bağlı olarak, üretilen hamurların verim, kappa numarası ve viskozite değerleri tespit edilmiş, hamurlardan elde edilen kağıtların kopma indisi, patlama indisi ve yırtılma indisi gibi mekaniksel direnç özellikleri ile optik özellikleri tespit edilmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Çalışmada, Mersin-Türkiye’de bir muz plantasyon alanından temin edilen muz yalancı gövde atıkları hammadde olarak kullanılmıştır. Muz yalancı gövde

atıkları musluk suyu ile yıkanarak temizlendikten sonra yaklaşık bir hafta boyunca açık havada kurutulmuştur. Örnekler pişirme işleminden önce yaklaşık 3-4 cm uzunluğunda küçük parçalara kesilmiş ve tam kuru ağırlıkları tespit edilmiştir.

Ersoy Kalyoncu ve Ondaral (2021) tarafından yapılan çalışmada muz yalancı gövde atığının kimyasal bileşimi %77,5 holoselüloz, %65,8 α- selüloz ve %12,7 lignin olarak belirlenmiştir.

### 2.2. Yöntem

#### 2.2.1. Kağıt hamuru üretimi

Tüm pişirme denemeleri 15 L kapasiteli, 25 kg/cm<sup>2</sup> basınca dayanıklı, dijital sıcaklık kontrollü ( $\pm 1^\circ\text{C}$  hassasiyet) elektrikle ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Her pişirme işleminde 200gr tam kuru hammadde kullanılmıştır. Çözelti/sap oranı, pişirme sıcaklığı ve pişirme süresi sırasıyla 6/1, 165°C ve 60 dk. olarak bütün pişirmelerde sabit tutulmuştur. Alkali oranı muz yalancı gövde atığının tam kuru ağırlığına göre Na<sub>2</sub>O cinsinden hesaplanmış olup, değişken parametre olarak %20 ve %22 seçilmiştir. Amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) ve potasyum hidroksit (KOH) oranları karşılaştırma yapabilecek şekilde kendi aralarında değiştirilmiştir. Pişirme şartları Çizelge 1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Muz yalancı gövde atıklarının NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi için uygulanan pişirme planı (AO: alkali oranı, T: pişirme sıcaklığı, t: pişirme süresi, t<sub>1</sub>: maksimum sıcaklığa çıkış süresi, Ç/S: Çözelti/Sap)

Piș.No	AO (%)	T (°C)	t (dak.)	t <sub>1</sub> (dak.)	Çözelti/Sap (mL/g)	NH <sub>4</sub> OH (%)	KOH (%)
1	20	165	60	60	6/1	15	13
2	20	165	60	60	6/1	13	16
3	20	165	60	60	6/1	11	19
4	20	165	60	60	6/1	5	28
5	22	165	60	60	6/1	17	13
6	22	165	60	60	6/1	15	16
7	22	165	60	60	6/1	13	19
8	22	165	60	60	6/1	7	28

Her pişirme işleminin ardından üretilen hamurlar 200 mesh’lik elek üzerine aktarılarak lignin içeren siyah çözülden uzaklaştırmak için yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından hamur laboratuvar tipi disintegratörde 10 dak. boyunca liflendirilmiştir.

Elenmiş hamur verimi, elek artığı ve toplam verimi belirlemek için yarık açıklığı 0,15 mm olan laboratuvar tipi sarsıntılı hamur eleğinde elenmiştir. Elenen hamurlardaki fazla su sıkılarak uzaklaştırılmış olup rutubet dağılımını dengelemek ve sonraki



işlemlerde kullanılmak üzere ağzı kapalı polietilen torbalarda 4 °C'de 24 saat boyunca bekletilmiştir. Üretilen hamurların rutubet değerleri TAPPI T 210 cm-86 (1991) standardına göre belirlenmiştir. Elenen hamur örneklerinin kappa numarası ve viskoziteleri sırasıyla TAPPI T 236 om-13 (2013) ve SCAN-CM 15:88 (1998) standartlarına göre belirlenmiştir.

### 2.2.2. Test Kâğıtlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Muz yalancı gövde atığından elde edilen ve disintegratörde açılan kağıt hamurlarından test kağıdı üretilmeden önce hamurların serbestlik

dereceleri Schopper Riegler aleti kullanılarak belirlenmiştir. Tappi T 205 sp-12 (2018) standartına göre Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar tipi deneme kâğıdı makinasında yaklaşık 60 g/m<sup>2</sup> gramajda test kâğıtları hazırlanmıştır. Kağıt hamurlarından elde edilen test kâğıtları TAPPI T 402 sp-13 (2013) standardına göre sıcaklığı 23±1 °C ve bağıl nemi %50±2 olan kondisyon odasında 24 saat boyunca kondisyonlanmıştır. Kondisyonlanan test kâğıtlarına Çizelge 2'de verilen mekanik ve optik testler yapılmıştır. Her ölçüm için 10 farklı test kağıdı kullanılmıştır.

**Çizelge 2.** Test kâğıtlarına uygulanan mekanik ve optik testler ve standartları

Mekanik ve Optik Özellikler	Standartlar
Kopma indisi (N.m/g)	TAPPI T 494 om-13 (2013)
Patlama indisi (kPa m <sup>2</sup> /g)	TAPPI T 403 om-15 (2015)
Yırtılma indisi (mN.m <sup>2</sup> .g)	TAPPI T 414 om-12 (2012)
ISO Parlaklığı (%)	ISO/DIS 2470 (2016)
Sarılık	ASTM E313 (2020)
Renk (L*, a*, b*) değerleri	TAPPI T 527 om-19 (2019)

Kâğıt örneklerinin kopma testleri Karl-Frank-800 pendulum tipi kopma cihazı, patlama testleri Mullen patlama test cihazı, yırtılma testleri ise Elmendorf-1650 tipi yırtılma cihazı ile yapılmıştır. Kâğıtların parlaklık, sarılık ve L\*, a\*, b\* renk değerleri UV spektrometresi (Konica-Minolta cm-2600d, Osaka, Japonya) ile ölçülmüştür.

### 3. Bulgular ve tartışma

#### 3.1. Hamur özelliklerinin değerlendirilmesi

Çizelge 3'te muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemiyle 8 farklı pişirmeden üretilen kağıt hamurlarının elenmiş verim, elek artığı, kappa numarası ve viskozite değerleri verilmektedir. Şekil 1'de ise bu hamurların NH<sub>4</sub>OH ve KOH değişim oranlarına bağlı olarak hamur özelliklerindeki değişimin grafiksel ifadesi görülmektedir.

Şekil 1'den de görüldüğü üzere alkali oranı %20 olarak alınan pişirmelerde KOH oranının arttırılması ve NH<sub>4</sub>OH oranının azalmasına bağlı olarak hamurların elenmiş verim değerleri düzenli olarak

azalış göstermiştir. KOH oranının %28'e arttırılması ve NH<sub>4</sub>OH oranının %5'e azaltılması ile elek artığı, diğer hamurlara oranla azalmış ve %50,19 değeri (Piş. No 4) ile en yüksek elenmiş verim değeri elde edilmiştir. Sarkar (2021) bir çalışmada odunsu özellikte olmayan lifsel hammaddenin NH<sub>4</sub>OH-KOH pişirmesi ile %48-50 aralığında hamur verimi elde edilmiştir.

Alkali oranının %22'ye arttırılması ile verim değerlerinde kısmen artış görülmüş olsa da KOH oranının %28'e arttırılması ve NH<sub>4</sub>OH oranının %7'ye azaltılması ile elek artığı %4,69 ve elenmiş verim değeri %47,57 olarak belirlenmiştir. Sabit %28 KOH oranında toplam alkali oranının artışına bağlı olarak elenmiş verim değerinde %5,22'lik kayıp olduğu görülmüştür. Alkali oranı ile kağıt hamurunun verimi birbiri ile ters orantılıdır (Genco vd. 1990, Shinagawa and Shouji 1994, Jahan *et al.* 2005, Akgül ve Temiz 2006, İstek ve Gönteki 2009, Rahmati *et al.* 2010, Biswas *et al.* 2011).

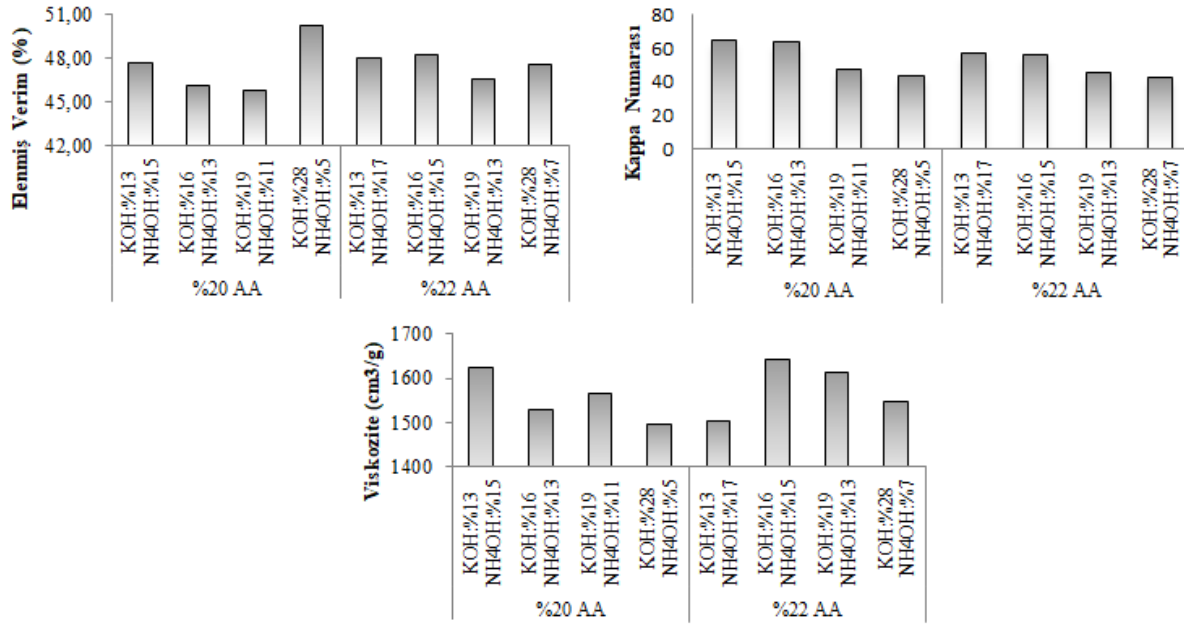
**Çizelge 3.** Muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri (AO: alkali oranı)

Piş. No	AO (%)	KOH (%)	NH <sub>4</sub> OH (%)	Elenmiş verim (%)	Elek artığı (%)	Kappa numarası	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)
1	20	13	15	47,65	7,87	65,12	1622,37
2	20	16	13	46,12	5,96	64,29	1530,42
3	20	19	11	45,77	6,73	47,88	1564,12
4	20	28	5	50,19	3,98	43,95	1495,10
5	22	13	17	48,00	2,98	56,93	1502,08
6	22	16	15	48,21	8,44	55,96	1641,13
7	22	19	13	46,55	4,38	45,98	1613,59
8	22	28	7	47,57	4,69	42,57	1546,86

Hammadedeki polisakkaritler, yapılarındaki glikozidik bağların alkali hidrolizi ve soyulma reaksiyonu gibi degradasyon reaksiyonları ile degrade olmaktadır (Kleppe 1970, Kocurek *et al.* 1989, Vaaler and Moe 2001). KOH oranının artışı ile karbonhidratlar soyulma reaksiyonu ve alkali hidrolizi gibi degradasyon reaksiyonları ile parçalanmakta ve böylece hamur verimi azalmaktadır. Tüm bu durum KOH'ın güçlü bir alkali olarak tamamen iyonize olurken, NH<sub>4</sub>OH'ün zayıf bir alkali olarak kısmen iyonize olması ile alakalıdır (Yoo *et al.* 2017)

Amonyanın, lignin için yüksek seçiciliğe sahip olması, karbonhidratı orijinal formda muhafaza etmesi ve hemiselüloz ile çok az etkileşime girmesi gibi bir dizi avantajlı özellikleri bulunmaktadır (Jannah *et al.* 2019). Şekil 1'den de görüleceği üzere NH<sub>4</sub>OH oranının sabit tutulup KOH oranının arttırılmasına bağlı olarak hamurların kappa numarası değerlerinin giderek azalma seyri olduğu görülmektedir. Bu durum kuvvetli alkali özellikteki KOH oranının artışı ile delignifikasyon oranının artması sonucu olmuştur. Gençer ve Eroğlu (2017) tarafından buğday saplarından KOH-hava yöntemi ile yapılan bir çalışmada, KOH oranının artışı ile kappa numarasının azaldığı belirlenmiştir. Ancak Çizelge 3'deki kappa değerleri incelendiğinde üretilen tüm

hamurların genel olarak kappa numaralarının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Farhana (2015) yapmış olduğu bir çalışmada muz bitkisi lifinin düşük lignin içermesine rağmen delignifikasyonunun zor olduğunu belirtmiştir. Kappa numarasının yüksek olması, pişirme işlemleri ile ligninin yeterince uzaklaştırılmadığını göstermektedir. Kappa numarası sadece lignini değil aynı zamanda permanganat oksidasyonuna duyarlı karbonhidrat yapılarını, özellikle de ksilana bağlı heksenuronik asit gruplarını yansıtır (Li and Gellerstedt 1997). Muz yalancı gövdesindeki ksilan içeriği, tam kuru kütle için %25'ine kadar olabilir. (Cordeiro *et al.* 2004, De Freitas *et al.* 2021), Hammade olarak kullanılan ksilanca zengin muz yalancı gövde atığının NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile hamurlaştırma işlemi sırasında sulu amonyanın lignini uzaklaştırmak amacıyla lignin-karbonhidrat yapılarını parçalaması sırasında sınırlı oranda hemiselüloz degradasyonu oluşması sonucu açığa çıkan heksenuronik asit gruplarının da yüksek kappa numarası değerlerinde etkisi olduğu düşünülebilir. Kappa numarası, hamur içerisindeki lignin miktarını gösteren bir parametre olup bu çalışmada elde edilen hamurların kappa numaraları 15'den fazla olduğu için zor ağırlanabilir hamurlar sınıfına girmektedir (Bostancı 1987).



**Şekil 1.** NH<sub>4</sub>OH-KOH hamurlarının NH<sub>4</sub>OH ve KOH değişim oranlarına bağlı olarak elenmiş verim, kappa numarası, viskozite değerlerindeki değişim

Pişirmelerdeki KOH ve NH<sub>4</sub>OH oranlarının, üretilen kağıt hamurlarının kappa numarası değerlerindeki değişime etkileri kıyaslanacak olursa, KOH oranının sabit %13 olduğu pişirmelerdeki NH<sub>4</sub>OH oranında yapılan 2 birimlik artış ile kappa numarasında 8,19 birimlik azalış, KOH oranının sabit %16 olduğu pişirmelerdeki NH<sub>4</sub>OH oranında yapılan 2 birimlik artış ile kappa numarasında 8,33 birimlik azalış gözlenmiştir. KOH artışına bağlı olarak kappa numarasında görülen azalış seyri %19 KOH oranından sonra yavaşlamaya başlamış, KOH oranının sabit %19 olduğu pişirmelerdeki NH<sub>4</sub>OH oranında yapılan 2 birimlik artış ile kappa numarasında 1,9 birimlik azalış ve KOH oranının sabit %28 olduğu pişirmelerdeki NH<sub>4</sub>OH oranında yapılan 2 birimlik artış ile kappa numarasında sadece 1,38 birimlik azalış görülmüştür. Pişirme çözeltilerindeki NH<sub>4</sub>OH oranının sabit tutulup artan KOH oranına bağlı olarak kappa numarasındaki değişim gözlemlendiğinde; NH<sub>4</sub>OH oranının sabit %15 olduğu pişirmelerdeki KOH oranında yapılan 3 birimlik artış ile kappa numarasında 9,16 birimlik azalış, NH<sub>4</sub>OH oranının sabit %13 olduğu pişirmelerdeki KOH oranında yapılan 3 birimlik artış ile kappa numarasında 18,31 birimlik azalış olduğu görülmüştür.

Pişirme çözeltisi içerisindeki KOH ve NH<sub>4</sub>OH oranlarının değişimi sonucu kappa numaralarında

görülen en fazla azalış, %20 alkali oranı ile üretilen hamurlarda görülmüştür. Kappa numarası artırılabilir kağıt hamurlarında 25-30, torbalık kağıt hamurunda 45-50 ve oluklu mukavva kağıt hamurunda 60-90 arasındadır (URL-1). Alkali oranı %22 ve %20 olan bütün pişirmeler içerisinde KOH oranı %19 olan pişirmelerdeki hamurların kappa numaraları torbalık kağıt hamurlarda aranılan değerleri karşıladığı görülmektedir.

Kağıt hamurlarının viskozite değeri selüloz zincirlerinin polimerizasyon derecesini ve liflere verilen kimyasal hasarı belirlemede kullanılan bir değer olmakla birlikte yüksek olması istenmektedir. Viskozite değeri yüksek kağıt hamurlarından direnç özellikleri iyi kağıt yapılabileceği anlamına gelmektedir (Tutuş ve Çiçekler 2019). Çalışmada yüksek viskozite değerlerine sahip hamurlar elde edilmiş olup, kağıtların yüksek direnç özellikleri de bu durumu desteklemektedir.

Hamurların viskozite değerleri NH<sub>4</sub>OH ve KOH değişim oranlarına bağlı olarak değerlendirilecek olursa (Şekil 1), %20 alkali oranı ile yapılan pişirmelerde viskozite değerleri önce azalış, sonra artış ve sonra tekrar azalış göstermiş olup; %22 alkali oranı ile yapılan pişirmelerde ise önce artış, sonra azalış şeklinde değişim göstermiştir. Aynı KOH oranında yapılan pişirmelerden üretilen hamurların viskozite değerlerinde, NH<sub>4</sub>OH oranının artışına

bağlı olarak artış görülmüştür. Amonyakın etkisi ile çözünerek siyah çözeltiye karışan lignin ile birlikte bir miktar hemiselüloz da çözünmektedir. Sulu amonyak, lignindeki C-O-C bağlarını ve ligninkarbonhidrat komplekslerindeki eter ve ester bağlarını parçalayarak lignin ile seçici olarak reaksiyona girer. Bu nedenle lignoselülozik materyalden lignin uzaklaşması sırasında sınırlı oranda karbonhidrat bozunması ve hemiselüloz kaybı gözlenir (Kim and Lee, 2007, Kim and Lee 2005; Elumalai *et al.* 2014, Jannah *et al.* 2019). Ksılan doğada en bol bulunan hemiselüloz türüdür ve tarımsal atıklarda yüksek oranda bulunur (Gírio *et al.* 2010, De Freitas *et al.* 2021). Lewin ve Roldan (1971)'a göre amonyak molekülleri kristalen

formdaki selüloza kolayca nüfuz ederek selüloz zincirleri arasındaki mesafeyi arttırır ancak selülozu çözecek kadar etkili olmaz. Viskozite değerlerinin artışı, bazı çözünen ksılanların lif yüzeyine kısmen çökmesinden veya ortamdan uzaklaşan hemiselüloz ile degradasyona uğramayan, korunan selülozun oransal olarak artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.2. Kâğıtların mekanik özellikleri

NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemiyle üretilen kağıtların pişirme çözeltisinde kullanılan NH<sub>4</sub>OH ve KOH oranlarının değişimlerine bağlı olarak değişen kopma, patlama ve yırtılma indisi değerleri Çizelge 4'te yer almaktadır.

**Çizelge 4.** Kağıdın direnç özellikleri üzerinde NH<sub>4</sub>OH ve KOH konsantrasyonunun etkisi (AO: alkali oranı, SD: serbestlik derecesi)

Piş. No	AO (%)	KOH (%)	NH <sub>4</sub> OH (%)	SD (°SR)	Kopma indisi (N.m/g)		Yırtılma indisi (mN.m <sup>2</sup> /g)		Patlama indisi (kPa.m <sup>2</sup> /g)	
					Ort.	Std. sp.	Ort.	Std. sp.	Ort.	Std. sp.
1	20	13	15	20,0	52,84	4,37	14,28	0,33	4,28	0,43
2	20	16	13	21,0	54,04	3,13	14,17	0,99	4,52	0,28
3	20	19	11	18,0	51,06	1,29	14,42	0,76	4,34	0,18
4	20	28	5	18,0	51,03	2,35	14,76	0,51	4,31	0,62
5	22	13	17	22,5	61,65	3,32	14,94	2,69	4,28	0,51
6	22	16	15	21,0	60,95	3,09	14,90	1,00	4,48	0,29
7	22	19	13	20,0	54,01	2,42	15,16	1,68	3,78	0,50
8	22	28	7	19,0	51,73	1,40	16,47	0,30	3,74	0,31

Çizelgedeki değerler incelenecek olursa, tüm değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Çizelge 4'deki değerler genel olarak değerlendirilecek olunursa, kâğıt hamurlarının serbestlik derecelerinin artışına bağlı olarak kopma indisi, patlama indisi değerleri giderek azalış gösterirken, yırtılma indisi değerleri giderek artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Artan alkali oranına bağlı olarak kâğıtların kopma indisi değerlerinde belirgin artış olduğu görülmüştür. Artan alkali oranına bağlı olarak patlama indisi değerleri kıyaslanacak olursa, KOH oranlarının %19 ve %28'de sabit tutulup NH<sub>4</sub>OH oranlarında yapılan 2 birimlik artışın her iki patlama

indisi değerlerinde de yaklaşık %13 oranında azalışa neden olduğu görülmüştür. Yırtılma indisi değerlerinde artan alkali oranına bağlı olarak görülen en fazla değişim, KOH oranının %28 olarak sabit tutulduğu NH<sub>4</sub>OH oranının 2 birimlik artışı ile üretilen 4 ve 8 numaralı hamurların kâğıtlarından yaklaşık %12 oranında bir artış elde edilmiştir.

Çizelge 5'de hammadde olarak muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kâğıtlara ait mekanik direnç özelliklerini gösteren referans değerleri ile çeşitli bitkisel saplar, yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlardan kraft yöntemi ile üretilen kağıtların mekanik direnç özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Çizelge 5.** Muz yalancı gövde atığından KOH-NH<sub>4</sub>OH yöntemi ile ve bazı yaygın lignoselülozik hammaddelerden kraft yöntemi ile üretilen kağıtların mekanik direnç özelliklerinin karşılaştırılması

Hammadde türü/Yöntem	Kopma indisi (N.m/g)	Yırtılma indisi (mN.m <sup>2</sup> /g)	Patlama indisi (kPa.m <sup>2</sup> /g)	Kaynak
Sarıçam/Kraft	97,70	7,80	3,70	Yurdakurban ve Gençler, 2019
Titrek kavak/Kraft	74,49	3,82	2,60	Yurdakurban ve Gençler, 2019
Ticari bagas/Kraft	59,80	6,08	4,20	Nassar ve arkadaşları, 2021
İthal odun hamuru/Kraft	74,50	12,40	5,50	Nassar ve arkadaşları, 2021
Buğday samanı/Kraft	61,50	4,76	4,74	Tripathi ve arkadaşları, 2013
Bagas/Kraft	43,60	6,06	3,13	Tripathi ve arkadaşları, 2013
Muz yalancı gövde atığı/ NH <sub>4</sub> OH-KOH	60,95	14,94	4,28	Tespit (6 nolu pişirme)

Çizelge 5 incelendiğinde, muz yalancı gövde atığından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kağıtların kopma indisi değeri sarıçam ve titrek kavak odunlarından kraft yöntemi ile üretilen kağıtların kopma indisi değerlerinden daha düşük olsa da diğer hammaddelerin kraft yöntemi ile üretilen kağıtlarından daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Kraft yöntemi ile üretilen kağıtların diğer yöntemle üretilen kağıtlardan özellikle yırtılma dirençleri yönünden daha iyi olduğu için tercihen ambalaj kağıdı olarak kullanılmaktadır (Hatıl 2019). Çizelgedeki yırtılma indisi değerleri kıyaslandığında ise muz yalancı gövde atığından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile çalışmamızda üretilen kağıtların en yüksek yırtılma indisi değerini verdiği görülmektedir. Çizelgedeki patlama indisi değerleri incelendiğinde ise ithal odun hamuru ve buğday samanının kraft yöntemi ile üretilmiş kağıtlarından sonra en yüksek patlama indisi değeri muz yalancı gövde atığından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile çalışmamızda üretilen kağıttan elde edildiği görülmüştür.

Ambalaj sektöründe kraft yöntemi ile üretilen kağıtların kullanıldığı göz önünde bulundurulacak olunursa, muz yalancı gövde atığından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kağıtların özellikle yırtılma ve patlama indisi özellikleri bakımından ambalaj sektöründe değerlendirilebileceği öngörülmektedir. Liflerin morfolojik özelliklerinin kağıt özellikleri üzerinde önemli oranda olumlu etkisi bulunmaktadır (Bozkurt ve Erdin 1989). Muz yalancı gövde atığı, 2,7 mm lif uzunluğu ve 22.84 µm lif

genişliği ile kağıt üretilen çoğu hammaddeden olumlu yönde fark gösterdiği bilinmektedir (Ersoy Kalyoncu ve Ondaral 2021) Lif uzunluğu, lif özellikleri arasında en önemli parametrelerden biridir ve kağıdın çekme, patlama ve yırtılma mukavemeti özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Ciolacu 2013). NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kağıtların mekanik özelliklerinin yüksek olması hammaddenin holoselüloz içeriği ile de ilişkilendirilebilir. Hammaddedeki yüksek holoselüloz içeriği, yüksek kağıt mukavemeti özellikleri ile ilişkilidir (Shakhes *et al.* 2011). Ersoy Kalyoncu ve Ondaral'ın (2021) yaptıkları çalışmada muz yalancı gövde atığının holoselüloz içeriğinin referans olarak verilen tarımsal lignoselülozik materyallerin çoğundan daha yüksek olduğu ve yapraklı ağaç (YA) odununa daha yakın değer verdiği tespit edilmişlerdir.

### 3.3. Kağıtların optik özellikleri

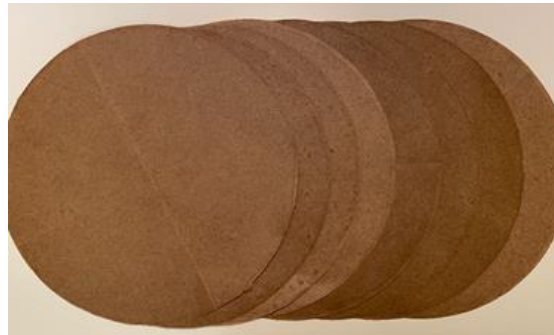
Üretilen hamurlara ait deneme kağıtlarının optik özellikleri Çizelge 6'da verilmiştir. Kağıtların parlaklık değerleri kağıdın ışığı yansıtma kapasitesi, sarılık indeks değerleri ise kağıttan yansıyan sarı rengin yüzdesi olarak ifade edilir (Çetinkaya 2011). Kağıtların parlaklık özellikleri hamurların yüksek değerlerdeki kappa numaraları ile ilişkili olacak şekilde (Çizelge 3) birbirine benzer değerlerde olup oldukça düşüktür. Alkali oranının %20'den %22'ye arttırılmasıyla parlaklık değerlerinde etkili bir artış görülmemiştir.

**Çizelge 6.** NH<sub>4</sub>OH- KOH yöntemi ile üretilen kâğıtların optik özellikleri

Hamur numarası	AO (%)	KOH (%)	NH <sub>4</sub> OH (%)	Parlaklık (ISO) (%)	Sarılık (E313)	L*	a*	b*
1	20	13	15	12,71	47,89	49,97	5,78	13,80
2	20	16	13	12,64	48,27	50,08	5,96	13,96
3	20	19	11	12,69	46,53	51,54	5,95	13,55
4	20	28	5	15,78	45,13	54,26	5,65	13,87
5	22	13	17	12,34	47,17	49,98	5,73	13,53
6	22	16	15	12,71	46,15	50,80	5,74	13,34
7	22	19	13	13,46	46,19	50,84	5,85	13,38
8	22	28	7	16,42	43,97	55,15	5,73	13,48

NH<sub>4</sub>OH-KOH yönteminin proses kinetiği diğer geleneksel alkali pişirme yöntemlerinden farklı sonuç göstermektedir (Huang 2007-b). Üretilen hamurların lignin içerikleri önemli ölçüde yüksek olduğu için parlaklık değerleri düşük kâğıtlar üretilmiştir. %16,42 değeri ile en yüksek parlaklık değeri ve 43,97 ile en düşük sarılık değeri %28 KOH oranı ve %7 NH<sub>4</sub>OH oranı ile 8 numaralı pişirmeden elde edilmiştir. Kağıtların üç boyutlu renk modellemesi  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  renk değerleri ile ölçülmektedir.  $L^*$  parametresi ışıklılık olarak ifade edilmekte olup parlaklık değerleri ile bağlantılıdır.  $L=0$  siyah,  $L=100$  tam beyaz anlamına gelmektedir (Çetinkaya 2011).  $a^*$  parametresi kırmızı-yeşil rengi tanımlar. Pozitif  $a^*$  değerleri kırmızılığı ve negatif  $a^*$  değerleri yeşilliği gösterir.  $b^*$  parametresi sarı-mavi rengi tanımlar,

pozitif  $b^*$  değerleri sarılığı ve negatif  $b^*$  değerleri maviliği gösterir (Good 2002). Tüm kağıtlara ait pozitif  $a^*$  ve pozitif  $b^*$  değerleri artan alkali oranı ve değişen KOH ve NH<sub>4</sub>OH oranlarına rağmen neredeyse birbirinin aynısıdır. Çalışmada üretilen test kağıtlarının optik özellikleri yazı-baskı kağıdı için istenilen özelliklerde değildir. Ambalaj sektöründe sarılık değerinin çok düşük olması ve parlaklık değerinin yüksek olması aranan bir özellik olmadığı gibi, yaygın olarak kullanılan kraft torba kağıdının koyu renkli olması, NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kağıtların kraft kağıtlarına renk benzerliği göstermesi (Şekil 2) göz önünde bulundurulduğunda, muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kağıtların bu sektörde değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

**Şekil 2.** Muz yalancı gövde atığından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen test kağıtları

#### 4. Sonuç

Muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde artan KOH ve azalan NH<sub>4</sub>OH oranlarına bağlı olarak hamurların

kappa numaralarının azaldığı ancak bu azalışın yeterli delignifikasyon sağlayacak şekilde olmadığı görülmüştür. Muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarında

her ne kadar istenilen delignifikasyon oranı sağlanamamış ve yüksek parlaklık değerlerine sahip kağıtlar üretilmemiş olursa da, üretilen kağıtların yüksek mekanik direnç özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Pişirme işleminde NH<sub>4</sub>OH'ın daha seçici bir delignifikasyon işlemi sağladığı, sulu amonyağın etkisi ile hamurların viskozite ve verim değerlerinin korunduğu görülmüştür. Pişirme çözeltilisindeki yüksek KOH oranının delignifikasyon işleminde daha etkili olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre muz yalancı gövde atıklarından NH<sub>4</sub>OH-KOH yöntemi ile üretilen kağıtların ambalaj endüstrisi için uygun olabileceği öngörülmüştür.

### Teşekkür

Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'ne laboratuvarlarında çalışma imkanı sağladığı için teşekkür ederiz. Ayrıca, Hammadde temini için Prof.Dr. Sedat Ondaral'a ve Prof.Dr. Hüseyin Kırıcı'ya çalışmaya katkılarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

### Açıklama

Bu makale "5. International İstanbul Scientific Research Congress, 14-15 Ağustos 2021" kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Tam metin halinde hiçbir yerde yayımlanmamıştır.

### 5. Kaynaklar

Akgül, M. ve Temiz, S., 2006. Determination of kraft-NaBH<sub>4</sub> pulping conditions of Uludağ fir (*Abies bornmulleriana* Mattf.). *Pakistan Journal of Biological Science*, 9(13), 2493-2497.

ASTM E313, 2020. Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates.

Balda, S., Sharma, A., Capalash, N. ve Sharma, P., 2021. Banana fibre: a natural and sustainable bioresource for eco-friendly applications. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 23, 1389-1401. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02041-y>

Bilek, S., Melikoğlu, A. Y. ve Cesur, S., 2019. Tarımsal atıklardan selüloz nanokristallerinin eldesi, karakteristik özellikleri ve uygulama alanları. *Akademik Gıda* 17(1), 140-148, DOI: 10.24323/akademik-gida.544980.

Biswas, D., Misbahuddin, M., Roy, U., Francis, R.C. ve Bose, S. K., 2011. Effect of additives on fiber yield improvement for kraft pulping of kadam (*Anthocephalus chinensis*). *Bioresource Technology*, 102(2), 1284-1288.

Bostancı, Ş., 1987. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi. No:14, KTÜ, Orman Fakültesi, 245-258.

Bozkurt, A.Y. ve Erdin, N., 1989. Odunsu lifler ve tanımı. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Seri B, 39(4), 1-16.

Çetinkaya, İ., 2011. Kağıdın Fiziksel Özelliklerinin Dijital Baskı Kalitesine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 108.

Ciolacu, F., 2013. in "Pulp Production and Processing: From Papermaking to High-Tech Products", edited by Valentin I. Popa, published by De Gruyter, 217-252.

Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Torres, I. C. ve Moura, J. C. V. P., 2004. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. *Industrial Crops and Products*, 19(2), 147-154.

De Freitas, C., Terrone, C.C., Masarin, F., Carmona, E.C. ve Brienzo, M., 2021. In vitro study of the effect of xylooligosaccharides obtained from banana pseudostem xylan by enzymatic hydrolysis on probiotic bacteria. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 33, 101973 <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.101973>.

Elumalai, S., Roa-Espinosa, A., Markley, J.L., ve Runge, T.M., 2014. Combined sodium hydroxide and ammonium hydroxide pretreatment of post-biogas digestion dairy manure fiber for cost effective cellulosic bioethanol production. *Sustainable Chem. Processes* 2, 12. doi: <https://doi.org/10.1186/2043-7129-2-12>

Farhana, B. M. P., 2015. The effect of chemical treatment on the pulp and paper properties of banana (*Musa sp.*) stem and its effect on blending with secondary fibers, Master of science, Universiti Sains Malaysia, Malaysia, 46.

Gençer, A., (2003). Buğday Saplarından (*Triticum aestivum* L.) KOH-Hava yöntemiyle kağıt Hamuru Üretimi ve Atık Suların Gübre Olarak Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 171.

Gençer, A. ve Eroğlu, H., 2017 Manufacturing of Pulp from Wheat Straw (*Triticum aestivum* L.) by KOH-Air Method. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19 (2), 63-68, DOI:10.24011/barofd.322619.

- Genco, J., Busayasakul, N., Medhora, H.K. ve Robbins, W., 1990. Hemicellulose retention during kraft pulping. *Tappi Journal*, 73(4), 223-233.
- Gírio, F. M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L. C. ve Marques S., 2010. *Bioresour. Technol.*, 101, 4775, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.088>
- Good, H., 2002. Measurement of color in cereal products. *Cereal Foods World*, 4, 5-6.
- Goswami, T., Kalita, D. ve Rao, P.G., 2008. Greaseproof paper from Banana (*Musa Paradisica* L.) pulp fibre. *Indian journal of chemical technology*, 15, 457-461.
- Gümüşkaya, E., Serin, Z., Ondaral, S. ve Ustaömer, D., 2003. Buğday (*Triticum Aestivum* L.) sapı soda-oksijen kağıt hamurunun kimyasal ve kristal yapısı ile optik özellikler arasındaki ilişkiler. *Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi Dergisi*, 1-2 (14-20).
- Huang, G., Shi X.J. ve Langrish T. A.G., 2007 (a). A new pulping process for wheat straw to reduce problems with the discharge of black liquor. *Bioresource Technology*, 98, 2829-2835.
- Huang, G., Shi J. X., Langrish ve T. A. G., 2007 (b). *Bioresour. Technol.*, 98, 1218 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.002>
- Huang, G., Zhang C. ve Fang Y., 2002. Cleaner production of wheat straw. *Journal of Process Engineering*, 2(6), 547-52.
- Huang, G., Zhang, C. ve Chen, Z., 2006. Pulping of Wheat Straw with Caustic Potash-Ammonia Aqueous Solutions and Its Kinetics. *Chinese J. Chem. Eng.*, 14(6), 729-733.
- Hussain, I. ve Tarar, O. M., 2014. Pulp and paper making by using waste banana stem. *Journal of Modern Science and Technology*, 2(2), 36-40.
- ISO/DIS 2470, 2016. Paper, Board and Pulps-measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness).
- İstek, A., Gönteki, E., 2009. Utilization of sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) in kraft pulping process. *Journal of Environmental Biology*, 30(6) 951-953, [www.jeb.co.in](http://www.jeb.co.in)
- Jahan, M.S., Chowdhury, D.A.N., Islam, M.K. ve Mun, S.P., 2005. Kraft pulping of sapwood – A sawmill waste. *Journal of Korea Tappi*, 37(5), 41- 49.
- Jannah, A. M., Amalia, D.U., Hana ve N. S., 2019. Biobutanol Production from Bagasse Using Ammonia Pretreatment and Acid Hydrolysis Method. 1st International Symposium of Indonesian Chemical Engineering (ISICChem) 2018. doi:10.1088/1757-899X/543/1/012053.
- Jeenusha, K.S. ve Amritkumar, P., 2020. Production of Biodegradable Food Packaging Material from *Musa* (Banana plant) leaves by Ecofriendly methods. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)* e-ISSN: 2319-2402, p-ISSN: 2319-2399. Volume 14, Issue 4 Ser. II (April. 2020), PP 01-05, [www.iosrjournals.org](http://www.iosrjournals.org)
- Kalyoncu, E.E. ve Ondaral, M., 2021. Muz yalancı gövde atığının kağıt hamuru ve kağıt üretimine uygunluğunun kimyasal ve morfolojik açıdan değerlendirilmesi. *Turkish Journal of Forestry*, 22(2), 143-150.
- Khan, M. Z. H., Sarkar, M. A. R., Al Imam, F. I., Khan, M., Zaid, H., ve Malinen, R.O., 2014. Paper making from banana pseudo-Stem: characterization and comparison. *Journal of Natural Fibers*, 11, 199-211, <https://doi.org/10.1080/15440478.2013.874962>
- Kim, T. H. ve Lee, Y. Y., 2005. Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121-124, 1119-1132.
- Kim, T. H. ve Lee, Y. Y., 2007. Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia at moderate temperatures. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 137, 81-92.
- Kleppe, P.J., 1970. Kraft pulping. *Tappi*, 53(1), 35-47.
- Kocurek, M.J., Grace, T.M. ve Malcolm, E., 1989. Alkaline Pulping. ISBN: 0919893716, 637, TAPPI/CPPA, Atlanta.
- Li, J. ve Gellerstedt, G., 1997. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohyd Res*, 302, 213-218.
- Lewin, M. ve Roldan, E.G., 1971. The Effect of Liquid Anhydrous Ammonia in the Structure and Morphology of Cotton Cellulose. *J. Polym. Sc.*, No. 36, Part C, 213-231.
- Li, K., Fu S., Zhan H., Zhan Y. ve Lucia L. A., 2010. Analysis of the chemical composition and morphological structure of banana pseudo-stem. *Bioresources*, 5(2), 576-585.
- Manish, K. ve Deepak, K., 2011. Comparative study of pulping banana stem. *International Journal of fiber & textile research*, 1(1), 1-5.



- Ortega, Z., Morón, M., Monzón, M.D., Badalló, P. ve Paz, R., 2016. Production of banana fiber yarns for technical textile reinforced composites. *Materials*, 9, 370, DOI: 10.3390/ma9050370
- Park, J. K. ve Phillips, J. A., 1988. Chem. Eng. Commun., 65,187, <https://doi.org/10.1080/00986448808940253>
- Pothan, L. A., George, C. N. ve John, M. J., 2010. Dynamic mechanical and dielectric behavior of banana-glass hybrid fiber reinforced polyester composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, 1131-1145, <https://doi.org/10.1177/0731684409103075>
- Rahmati, H., Ebrahimi, P. ve Sedghi, M., 2010. Effect of cooking conditions and oxygendelignification on Bambusa tulda kraft pulping. *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, 74- 77.
- Ramesh, M., Sri Ananda Atreya, T., Aswin, U.S., Eashwar, H. ve Deepa, C., 2014. Processing and mechanical property evaluation of banana fiber reinforced polymer composites. *Procedia Engineering*, 97, 563 – 572, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.284>
- Sakare, P., Bharimalla, A. K., Dhakane-Lad, J. ve Patil, P. G., 2020. Development of greaseproof paper from banana pseudostem fiber for packaging of butter. *J Nat Fibers*, 18, 1974–1982.
- Sarkar, A. M., Farzana, M., Rahman, M. M., Jin, Y. ve Jahan, M. S., 2021. Future cellulose based industries in bangladesh – a mini review. *Cellulose Chemical Technology*, 55 (5-6), 443-459.
- Scan Test Methods, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, s. 1486, Stockholm-Sweden.
- SCAN-CM 15:88, 1988. Viscosity in Cupri-ethylenediamine Solution, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee.
- Shakhes, J., Marandi, M.A.B., Zeinaly, F., Saraian, A. ve Saghafi, T., 2011. Tobacco residuals as promoting lignocellulosic materials for pulp and paper industry. *BioResources*, 6, 4481-4493.
- Shinagawa, S. ve Shouji, K., 1994. Effect of anthraquinone with a surfactant in kraft pulping of douglas fir. *International Pan Pacific Conference Proceedings*, 35-38, California, USA.
- Singh, L. ve Bandyopadhyay, T. K., 2013. Handmade paper from banana stem. *Int J Sci Eng Res*, 4(7), 2074-2079.
- Sözer S. ve Yıldız O., 2011. Muz serası atıkları ve sığır gübresi karışımlarından mezofilik fermentasyon sonucu üretilebilecek biyogaz miktarının belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 24(2), 75-78.
- Tappi 403 om-15, 2015. Bursting Strength of paper. Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Tappi 414 om-12, 2012. Internal Tearing Resistance of Paper (Elmendorf-type method), Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Tappi 494 om-13, 2013. Tensile Breaking Strength and Elongation of Paper and Paperboard (using pendulum-type tester) Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Tappi T 205 sp-12, 2018. Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp.
- Tappi T 210 cm-86, 1991. Weighing, Sampling and Testing Pulp for Moisture, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 236 om-13, 2013. Kappa Number of Pulp Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta, 2.
- Tappi T 402 sp-13, 2013. Standart Conditioning and Testing Atmospheres for Paper, Board, Pulp Hand Sheets and Related Products. Tappi Test Methods, Tappi Press, Atlanta.
- Tappi T 527 om-19, 2019. Color of Paper and Paperboard.
- Tripathi, S., Singh, S., Gangwar, A., Mishra, O. P., Chakrabarti, S. K., Bhardwarj, N. K. ve Varadhan, R., 2013. Blending of Banana stem with wheat straw and bagasse to enhance physical strength properties of paper. *IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association* 25(2):121-125.
- Tutuş, A. ve Çiçekler, M., 2019. Kavak odunu yongalarından modifiye yöntem ile kağıt hamuru ve kağıt üretimi. *International Congress on Agriculture and Forestry Research (AGRIFOR)*, 8-10 Nisan, Marmaris/Turkey.
- Vaaler, D. A. ve Moe, S. T., 2001. Carbohydrate profiles of kraft pulps manufactured with white liquor additives. *In 11<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Nice, France, 279-282.
- Yoo, C.G., Meng, X., Li, M., Pu, Y. ve Ragauskas, A.J., 2017. Effects of organosolv and ammonia pretreatments on lignin properties and its inhibition for enzymatic hydrolysis. *Green Chem.*,19(8), 2006-201
- Yurdakurban, F. ve Gençer, A., 2019. Kraft yöntemiyle aynı pişirme şartlarında sarıçam ve titrek kavak odunu

yongalarından elde edilen kâğıt hamurunun verimi ve kâğıt özelliklerinin karşılaştırılması, *Bartın Orman Fakultesi Dergisi*, 21 (1), 129-135. <https://doi.org/10.24011/barofd.447207>

Zhou, L., He, H., Jiang, C., Ma, L. ve Yu, P., 2014. Cellulose nanocrystals from cotton stalk for reinforcement of poly(vinyl alcohol) composites. *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(1-2), 109- 119.

**İnternet kaynakları**

1-

[https://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/ibrahimbilici\\_08.04.2016\\_3C00.pdf](https://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/ibrahimbilici_08.04.2016_3C00.pdf) (10.07.2021)

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 035801 (675-688)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 035801 (675-688)

DOI: 10.35414/akufemubid.1074189

Araştırma Makalesi / Research Article

## Suluova Havzasındaki (Amasya, K-Türkiye) Gömülü Sedimanter Birimlerin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri

Tülay ALTAY<sup>1,\*</sup>, Murat ŞENTÜRK<sup>2</sup><sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Isparta

\*Sorumlu yazar e-posta: taltay@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3526-6717>e-posta: muratsenturk@sdu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3526-3021>

Geliş Tarihi: 15.02.2022

Kabul Tarihi: 28.06.2022

### Öz

Suluova Havzası, başlıca D-B yönlü faylar denetiminde gelişmiş asimetrik bir çöküntü alanıdır. Bu çalışmada havzadaki birimlerin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri incelenerek, yanıl ve düşey devamlılıkları, mineral oluşumları ve paleoortamsal koşulları araştırılmıştır. Bu amaçla, yapılan arazi gözlemleri ile birlikte bölgede Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) tarafından kömür arama amaçlı yapılan 5 adet derin (206.5-870.4m arasında) sondajdan faydalanılmıştır. Suluova havzası, tektonik etkilere bağlı sübsidans ve sürekli kırıntı girdisiyle oldukça kalın bir tortul istifinden oluşmaktadır. Sondajlar karşılaştırıldığında bölgedeki tektonik hareketlerin varlığına bağlı olarak birimlerin yanıl ve düşey yönde fasiyes değişimleri ile kuzeye doğru kalınlaştığı görülmüştür. Havzada genel olarak altta akarsu-lagüner birimlerden meydana gelen Eosen istif, üste doğru akarsu ve gölsel birimlerden meydana gelen Kuvaterner istifin varlığı belirlenmiştir. Sondajlarda aluviyal ortam çökellerini genelde çakıtaşı seviyeleri içeren kumtaşı ve çamurtaşından oluşan kırıntılı tortullar oluşturmaktadır. Gölsel birimler karbonatlı kıltaşı, kumtaşı ve çamurtaşı araldanmasından oluşur. Akarsu-lagüner birimler genelde çamurtaşı, kumtaşı ile kanal dolgusu çakıtaşılarından oluşur. Tortul istif yarı kurak/kurak iklim koşullarında depolanmıştır. Yapılan XRD analizleri ile kil mineralleri, feldspat, kuvars, kalsit, dolomit, aragonit, jips ve pirit belirlenmiştir. Kil içeriği yüksek örneklerde yapılan kil fraksiyonu XRD analizlerinde Ca-simektit, illit, klorit ve kaolinit tespit edilmiştir. Yapılan jeokimyasal analiz sonuçları değerlendirildiğinde kayaçların aynı kökenden kaynaklandığı ve yaygın olarak asidik-ortaç bileşimli birimlerden oluştuğu belirlenmiştir.

### Anahtar kelimeler

Suluova Havzası;  
Amasya; K-Türkiye;  
Kil; Jeokimya.

## Geological, Mineralogical and Geochemical Properties of Burried Sedimentary Units in the Suluova Basin (Amasya, N-Turkey)

### Abstract

The Suluova Basin is an asymmetric depression area that primarily developed under the control of E-W directional faults. In this study, the geological, mineralogical and geochemical features of the units were examined and the lateral and vertical continuity of the units, mineral formations and paleoenvironmental conditions were investigated. For this aim, together with the field observations made, 5 deep drillings (between 206.5-870.4m) for coal exploration performed by Turkish Coal Enterprises (TKİ) in the region were used. Suluova basin consists of a very thick sedimentary sequence with subsidence due to tectonic effects and continuous clastic input. The units thickened towards the north with lateral and vertical facies changes due to the presence of tectonic movements. The presence of the Eocene sequence consisting of fluvio-lagoonal units at the bottom and a Quaternary sequence consisting of fluvial and lacustrine units towards the upper was determined. The sediments of the alluvial environment are generally composed of sandstone and mudstone containing conglomerate levels. Lacustrine units consist of intercalation of carbonated claystone, sandstone and mudstone. Fluvio-lagoonal units consist of mudstone, sandstone and channel fill conglomerate. The sedimentary sequence was deposited under semi-arid/arid climatic conditions. Clay minerals, feldspar, quartz,

### Keywords

Suluova Basin; Amasya;  
N-Turkey; Clay;  
Geochemistry.

calcite, dolomite, aragonite, gypsum and pyrite were determined by XRD analysis. In the clay fraction XRD analysis, Ca-smectite, illite, chlorite and kaolinite were detected. When the results of the geochemical analysis are evaluated, it was determined that the rocks originate from the same origin and are commonly composed of the units with acidic-intermediate composition.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

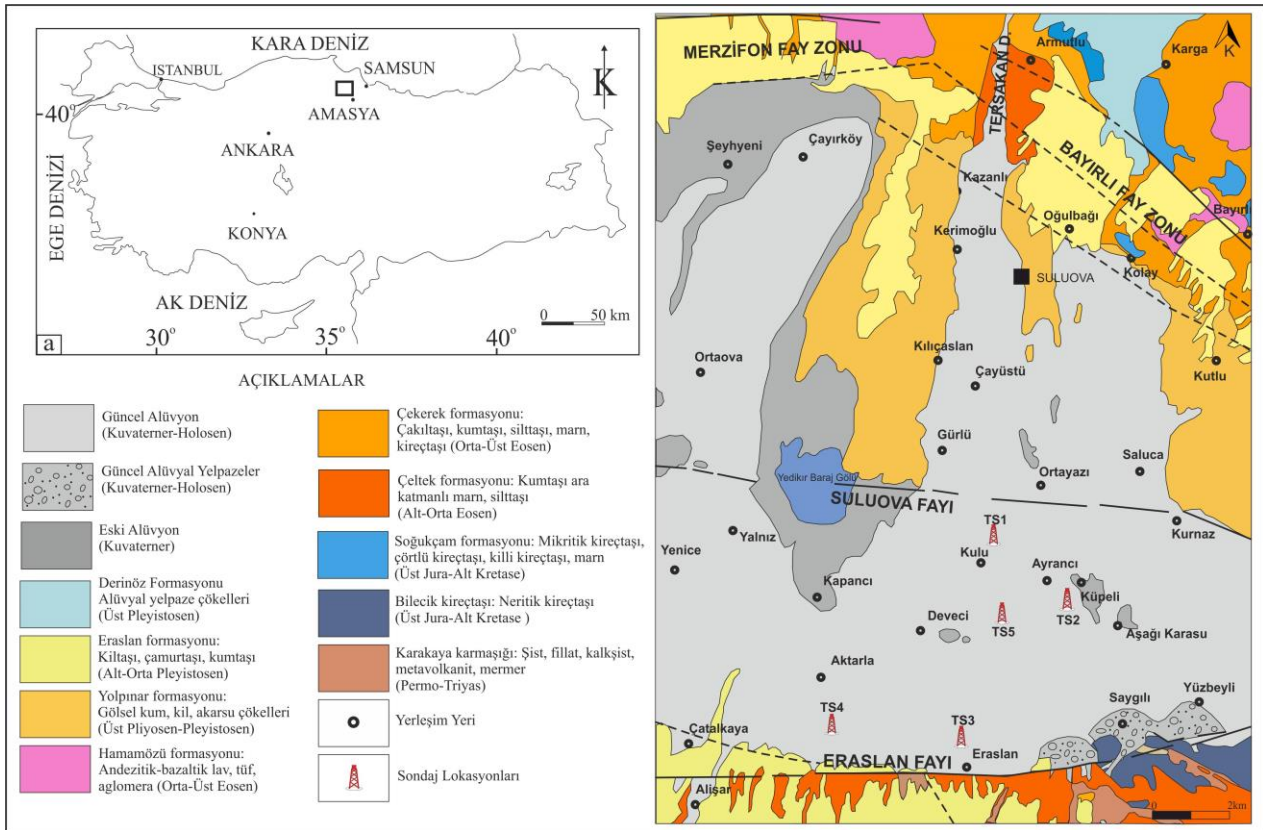
Suluova havzası Kuzey Anadolu'da Amasya'nın kuzeybatısında bulunur (Şekil 1a). Bölgede D-B doğrultusunda uzanım gösteren Kuzey Anadolu Fayı Havza segmenti, Suluova havzasının yaklaşık 15 km kuzeyinden geçer. Suluova havzası akarsu, gölsel ve sığ denizel birimlerden oluşan fay kontrollü asimetric bir havza özelliği gösterir. Havzayı güneydeki karbonat temel kayalardan ayıran sınırlar çoğu yerde faylıdır. Yörede D-B yönünde uzanım gösteren Merzifon-Esençay fayı Suluova segmenti, Suluova havzasını güneyden sınırlayan normal fay sistem(ler)ini oluşturur. Suluova havzası; genişliği kuzey-güney doğrultusunda 22 km'ye, uzunluğu ise doğu-batı doğrultusunda 45 km'ye ulaşan, geniş bir alana yayılmış romboidal-mercek biçimli bir çöküntü alanıdır (Erturaç 2009). Havzada fay sistemi kuzey doğuya doğru gençleşmiş (Bayırlı Fay zonu), batıya doğru ilerlemiş ve güneyde oluşan yeni faylar (Eraslan Fayı) ile birlikte havza genişleyerek büyük bir göl (Suluova gölü) halini almıştır. Günümüzde Suluova Fayı kontrolünde gençleşen havzada yeni depolanma alanları oluşmuştur ve havza içerisinde güncel sedimantasyon bu alanlar içerisinde devam etmektedir (Erturaç 2009).

Çalışma alanında eski yıllardan beri çok sayıda jeolojik çalışma yapılmıştır (Blumental 1950, Alp 1972, Gümüşsu 1980, Tokay 1973, Genç vd. 1991, Rojay 1993, Karayığit ve Eriş 1994, Eriş 1996, Tüysüz 1996, Karayığit vd. 1997, Atalay 2001, Sarı 2008, Keskin vd. 2008, Erturaç 2009, Erturaç ve Tüysüz 2010, Rojay ve Koçyiğit 2012, Sevin ve Uğuz 2013, Canbolat 2014, Erturaç vd. 2019, Başeğmez 2020). Bu çalışma ile havzada bulunan gömülü sedimanter birimlerin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri incelenmiş, bölgedeki tektonik hareketlerin varlığına bağlı olarak birimlerin yanal ve düşey devamlılıkları ve minerallerin kökensel özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla havzada TKİ (Türkiye Kömür İşletmeleri) Genel

Müdürlüğü ruhsatında bulunan kömür arama ve rezerv amaçlı yapılan derin sondajlardan faydalanılmıştır, sondaj karotlarından uygun örnekler alınarak havza bir bütün olarak değerlendirilmeye çalışılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

İnceleme alanında çalışmanın amacına uygun olarak beş sondajdan sistematik olarak örnek alınmıştır (TS1: 870.4m, TS2: 497m, TS3:206.5m, TS4: 211.1m ve TS5:666.6m) (Şekil 1b, Çizelge 1). Derlenen örnekler her sondaja ve alındığı metreye göre adlandırılmıştır. Öncelikle seçilen örnekler kurutulduktan sonra Afyon Kocatepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Laboratuvarında halkalı değirmen yardımı ile -100 µm boyutuna kadar öğütülmüştür. Öğütülen örneklerin tüm kaya mineralojik analizi AKU TUAM laboratuvarında  $2\theta=2^{\circ}-70^{\circ}$  aralığında yapılmıştır. XRD grafiklerinin incelenmesi ile kil oranı yüksek olan örneklerin kil ayırma işlemi (silikat ve karbonatlardan) yapıldıktan sonra kil minerallerinin türlerinin belirlenmesi için normal, etilen glikollü ve  $550^{\circ}\text{C}$  de fırınlanmış örnekler üzerinde  $2\theta=2^{\circ}-30^{\circ}$  aralığında çekim yapılmıştır. Analizler Shimadzu 6000 ve Bruker D8 Advance model X-ışınları difraktometre (XRD) aletleri ile yapılmıştır. XRD grafiklerinden mineral adlamaları JCPDS (1993) kartları kullanılarak yapılmıştır. Minerallerin örnek içerisindeki % oranları kütle absorpsiyon katsayıları ile belirlenmiştir (Gündoğdu 1982). Bu kullanılan metodun nispi doğruluğu  $\pm 15$  dir. Mineralojik analizler tamamlandıktan sonra seçilen örneklerden jeokimyasal analizler Acme Laboratuvarlarında (Kanada) yaptırılmıştır. Majör oksit, minör oksit, iz ve nadir toprak element, ateşte kayıp (AK) analizleri ICP-MS ve OES, toplam C (TOT/C) ve toplam S (TOT/S) analizleri ise Leco cihazı ile yaptırılmıştır (Acme Laboratuvarı analiz kodu: LF200).



**Şekil 1.** (a) İnceleme alanının yer bulduru, (b) inceleme alanının jeoloji haritası ve sondaj lokasyonları (Sevin ve Uğuz 2013, Erturaç 2009 ve Erturaç vd. 2019'dan faydalanılarak hazırlanmıştır).

### 3. Genel Jeoloji

İnceleme alanında bulunan en yaşlı birim Tokat metamorfiteridir (Şekil 1b). Sakarya Kıtası'nın temelini oluşturan Permo-Triyas yaşlı Karakaya karmaşığı (Bingöl 1975, Okay vd. 1991, 1996) içerisine dahil edilen bu kayaçlar (Tüysüz 1996) çeşitli şist, fillit, kalkışist, mermer ve metavolkanit kayaçlarla temsil edilir ve Blumental (1950) tarafından tanımlanmış ve adlandırılmıştır. Birimlerin Karakaya okyanusu içerisinde ve kapanma sürecinde geliştiği ve kapanmasından sonra gömülüp metamorfizmaya uğradığı düşünülmektedir (Yılmaz vd. 1997a ve 1997b). Birim çalışma alanında Eraslan güneyinde yayılım göstermektedir. Birimin üzerine alttan üste doğru kumlu kireçtaşı, yoğun alg-mercan içeren kireçtaşları ile mikritik kireçtaşlarından oluşan Üst Jura-Alt Kretase yaşlı Bilecik kireçtaşı uyumsuz olarak gelmektedir. İlk kez Altınlı (1973) tarafından adlandırılan Bilecik kireçtaşı çalışma alanının güneyinde yayılım göstermektedir. Birim yanıl yönde Soğukçam formasyonu ile ilişkilidir. Üst Jura-Alt Kretase yaşlı Soğukçam formasyonu ince taneli

kireçtaşları ve marn(lar)dan oluşur. İnceleme alanının kuzeydoğusunda yayılım gösteren birimi ilk kez Altınlı (1973) tanımlamıştır. Paleosen boyunca süren aşınım ortamından sonra birim üzerine doğu-batı uzanımlı olduğu düşünülen karasal (fan-delta, akarsu ve göl) havzalarda gelişen, ekonomik linyit seviyeli ve kırıntılı birimler içeren Alt-Orta Eosen yaşlı Çeltek Formasyonu gelmektedir (Erturaç 2009). Birim inceleme alanının güneyinde ve kuzeyinde yayılım gösterir. İlk kez Blumenthal (1937) tarafından tanımlanan birim üzerine uyumlu olarak Orta-Üst Eosen yaşlı Çekerek formasyonu gelmektedir. Birim havzada gelişen transgresyon sonucu çökelen sığ denizel kırıntılılar ve kireçtaşlarını içerir (Tüysüz vd. 1998) ve inceleme alanının kuzeyinde ve güneyinde yayılım gösterir. Tüm bu sedimanter istifi örten/kesen sığ denizel başlayıp hızla kara ortamında depolanan kalkalkalin karakterdeki andezitik ve bazaltik volkanitlerden oluşan Hamamözü formasyonu inceleme alanının kuzeyinde yüzeyleyir (Keskin vd. 2008). Eosen yaşlı birimler üzerine aşmalı ve uyumsuz olarak Rojay (1993) tarafından isimlendirilen Yolpınar formasyonu gelmektedir. Bayırlı fayı kontrolünde

gelişen birim Suluova Havzası'nın kuzeydoğu, kuzey ve orta kesimlerinde geniş bir alanda yüzeyleyen kırıntılı bir istiften oluşur. Tabanda yüksek enerjili ortamı yansıtan kaba taneli çökel seviyeleri ile başlar, faydan uzaklaştıkça önce menderesli akarsu, daha sonra da taşkın ovası ve gölssel fasiyese geçer. Oluşumunun ilk safhasında kuzeydoğudan beslenen formasyonun yayılım ve güncel dalım yönü batı-kuzeybatıdır. Üst Pliyosen-Alt Pleyistosen yaşlı Yolpınar formasyonu Erken Pleyistosen'de havza ortasında oluşmaya başlayarak zamanla havzanın geneline yayılan Suluova Gölü'nün çökelleri (Eraslan formasyonu) ile örtülmüştür (Erturaç 2009). Tüysüz (1992) tarafından adlandırılan Eraslan formasyonu, hakim özellikleri ile yer yer çimentolanmış çapraz ve yatay laminalı ince kum ve koyu renkli siltli killerden oluşmaktadır. Tabanda kaba çakıllarla başlayan istifin devamında çapraz ve yatay laminalanma ile yer yer çimentolanma gösteren ince kum, siltli kum ve kil ile yer yer paleosol seviyeleri ardalanması gözlenir. Fosil çeriği ve birimin stratigrafik pozisyonu göz önüne alınarak Eraslan formasyonuna Alt-Orta Pleyistosen yaşı verilmiştir. Üst Pleyistosen'den itibaren havza dışında gelişen yeni faylar kontrolünde yüksek enerjili akarsu rejimleri belirgin alüvyal yelpazeler oluşturmuştur. Havzanın kuzeybatısındaki Derinöz vadisi önünde yaygın bir alanda bulunmakta olan bu çökeller Derinöz formasyonu olarak tanımlanmıştır ve havzada Eraslan formasyonunu üzerler (Erturaç 2009). Tüm bu birimlerin üzerine alüvyon ve alüvyon yelpaze ortamında çökelen çakıltaşı ve çamurtaşından oluşan çökeller gelir (Şekil 1b).

#### 4. Bulgular

##### 4.1. Sondajların Litolojik Özellikleri

Çalışma alanı akarsu, gölssel ve lagüner tortullardan oluşan fay kontrollü asimetrik bir çöküntü havzası özelliği gösterir. İnceleme alanında TKİ tarafından yapılan beş adet derin sondajın derinliği 206.5m ile 870.40m arasında değişmektedir. En derin sondaj (TS1) havzanın ortasında Suluova fayına yakın olarak yapılırken, en sığ sondajları (TS3 ve TS4) güneyde havza kenarında Eraslan fayına yakın yapılmıştır (Şekil 1b). Sondajlar incelendiğinde altta flüviyo-

lagüner birimlerden meydana gelen Eosen istif, üste doğru akarsu ve gölssel birimlerden meydana gelen Kuvaterner istifin varlığı belirlenmiştir (Şekil 2).

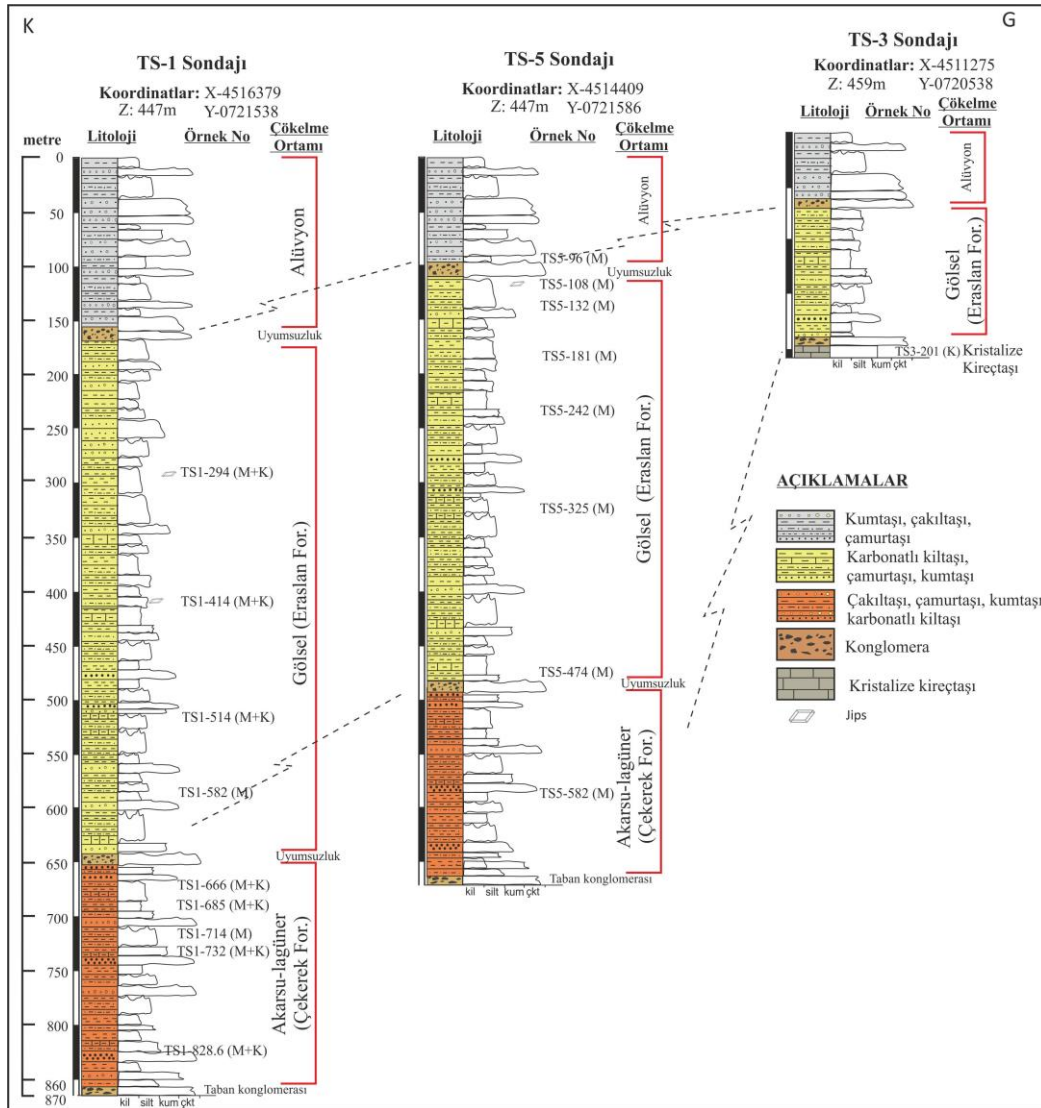


**Şekil 2.** Karot fotoğrafları a) TS1 sondajına ait grimsi yeşil renkli kuruma çatlaklı kilaşı seviyeleri, b) TS1 sondajına ait yer yer koyu grimsi-koyu kahverengi arasında değişen organik maddece zengin kilaşı ve çamurtaşları, c) TS2 sondajına ait sarımsı kahve renkli karbonatlı çamurtaşı, kumtaşı seviyeleri, d) TS2 sondajına ait andezit ve dasit bileşimli, porfirik dokulu ayrılmış Kretase yaşlı volkanitler, e) TS3 sondajına ait kristalize kireçtaşı.

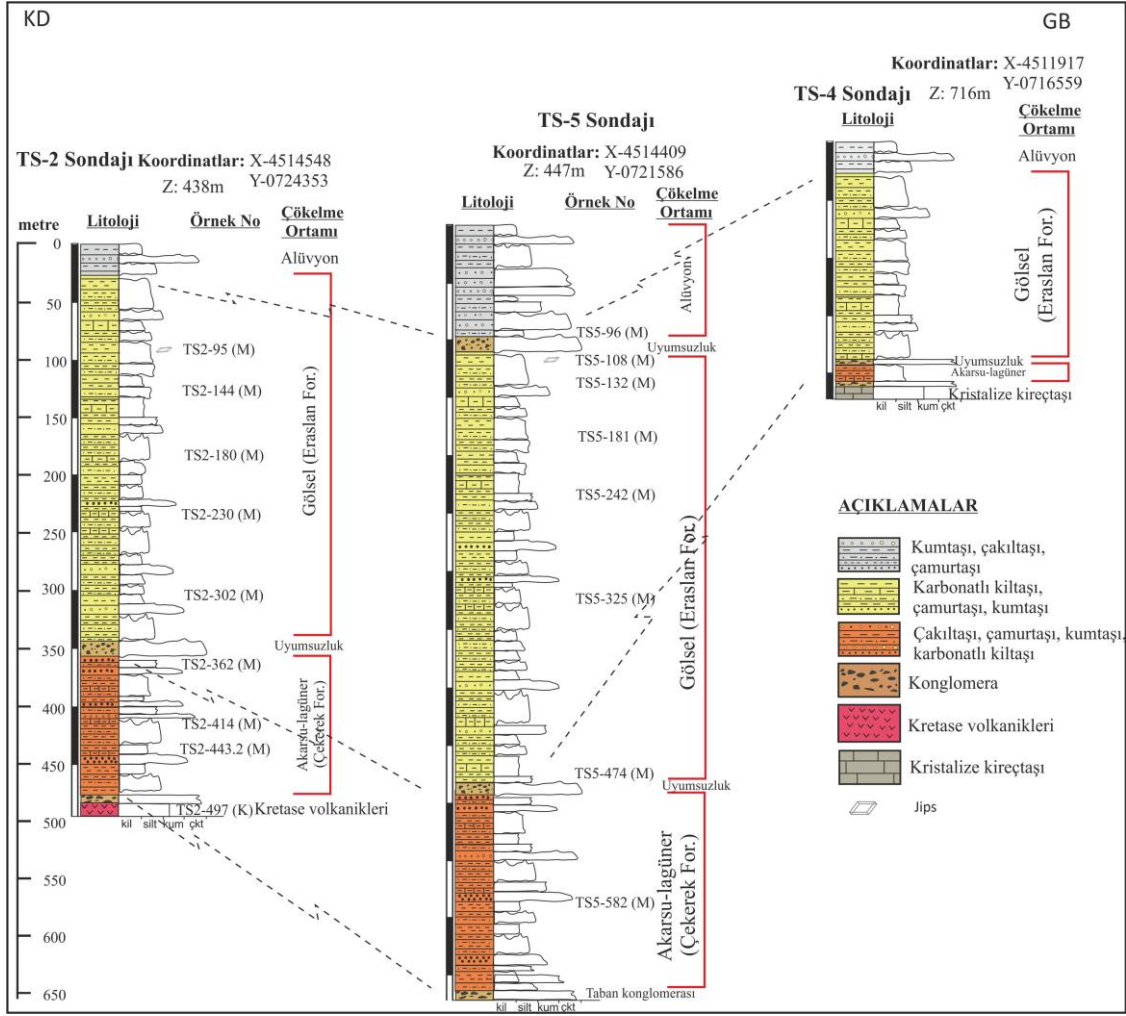
Havzanın merkezinde yapılan TS-1, TS-2 ve TS-5 sondajlarında ana çizgilerde akarsu, gölssel ve lagüner ortamda çökelmiş kalın bir istif kesilmiştir (Şekil 3 ve Şekil 4). TS1 sondajında 154m ye kadar yeşil, kahve ve sarı renklerde, yer yer çakıltaşı seviyeleri içeren kumtaşı, çamurtaşından oluşan alüvyonlar kesilmiştir. 154m den 650m ye kadar çoğunlukla orta ile zayıf pekleşmiş, yeşilimsi gri kilaşı-çamurtaşı ardalanmasından oluşan ince taneli gölssel ortamı karakterize eden sedimanter

istif bulunmaktadır. Kalkerli kilitaşı ve kumtaşıdan oluşan arakatmanlar istifin farklı seviyelerinde gözlenir. Varv benzeri laminalanma, siltaşıdan oluşan arakatlılar ve yersel gözlenen biyoturbasyon izleri bu istif içinde gözlenen olağan tortul yapılarıdır (Şekil 2a). TS1 sondajında 650m den sonra bej, kahve renkli kumtaşı, çamurtaşı, kilitaşı ve kanal dolgusu çakilttaşlarından oluşan akarsu-lagüner ortam çökelleri kesilmiştir. Çakilttaşını oluşturan taneler orta ile iyi yuvarlaklaşmış olup, egemen olarak Mesozoyik yaşlı kireçtaşlarının yanısıra ofiyolitlerden ve metamorfik temel kayalarından türemiş bileşenler içerir. Yer yer koyu grimsi-koyu kahverengi arasında değişen organik maddece zengin kilitaşı ve çamurtaşları yer alır (Şekil 2b). TS1

sondajı 870.40 metrede, kırmızımsı-kahve renkli ofiyolit bileşenli taban çakilttaşına ulaşıldığı için son verilmiştir. TS2 sondajında 28.5m ye kadar yeşil ve sarı renklerde kumtaşı, çamurtaşıdan oluşan alüvyonlar kesilmiştir. 28.5m den 350m ye kadar yeşil, bej renkli kalkerli kilitaşı, çamurtaşı ardalanmasından oluşan gösel istif kesilmiştir. Yer yer kumtaşıdan oluşan ara katmanlar bulunur. 350m den sonra bej, kahve renkli çakilttaş, kumtaşı ve çamurtaşıdan oluşan akarsu-lagüner birimler kesilmiştir (Şekil 2d). Yer yer kilitaşı, kireçtaşı ara katkıları bulunur. Sondaja 497 metrede, ayrılmış andezit ve dasitlerden oluşan porfirik dokulu ileri derecede ayrılmış Kretase yaşlı volkanitlere girildiği için son verilmiştir (Şekil 2d).



Şekil 3. Çalışma alanında yapılan sondajlarının K-G doğrultulu korelasyonu (Kesit üzerinde Mineralojik (M), Kimyasal analizi (K) yapılan örnek numaraları ve yerleri gösterilmiştir, sondajların lokasyonu için Şekil 1b'ye bakınız).



Şekil 4. Çalışma alanında yapılan sondajlarının KD-GB doğrultulu korelasyonu (Kesit üzerinde Mineralojik (M), Kimyasal analizi (K) yapılan örnek numaraları ve yerleri gösterilmiştir, sondajların lokasyonu için Şekil 1b'ye bakınız).

TS5 sondajında 94.55m ye alüvyon kesilmiştir. 94.55m den 472m ye kadar gölşel ortamı karakterize eden orta ile zayıf pekleşmiş, yeşilimsi gri ile açık-orta grimsi olabilen kalkerli kiltası-çamurtaşı araldanmasından oluşan ince taneli sedimanter istif kesilmiştir. Kumtaşından oluşan arakatmanlar istifin farklı seviyelerinde gözlenir. Ayrıca varv benzeri laminalanma, siltaşıdan oluşan arakatıklar gözlenir. Gölşel ortamı karakterize eden bu birimler üzerine 472m den sonra bej, kahve renkli çakıltaşı, kumtaşı ve çamurtaşından oluşan kırıntılı birimler kesilmiştir. TS-5 sondajında, 666.60 metrede, sarımsı-yeşilimsi renkli ince taneli volkanoklastik çakıltaşlarına ve bunlara eşlik eden taban oluşuklarına ulaşıldığı için son verilmiştir.

Havzanın kenarında yapılan TS3 sondajında 64.5 m ye kadar alüvyonlar ve sonra 192.5 m ye kadar göl ortamını karakterize eden ince taneli birimler kesilmiştir. 206.50 m de, grimsi, bej renkli mikritik

dokulu kireçtaşları (Jura-Kretase) kesildiğinden dolayı sondaj bitirilmiştir (Şekil 2e). Çalışma alanının güneyinde havza kenarında yapılan TS4 sondajında 29 m ye kadar alüvyonlar ve sonra 187 m ye kadar yeşilimsi gri ile sarımsı gri olabilen kalkerli çamurtaşı, marn, kiltası ve killi kireçtaşı araldanmasından oluşan ince taneli birimler kesilmiştir. 211.10 m de, koyu grimsi, mikritik dokulu, ikincil kalsit dolgulu kireçtaşları (Jura-Kretase) kesildiğinden dolayı sondaj bitirilmiştir. TS4 sondajında ana çizgilerde, akarsu ve gölşel ortamda çökeltmiş istif kesilmiştir. Sondajlar karşılaştırıldığında lagüner, akarsu ve gölşel birimlerin yanal ve düşey yönde fasiyes değişimleri ile kuzeye, havza merkezine doğru giderek kalınlaştığı görülmüştür (Şekil 3 ve Şekil 4).

#### 4.2. Mineralojik İncelemeler

XRD analizi ile havza merkezinde bulunan ve oldukça kalın istif içeren üç adet sondaja ait (TS1, TS2 ve TS5)



25 adet karbonat ve kil içeriği yüksek örneğin mineralojik bileşimi ve oranları Çizelge 1 de verilmiştir. Mineralojik analizler için seçilen sondajlar ve karot örnekleri çalışma amacına uygun olarak çalışma alanını karakterize edecek şekilde belirlenmiştir. Örneklerde kil mineralleri, kuvars, feldispat, kalsit, dolomit, aragonit, jips ve pirit tespit edilmiştir. İllit, Ca-simektit, klorit ve kaolinit tespit edilen kil mineralleridir. Kil mineralleri, kuvars, feldispat ve kalsit sondaj loglarının hemen her seviyesinde gözlenmiştir. Sondaj loglarının birçok seviyesinde kil ve karbonat içeriğinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Buna karşın kuvars ve feldispat düşük oranlarda gözlenmiştir (Şekil 5, Çizelge 1). Jips ve piritin sondajın orta seviyelerinde düşük oranlarda bulunduğu tespit edilmiştir. İnceleme alanında en yaygın bulunan karbonat minerali kalsittir. Kalsite oranla dolomitin daha az olduğu belirlenmiştir. Aragonit ise TS1 ve TS2 sondajlarında bir iki seviyede tespit edilmiştir.

Dolomit minerallerinin Ca/Mg oranı XRD grafikleri incelenerek tespit edilebilir (Goldsmith and Graf 1958). XRD diyagramları incelendiğinde dolomitlerin yaygın olarak Ca-dolomit (2.90 Å) olduğu belirlenmiştir.

Havzadaki sondaj örneklerinden kil içeriği yüksek olanlarda yapılan kil boyu XRD normal çekimlerinde 14.46 A°, 13.90 A° da, etilen glikol uygulanan çekimlerinde 17.83 A°, 17.41 A° da pik veren Ca-Simektit mineralleri gözlenmiştir (Şekil 6). Bu minerallerin yanında klorit, illit ve kaolinit mineralleri belirlenmiştir. Klorit normal ve fırınlı çekimlerde 14.46 A°, 13.95 A° da pikleri belirlenmiştir (Şekil 6a). İllit normal ve etilen glikollü çekimlerde 10.20 A°, 10.11 A°, 10.02 A° da pikleri gözlenmiştir (Şekil 6). Kaolinit ise etilen glikollü ve normal çekimde de 7.17 A° ve 3.56 A° da, 550 °C de 3.56 A° daki pikleri ile belirlenmiştir (Şekil 6).

**Çizelge 1.** Sondajlardan seçilen örneklerin mineralojik bileşimleri.

Örnek No	Kil	Kuvars	Feldispat	Kalsit	Dolomit	Aragonit	Jips	Pirit
TS1-294.00	*****	*	*	**	acc		acc	
TS1-414.00	*****	*	*	*	*	*	*	acc
TS1-514.00	*****	*	*	**	**			
TS1-582.00	*****	*	*	*	acc	*		
TS1-666.00	*****	**	*	*	acc			
TS1-685.00	*****	*	*	***	acc	acc		
TS1-714.00	*****	*	acc	*	acc			
TS1-732.00	****	*	*	****				
TS1-828.00	*****	**	*	*				
TS2-95.00	****	*	*	*	***		*	
TS2-144.00	*****	*	*	*	acc			
TS2-180.00	*****	*	*	*	acc			
TS2-230.00	*****	acc	acc	**	acc			acc
TS2-302.00	*****	*	*	*	*			
TS2-362.00	**	***	****	**	acc			
TS2-414.00	*****	*	**	*				acc
TS2-443.20	*****	*	acc	**		*		acc
TS5-96.00	*****	*	*	*	acc			
TS5-108.00	*****	*	*	**	acc		acc	acc
TS5-132.00	*****	*	*	*	acc			
TS5-181.00	*****	*	*	**	acc			
TS5-242.00	*****	*	*	***	*			
TS5-325.10	*****	*	**	*	acc			
TS5-474.00	*****	*	*	**	acc			
TS5-582.00	*****	*	**	**	acc			

Not: Minerallerin nispi bollukları <sup>\*</sup> işaretleri ile belirtilmiştir. acc: aksesuar

### 4.3. Jeokimyasal İncelemeler

İnceleme alanında mineralojik analiz sonuçlarına göre TS1 sondajından 8, TS2 ve TS3 sondajlarından

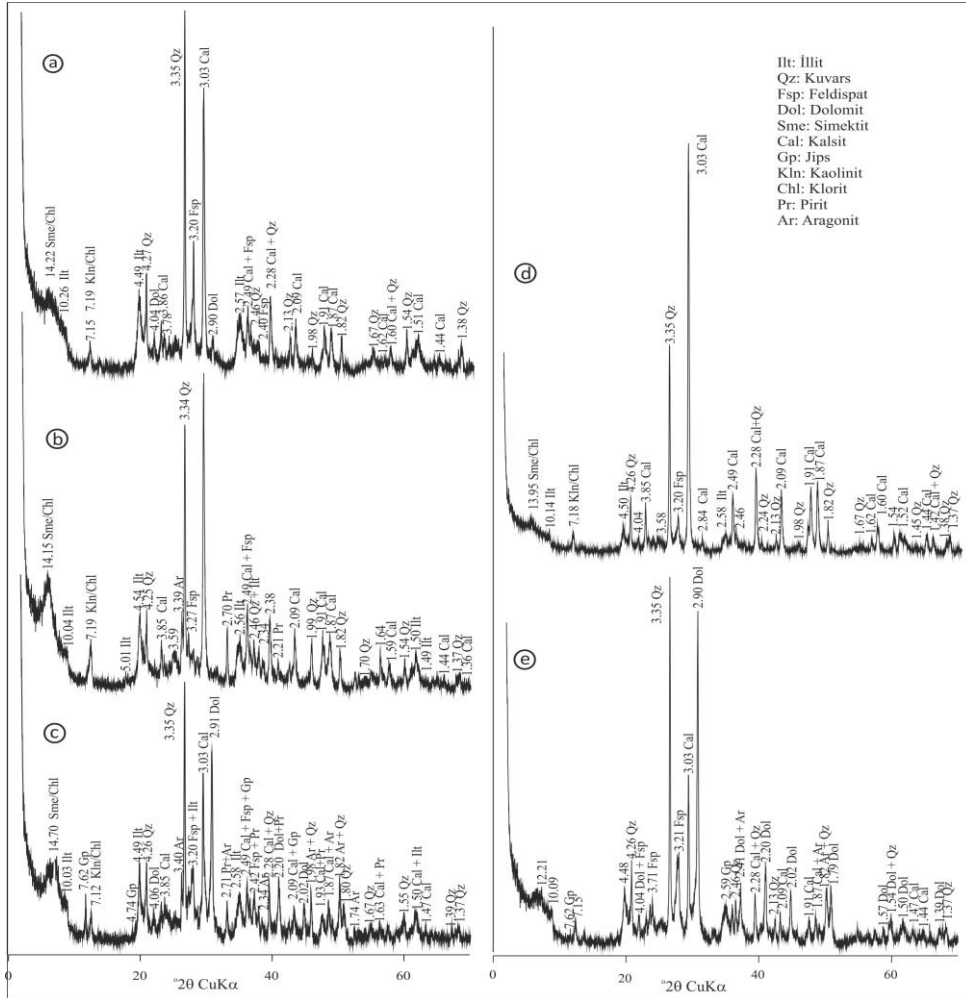
seçilen birer adet örnekten ana element oksit, iz ve nadir toprak element, ateşte kayıp (AK), toplam C (TOT/C) ve toplam S (TOT/S) analizleri yaptırılmıştır. TS1 sondajından seçilen örnekler kil ve karbonatça

zengindir. TS2 sondajından seçilen örnek (TS2-497) Kretase volkanitlerine aittir. Kretase volkanitleri inceleme alanı dışında Amasya boğazının doğu ve kuzey kesimlerinde yüzylemektedir. TS3 sondajından seçilen örnek (TS3-201) ise kristalize kireçtaşıdır. Kimyasal analizi yapılan örneklerin ana element oksit, ateşte kayıp, toplam C ve toplam S içerikleri Çizelge 2' de verilmiştir.

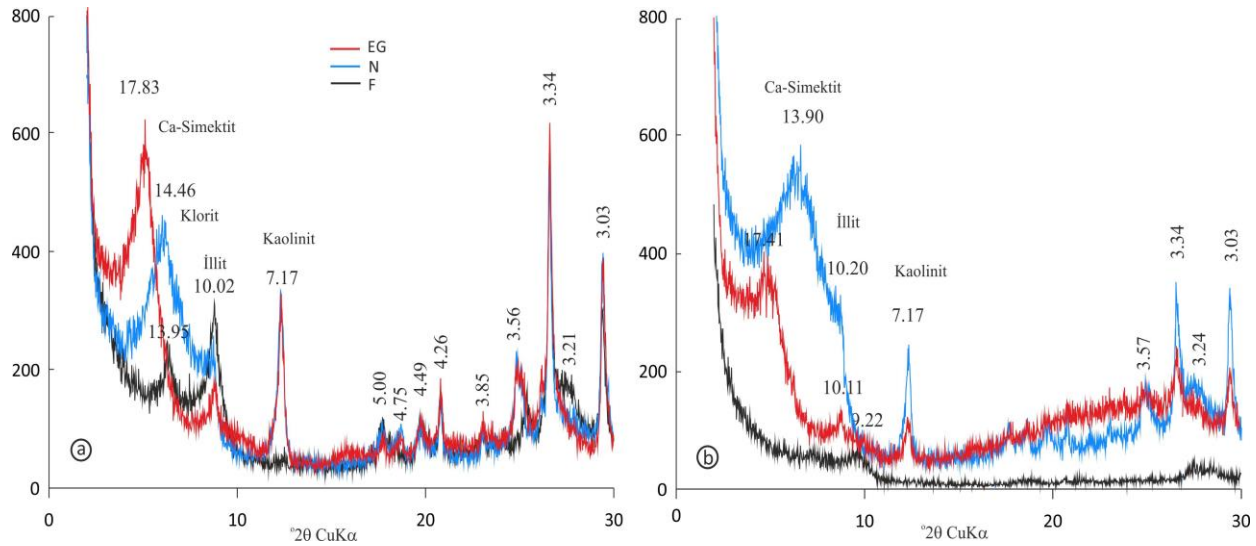
Havza merkezi kesiminde bulunan TS1 sondajında kimyasal analizi yapılan kil içeriği yüksek olan örneklerde SiO<sub>2</sub> içeriği yüksektir (%39.95-52.64). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine bakıldığında SiO<sub>2</sub> içerikleri ile genelde paralel hareket ettiği belirlenmiştir. CaO içeriklerinin özellikle karbonat içeriği yüksek örneklerde yüksek olduğu tespit edilmiştir. CaO içeriği TS1 sondaj örneklerinde %5.49 ile 24.38 arasında değişmektedir. TS1 sondaj örneklerinde TOT/C (toplam C) içeriği %1.20-5.87 arasında değişmektedir. Kristalize kireçtaşı örneğinde (TS3-

201) CaO ve toplam C içeriği en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir (CaO:%55.59, toplam C:12.42). Toplam S içeriği jips mineral içeriğine bağlı olarak iki örnekte (TS1-294, TS1-414) belirgin tespit edilmiştir (Çizelge 2). Kimyasal analizi yapılan TS1 nolu sondaj örneklerinin paleoiklimsel oluşum ortamını gösteren SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) grafiğinde (Suttner and Dutta 1986) genellikle kurak/yarı kurak koşullarda olduğu belirlenmiştir (Şekil 7).

TS1 sondajında Sr içeriği 347.5 ve 732 ppm arasında, Ba; 260 ve 401 ppm arasında, Rb; 41.9 ve 105 ppm arasında, Zr; 73.6 ve 151.3 ppm, V; 76 ve 161 ppm, Ni; 33 ve 65 ppm arasında değişmektedir. Kil içeriği yüksek örneklerde karbonat içeriği yüksek örneklere göre daha fazla Cs, V, Cr, Sc, Ni, Ta, Zr içerikleri belirlenmiştir. Saf kristalize kireçtaşı örneğinin (TS3-201) en düşük iz ve nadir toprak element içeriğine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 2 ve Çizelge 3).



Şekil 5. a) TS5-582 nolu, b) TS2-443.2 nolu, c) TS1-414 nolu, d) TS1-732 nolu, e) TS2-95 nolu örneklerin tüm kayaç XRD grafikleri.



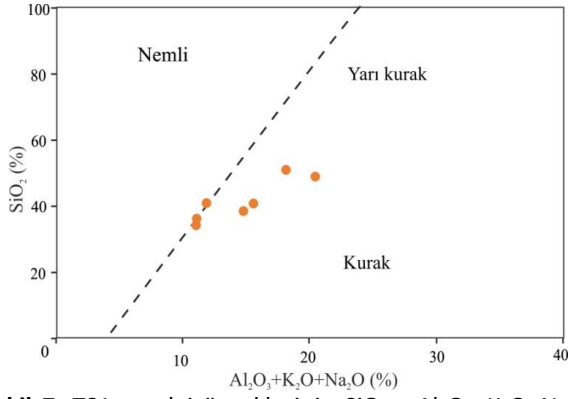
Şekil 6. a) TS2-443.2 nolu örneğin kil boyu XRD grafiği, b) TS5-582 nolu örneğin kil boyu XRD grafiği.

Çizelge 2. Sondajlardan seçilen örneklerin ana element oksit, AK, Toplam C, Toplam S (%) ve iz element (ppm) içerikleri.

Örnek No	TS1-294	TS1-414	TS1-514	TS1-666	TS1-685	TS1-732	TS1-828	TS2-497	TS3-201
SiO <sub>2</sub>	39.95	37.15	31.83	50.05	40.15	34.25	52.64	45.9	0.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.03	11.26	8.02	16.41	8.96	8.64	14.58	12.86	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>T</sup>	7.6	5.73	3.52	7.71	3.88	3.92	6.75	11.04	0.08
MgO	4.04	5.42	5.85	3.21	4.64	1.9	2.22	7.34	0.42
CaO	13.17	15.19	21.28	5.49	18.45	24.38	6.24	8.79	55.59
Na <sub>2</sub> O	1.54	1.62	1.45	1.25	1.3	0.89	1.23	3.84	<0.01
K <sub>2</sub> O	1.92	1.81	1.49	2.7	1.53	1.48	2.25	1.44	<0.01
TiO <sub>2</sub>	0.57	0.51	0.37	0.76	0.39	0.46	0.76	0.98	<0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.17	0.15	0.18	0.16	0.14	0.15	0.43	<0.01
MnO	0.13	0.16	0.07	0.14	0.17	0.23	0.13	0.18	<0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.015	0.013	0.009	0.014	0.013	0.01	0.012	0.013	0.002
AK	18.6	20.8	25.8	11.9	20.2	23.5	12.8	7	43.6
Top	99.83	99.84	99.84	99.83	99.88	99.87	99.84	99.82	99.96
Toplam C	3.83	4.3	5.87	1.25	4.06	5.47	1.2	0.09	12.42
Toplam S	1.47	1.22	0.03	<0.02	<0.02	0.05	<0.02	<0.02	<0.02
Ba	401	330	356	294	260	260	360	344	8
Ni	65	57	35	46	33	29	45	30	<20
Sc	15	14	9	21	14	11	19	37	<1
Be	2	2	1	1	<1	2	3	1	<1
Co	16.3	17.7	10.8	21	12.1	15.3	20.9	40	<0.2
Cs	5.4	5.1	3.2	8.2	2.8	3.3	6	7.9	0.1
Ga	12.2	11.7	8	18.7	8.2	8.5	15.2	12.4	<0.5
Hf	2.7	2.5	1.8	3.8	1.9	2.4	3.8	3.3	0.1
Nb	8.8	7.3	5.2	10.6	4.6	6.4	11.1	8.4	<0.1
Rb	68.1	63.7	44.7	105	41.9	54.1	81.9	67.8	0.3
Sr	610	603.6	732	347.5	444.1	363.3	355.5	282.7	175
Ta	0.5	0.5	0.3	0.7	0.3	0.4	0.7	0.5	<0.1
Th	7.7	6.7	4.8	10.2	3.8	5.9	9.7	7.8	<0.2
V	114	112	78	161	76	93	143	287	10
W	1.3	1.5	1.3	1.9	0.9	0.8	1.5	1.5	<0.5
Zr	110	100.5	73.6	145.1	74.1	96.1	151.3	121	7.8
Y	16.9	15.4	10.1	26.9	12.1	19.2	24.6	23.8	0.5

Sr içeriğinin karbonat ve sülfat içeren örneklerde kilce içeriği yüksek olan örneklere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kalsit ve dolomit içeriği yüksek olan örnek de (TS1-514) Sr içeriği en yüksek

değerdedir (732ppm). Safa yakın kil içeren örneklerde ise (TS1-666 ve TS1-828) Sr içeriği sırası 347.5ppm ve 355.5ppm dir.



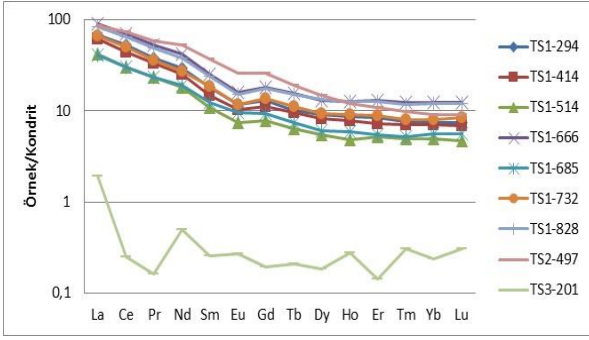
Şekil 7. TS1 sondaj örneklerinin SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O diyagramı.

TS1 sondaj örneklerinin toplam NTE içerikleri 61.02ppm ile 139.98 ppm arasında değişmektedir. Karbonatça zengin örneklerin NTE miktarının kilce zengin örneklerle göre oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Dolomit ve kalsit içeriği yüksek olan örnek de (TS1-514) toplam NTE miktarı en düşük değerde iken (61.02 ppm), safa yakın kil içeren örneklerde ise (TS1-666 ve TS1-828) toplam NTE içeriği sırası 139.98ppm ve 130.22ppm içerikleri ile en yüksek değerlerdedir. TS2-497 nolu Kretase volkanitlerine ait örnekler ise kil ve karbonatça zengin örneklerden daha yüksek NTE miktarı içermektedir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Sondajlardan seçilen örneklerin NTE içerikleri (ppm), anomali ve oranları.

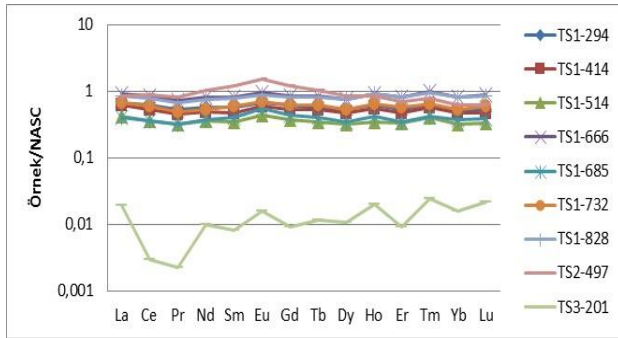
Örnek No	TS1-294	TS1-414	TS1-514	TS1-666	TS1-685	TS1-732	TS1-828	TS2-497	TS3-201
La	21.1	19.2	13.1	28.3	12.8	20.8	26.2	26.7	0.6
Ce	42.6	35.9	24.6	57.1	24.5	40.3	52.8	59.3	0.2
Pr	4.68	4.08	2.85	6.49	2.86	4.35	5.99	7.2	<0.02
Nd	17.8	15.2	10.9	25.4	11.4	16.4	23	31.4	<0.3
Sm	3.53	2.88	2.12	4.88	2.42	3.61	4.69	7.27	<0.05
Eu	0.86	0.76	0.55	1.18	0.7	0.87	1.12	1.92	<0.02
Gd	3.38	2.92	2.04	4.74	2.41	3.51	4.53	6.79	<0.05
Tb	0.48	0.45	0.3	0.73	0.35	0.53	0.71	0.9	<0.01
Dy	2.92	2.66	1.78	4.19	1.95	3.00	4.28	4.8	0.06
Ho	0.62	0.56	0.35	0.91	0.42	0.65	0.91	0.86	<0.02
Er	1.77	1.54	1.1	2.7	1.15	1.86	2.68	2.31	<0.03
Tm	0.25	0.23	0.16	0.4	0.17	0.26	0.38	0.32	<0.01
Yb	1.56	1.47	1.02	2.56	1.18	1.67	2.54	1.91	<0.05
Lu	0.24	0.22	0.15	0.4	0.18	0.27	0.39	0.29	<0.01
NASC'a göre									
Eu/Eu*	1.14	1.20	1.21	1.13	1.33	1.12	1.11	1.25	1.84
Ce/Ce*	1.06	1.01	1.00	1.05	1.01	1.05	1.05	1.06	0.45
Kondrit'e göre									
Eu/Eu*	0.76	0.80	0.81	0.75	0.89	0.75	0.74	0.84	1.22
Ce/Ce*	1.03	0.98	0.97	1.01	0.97	1.02	1.01	1.03	0.44
HNTE/ ONTE	7.31	7.27	7.21	7.05	6.25	6.73	6.65	5.53	5.33
HNTE/ ANTE	22.56	21.50	21.17	19.35	19.24	20.16	18.03	25.80	11.20
NTE	101.79	88.07	61.02	139.98	62.49	98.08	130.22	151.97	1.43

Not: Eu/Eu\*=Eu<sub>N</sub>/[Sm<sub>N</sub>Gd<sub>N</sub>]<sup>1/2</sup>, Ce/Ce\*=Ce<sub>N</sub>/[La<sub>N</sub>Pr<sub>N</sub>]<sup>1/2</sup>, NTE (Nadir Toprak Element)=La-Lu, HNTE (Hafif Nadir Toprak Element)=La-Nd, ONTE (Ortalama Nadir Toprak Element)=Sm-Ho, ANTE (Ağır Nadir Toprak Element)=Er-Lu



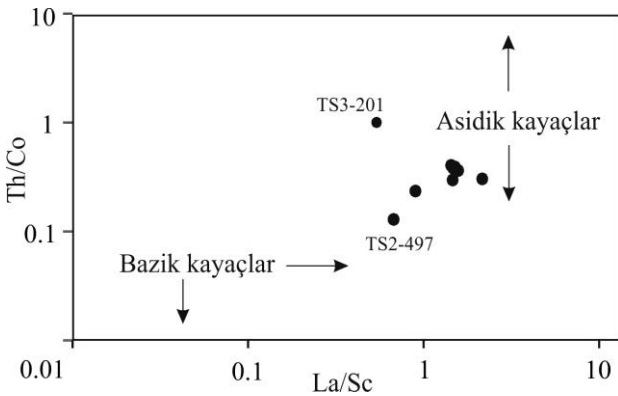
Şekil 8. Sondaj örneklerinin NTE'nin Kondrit'e göre değişimini gösteren diyagram.

Sondaj örneklerinin HNTE/ONTE (hafif NTE /ortalama NTE) oranları 5.33 ve 7.31 arasında değişmektedir. Sondaj örneklerinin HNTE/ANTE (Hafif NTE/ağır NTE) oranları 11.20 ve 25.80 arasında değişmektedir. HNT elementlerin ONT ve ANT elementlere göre zenginleşme gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4).



Şekil 9. Sondaj örneklerinin NTE'nin NASC'a göre değişimini gösteren diyagram.

Kil ve kireçtaşı örneklerinin köken kayaları hakkında bilgi veren Th/Co-La/Sc grafiğine (Cullers 2002) bakıldığında sondaj örneklerinin genellikle asidik ve ortaç kayaç bölgesine düştüğü belirlenmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. Sondaj örneklerinin Th/Co-La/Sc diyagramı.

## 5. Tartışma ve Sonuç

Suluova havzası genişliği kuzey-güney doğrultusunda 22 km'ye, uzunluğu ise doğu-batı doğrultusunda 45 km'ye ulaşan, geniş bir alana yayılmış romboidal-mercek biçimli bir çöküntü alanıdır (Erturaç 2009). Havzada TKİ Genel Müdürlüğü ruhsatında bulunan derinlikleri 206m ile 870m arasında değişen beş adet kömür arama ve rezerv amaçlı yapılan derin sondajlardan faydalanılmıştır. Sondaj logları ayrıntılı olarak ele alınmış ve karşılaştırılmıştır. Sondajlar incelendiğinde genel olarak altta akarsu-lagüner birimlerden meydana gelen Eosen istif, üste doğru akarsu ve gösel birimlerden meydana gelen Kuvaterner istifinin varlığı belirlenmiştir. Sondajlarda yaygın olarak aluvial ortam çökellerini genelde yeşil, kahve ve sarı renklerde, yer yer çakıtaşı seviyeleri içeren kumtaşı, çamurtaşından oluşan kırıntılı tortullar oluşturmaktadır. Gösel ortam çökelleri çoğunlukla yeşil ve gri renklerde kilitli ve çamurtaşı aralanmasından oluşan ince taneli bir istiftir. Karbonatlı kil ile kumtaşından meydana gelen arakatmanlar farklı seviyelerinde gözlenir. Laminalanma özelliği gösteren kilitli, siltaşından oluşan arakatıklar, yersel gözlenen biyoturbasyon izleri, organik madde içeren çamurtaşı arakatmanları bu istif içinde yer yer gözlenir (Şekil 2a). Bölgenin jeolojisi değerlendirildiğinde kuzeye, havza merkezine doğru giderek kalınlaşan gösel birimin Kuvaterner yaşlı Eraslan formasyonu olduğu düşünülmektedir (Şekil 3 ve Şekil 4). Akarsu-lagüner birimler genelde sarı, kahve renklerde olabilen çakıtaşı, kumtaşı, çamurtaşı ile kanal dolgusu çakıtaşılarından oluşur (Şekil 2b ve c). Karbonatlı kilitli, siltaşından oluşan ara katmanlar yer yer gözlenir. Çakıtaşını oluşturan taneler orta ile iyi yuvarlaklaşmış olup, egemen olarak Mesozoyik yaşlı kireçtaşlarının yanısıra ofiyolitlerden, volkanitlerden ve metamorfik temel kayalarından türemiş bileşenler içerir. Bu birimlerde yer yer koyu grimsi-koyu kahverengi arasında değişen organik maddece zengin kilitli, yer yer killi kireçtaşı ve çamurtaşları yer alır. Bu birimlerin Eosen yaşlı (Çekerek formasyonu) olduğu düşünülmektedir.

Sondajlar karşılaştırıldığında bölgedeki tektonik hareketlerin varlığına bağlı olarak lagüner, akarsu ve

gösel birimlerin yanal ve düşey yönde fasiyes değişimleri ile Suluova fayına doğru giderek kalınlaştığı görülmüştür. Eldeki veriler bütün olarak değerlendirildiğinde Suluova havzası tektonik etkilere bağlı sübsidans ve sürekli akarsularla kırıntı girdisiyle oldukça kalın bir tortul istifinden oluşmaktadır. Kumtaşı, silttaşı, çamurtaşı gibi kırıntılı birimler su seviyesinin yüksek olduğu dönemlerde çökelmiş olup bunları yarı kurak/kurak iklim koşullarını yansıtan karbonat oluşumlarının çökeli takip etmiştir.

XRD grafiklerinde değerlendirilen tüm kayaç örneklerinde başlıca kuvars, feldispat, kil mineralleri, kalsit, dolomit, aragonit, jips ve pirit mineralleri tespit edilmiştir. Kil ve karbonat mineralleri her seviyede bulunmaktadır ve havzada en yaygın bulunan karbonat minerali kalsittir. Dolomit kalsite oranla daha az bulunmaktadır. İnceleme alanındaki dolomitlerin yaygın olarak Ca-dolomit (2.90 Å) olduğu belirlenmiştir. Kil minerallerinden Ca-simektit, illit, klorit ve kaolinit tespit edilmiştir.

Gittikçe tuz oranı artan sulardan itibaren oluşan karbonat çökelimleri Mg/Ca oranlarına bağlı olarak oluşur. Çökelen ilk mineral genelde aragonittir. Aragonit normal sıcaklık ve basınçta duraysızdır ve Mg/Ca oranının artmasıyla kolayca kalsite ve dolomite dönüşür. İncelenen örneklerde aragonit ve kalsitin egemen olduğu evreler, kalsitin çökeli sırasında tuzluluğun düşük olduğunu gösterir. Ortam tuzluluğunun ve alkalinitesinin kısmen artması ve Mg'ca zenginleşme dolomitin çökeliğini sağlamıştır (Eugster and Hardie 1978).

Havzada karbonat çökeliğinden sonra, sülfat mineralleri çökelmeye başlar. Sondaj örneklerinde az miktarda jips bulunmuştur. Jips gösel birimlerden oluşan Eraslan formasyonu içerisinde tespit edilmiştir. Havzada jips çökeliğinin başlayabilmesi için çözeltinin evaporasyonla belirgin bir doygunluğa ulaşması gerekir (Magee 1991). Eardley ve Stringham (1952), jipsin çökeliğinin başlaması için yükselen pH ve sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğunu belirtmiştir. Diğer evaporit mineralleri havzada tespit edilmemiştir.

Çözülü halde bulunan HNTE, düşük tuzluluk koşullarında çözeltiden ayrılırken, yüksek tuzluluk koşullarında ise ANTE çözeltiden ayrılmaktadır (Sholkovitz and Szymezak 2000). Kalsitin dolomite dönüşümü esnasında yapıdaki NT elementleri çözeltiye geçer. Analizi yapılan örneklerin normalize edilmiş NT element diyagramlarında karbonat ve kil içeriği yüksek olan örneklerin NTE dağılımının benzer olduğu görülmüştür. Bu durum kayaçların aynı kökenden kaynaklandığına işaret eder.

HNTE'nin, ONTE ve ANTE'ne göre zenginleşmesi ve Eu\* anomalilerinin varlığı sondajlardaki kilin ve feldispatın bozuşması ile oluştuğunu göstermektedir. Pozitif anomali gözlenmesi volkanit bir köken kayacı gösterir. Eu<sup>+3</sup> diyajenetik koşullarda Eu<sup>+2</sup> ye indirgenerek oluşan şartlarda yeni çökelen minerallerde pozitif Eu anomalisine neden olmuştur (Toulkeridis et al. 1998).

Genel olarak örneklerin NTE eğilimlerinin Kretase volkanitlerine ait olan örneğe (TS2-497) benzediği görülmüştür. Sondaj örneklerinin Th/Co-La/Sc diyagramına bakıldığında örneklerin asidik, orta köken kayaç bölgesine düştüğü belirlenmiştir. Bu durum havzadaki sedimanter kayaçların kaynağının havzayı çevreleyen, yaygın olarak dasit, andezit bileşimli Kretase volkanitlerinden oluşan temel birimler olduğunu göstermektedir.

#### **Teşekkür**

Bu araştırmaya 18.FEN.BİL.26 numaralı proje ile maddi destek veren Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne, arazi ve sondaj çalışmalarındaki desteklerinden dolayı TKİ Genel Müdürlüğü'nün kömür aramaları proje ekibine teşekkür ederiz.

#### **6. Kaynaklar**

- Alp, D., 1972. Amasya ve Çevresinin jeolojisi, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi Monografileri (Tabii İlimler Kısmı), 22, 101.
- Altınlı, İ. E., 1973. Bilecik Jurasığı, 50. Yıl Yerbilimleri Kongresi, *Tebliğler Dergisi*, Maden Tetkik ve Arama Yayını, 112-113.
- Atalay, Z., 2001. Amasya Yöresi'ndeki Linyitli Çeltik formasyonunun Stratigrafisi, Fasiyes ve Çökeli Ortamı Özellikleri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 44, 2, 1-22.

- Başığmez, A., 2020. Kaleboğazı (Amasya) Eosen Havzasında bulunan sedimanter birimlerin mineralojik, petrografik ve jeokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar, 76.
- Bingöl, E., 1975. Batı Anadolu'nun jeotektonik evrimi, *M.T.A. Dergisi*, **86**, 14-34.
- Boynton, W.V., 1984. Geochemistry of rare earth elements: meteorite studies. Pp. 63–114 in: Rare Earth Element Geochemistry (P. Henderson, ed.). Elsevier, Amsterdam.
- Blumenthal, M.M., 1937. Merzifon ve Suluova (Amasya), kömür havzasının jeolojisi. *MTA derleme raporu*, No:7063, Ankara.
- Blumenthal, M.M., 1950. Beitrage zur Geologie des Landschaften am Mittleren und Unteren Yeşilirmak (Tokat, Amasya, Havza, Erbaa, Niksar): *Maden Tetkik ve Arama Enst. Yayını*, seri D, no.4, Ankara
- Canbolat, M. Y., 2014. Amasya yöresindeki Mesozoyik yaşlı birimlerin stratigrafisi ve paleontolojisi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 63.
- Condie, K.C., 1993. Chemical Composition and Evolution of the Upper Continental Crust; Contrasting Results from Surface Samples and Shales. *Chemical Geology*, **104**, 1-37.
- Cullers, R.L., 2002. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, **191** (4), 305-327.
- Eardley, A.J. and Stringham, B., 1952. Selenite crystal in the clays of Great Salt Lake. *Journal of Sedimentary Petrology*, **22**, 234-238.
- Eriş, E., 1996. Eosen yaşlı Çeltik (Amasya) kömürlerinin kimyasal-petrografik özellikleri, oluşum ortamı ve ekonomik potansiyelinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 73.
- Erturaç, M. K., 2009. Amasya ve çevresinin depremselliği ve deterministik deprem tehlike analizi. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Avrasya Yer Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 136.
- Erturaç, M. K. ve Tüysüz, O., 2010. Amasya ve çevresinin depremselliği ve deterministik deprem tehlike analizi. *İTÜ Dergisi Seri d*, **9(3)**, 121-123.
- Erturaç, M. K., Erdal, O., Sunal, G., Tüysüz, O. and Şen, Ş., 2019. Quaternary evolution of the Suluova Basin: Implications on tectonics and palaeoenvironments of the central North Anatolian Shear Zone. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **56(11)**, 1239-1261.
- Eugster, H. P., and Hardie, L.A., 1978. Saline Lakes, in A. Lerman, ed., Lakes; chemistry, geology, physics: New York, NY, Springer-Verlag, 237-293.
- Genç Ş, Kurt Z. Küçümen, Ö. Cevher, F. Saraç, G. Acar, Ş. Bilgi, C. Şenay, M. ve Poyraz, N., 1991. Merzifon (Amasya) dolayının jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 9529, Ankara.
- Goldsmith, J. R. and Graf, D.L., 1958. Relations between lattice constants and compositions of the Ca-Mg carbonates. *American Mineralogist*, **43**, 84-101.
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haksin, L. A. and Korotev, R. L., 1984. The „North American Shale Composite“: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2469-2482.
- Gümüşsu, M., 1980. Amasya İli Merzifon ve Suluova ilçeleri kömür jeolojisi, MTA Rap. No.7063, Ankara.
- Gündoğdu, N.M., 1982. Neojen yaşlı Bigadiç sedimanter baseninin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 386.
- JCPDS, 1993. Mineral Powder Diffraction File Databook, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 781.
- Karayigit, A. İ. and Eris, E., 1994. Geological setting and petrology of Celtek Eocene coals (Amasya), & the influence of the North Anatolian Fault and volcanism on the coal rank. In *International Conference & Short Course on Coalbed Methane and Coal Geology*. University of Wales Cardiff.
- Karayığit, A.İ., Gayer, R.A., Cicioğlu, E. and Eriş, E., 1997. Mineralogy and Petrography of the Two Lower Eocene Lacustrine Coals, Sorgun and Suluova. *International Journal of Coal Geology*, **34**, 111-130.
- Keskin, M., Genc, S.C. and Tüysüz, O., 2008. Petrology and geochemistry of postcollisional Middle Eocene volcanic units in North-Central Turkey: Evidence for magma generation by slab breakoff following the closure of the Northern Neotethys Ocean. *Lithos*, **104**, 267-305.
- Magee, J.W., 1991. Late Quaternary lacustrine, groundwater, aeolian and pedogenic gypsum in the Prungle Lakes, Southeastern Australia,

- Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **84**, 3-42.
- Okay, A.I., Siyako, M. and Bürkan, K.A., 1991. Geology and tectonic evolution of the Biga Peninsula. Special Issue on Tectonics (ed. J.F. Dewey), *Bulletin of the Technical University of Istanbul*, **44**, 191-255.
- Okay, A.I., Satır, M., Maluski, H., Siyako, M., Monie, P., Metzger, R. and Akyüz S., 1996. Paleo- and Neo-Tethyan events in northwest Turkey: geological and geochronological constraints. in Tectonics of Asia (ed. A. Yin & M. Harrison), *Cambridge University Press*, 420-441.
- Rojay, B., 1993. Tectonostratigraphy and Neotectonic Characteristics of the Southern Margin of Merzifon-Suluova Basin. (Central Pontides, Amasya). *Unpublished Phd Thesis*, METU, Ankara, 214.
- Rojay, B. and Koçyiğit, A., 2012. An active composite pull-apart basin within the central part of the North Anatolian Fault System: The Merzifon-Suluova Basin, Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **21(4)**, 473-496.
- Sarı, I., 2008. Armutlu (Suluova-Amasya) linyitlerinin bazı özellikleri, rezerv hesabı ve ekonomik önemi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 83.
- Sevin, M. ve Uğuz, M. F., 2013. Türkiye Jeoloji Haritası 1/500000, Çorum - G35 Paftası, MTA Yayınları, Ankara, 26.
- Sholkovitz, E. and Szymezak, R., 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters*, **178**, 299-309.
- Sun, S.S. and McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications or mantle composition processes. Pp. 313-345 in: Magmatism in the Ocean Basins (A.D. Saunders and M.J. Norry, editors). *Special Publication 42, Geological Society*, London.
- Suttner, L.J. and Dutta, P.K., 1986. Alluvial sandstone composition and paleoclimate, I. Framework mineralogy. *International Journal of Sediment Research*, **56**, 329-345.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. The continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, London, 312.
- Tokay M., 1973. Kuzey Anadolu Fay Zonunun Gerede ile Ilgaz arasındaki kısmında jeolojik gözlemler [Geologic observations on the North Anatolian Fault Zone in then area between Gerede and Ilgaz], Kuzey Anadolu Fayı ve Deprem Kuşağı Sempozyumu, Mineral Research and Exploration Institute of Turkey Special Publication, 12-29.
- Toulkeridis, T., Podwojewski, P. and Clauer, N., 1998. Tracing the source of gypsum in New Caledonian soils by REE contents and S-Sr isotopic compositions. *Chem. Geol.* **145**, 61-71.
- Tüysüz O., 1992. Çorum G-35-c ve G-35-d 1/50.000 paftalarının jeolojisi. *Yayınlanmamış TPAO raporu*.
- Tüysüz, O., 1996. Amasya ve Çevresinin Jeolojisi, *Türkiye 11. Petrol Kongresi Kitabı*, 32-48. Ankara.
- Tüysüz, O., Yiğitbaş, E., Genç, T. ve Tarı, U., 1998. Batı Karadeniz bölgesinin tektonik birliklerinin ayırıcı ve 1: 500.000 ölçekli jeoloji haritasının hazırlanması. Proje No: YDABÇAG-17. *TÜBİTAK Raporu*, 92.
- Yılmaz, Y., Serdar, H.S., Genc, C., Yiğitbaş, E., Gürer, Ö.F., Elmas, A., Yıldırım, M., Bozcu, M. and Gürpınar, O., 1997a. The geology and evolution of the Tokat massif, South-Central Pontides, Turkey. *International Geology Review*, **39**, 365-382.
- Yılmaz, Y., Tüysüz, O., Yiğitbaş, E., Genç, Ş.C. and Şengör, A.M.C., 1997b. Geology and tectonic evolution of the Pontides. In: Robinson, A.G. (Ed.), *Regional and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region. Memoir, American Association of Petroleum Geologists*, **68**, 183-226.



## Seryum Oksit (CeO<sub>2</sub>) Nanopartikülü İlave Edilen Biyodizel-Dizel (B20) Karışımının Performans ve Emisyonlara Etkisinin Araştırılması

Berkan AYDIN<sup>1</sup>, Mehmet ÇELİK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Karabük.

<sup>2</sup>Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, Karabük.

\*Sorumlu yazar e-posta: aydinberkaan@gmail.com  
mehcelik@karabuk.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8803-1861>  
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3390-1716>

Geliş Tarihi: 04.04.2022

Kabul Tarihi: 16.06.2022

### Öz

Biyodizel, yıllardır dizel yakıtı yerine kullanılabilecek bir potansiyele sahip alternatif yakıt olarak tanımlanmaktadır. Motorlarda, yanmadan kaynaklanan hava kirliliğini azaltmak, motor performansını arttırmak ve yakıt özelliklerini iyileştirmek için birçok yöntem kullanılmaktadır. Yakıt içerisine ilave edilen katkı maddeleri de bunlardan birisidir. Birçok araştırmacı daha önce dizel ve biyodizel yakıtına nanopartiküllerin eklenmesinin motor yanma özelliklerini iyileştirdiğini, yakıt tüketimini azaltarak motor verimliliği arttırıp ve emisyonları azalttığına dair çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada, pamuk yağından transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretilerek dizel yakıtı içerisine %20 (B20) oranında karıştırılmış, bu karışımın içerisine belirli oranlarında CeO<sub>2</sub> (seryum oksit) nanopartikül katkı maddesi ilave edilmiştir. Dizel+biyodizel (B20) yakıt karışımına 25-50-75-100 ppm oranlarında CeO<sub>2</sub> ilave edilerek elde edilen yakıtların motor performansı ve emisyon karakteristikleri incelenmiştir. CeO<sub>2</sub> kullanımı ile birlikte yakıtın ısı değerinde artış, viskozite ve yoğunluğunda azalma gözlemlenmiştir. Motor gücünde B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> ilavesinin olumlu etkisinin olduğu görülmüştür. B20 yakıtına göre 2800 dev/dk'da B20Ce100 yakıtında %12,58 güç artışı elde edilmiştir. Özgül yakıt tüketimi değerlerinde CeO<sub>2</sub> konsantrasyonunun artması ile birlikte azalma gözlemlenmiştir. 1800 dev/dk'da B20 yakıtına göre B20Ce100 yakıtında özgül yakıt tüketiminde %7,44 azalma meydana gelirken, termik verim %2,69 artmıştır. Tam yanmayı destekleyen CeO<sub>2</sub> oranının artması ile birlikte egzoz gazı sıcaklıkları artmıştır. Maksimum momentin elde edildiği 1800 dev/dk'da B20 yakıtına göre B20Ce100 karışımında CO, HC ve is emisyonlarında sırasıyla %13,03-%17,17 ve %8.44 azalma elde edilirken, NO<sub>x</sub> emisyonunda ise %8.82 oranında artış olduğu gözlemlenmiştir.

### Anahtar Kelimeler

Biyodizel; CeO<sub>2</sub>;  
Nanopartikül; Motor  
Performansı; Egzoz  
Emisyonu

## Investigation of Performance and Emissions Effect of Biodiesel-Diesel (B20) Mixture Added Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>) Nanoparticle

### Abstract

Biodiesel has been defined as an alternative fuel which has potential to be used instead of diesel fuel for years. Many methods are used to fuels used in engines to reduce air pollution caused by combustion, to increase engine performance and improve fuel properties. One of them is fuel additives which add in fuel. Many researchers have previously conducted studies that the addition of nanoparticles in diesel and biodiesel fuel improves engine combustion characteristics, reduces fuel consumption, increases engine efficiency and reduces emissions. In this study, biodiesel was produced with transesterification method from cottonseed and mixed into diesel fuel at rate of 20% (B20), and CeO<sub>2</sub> was added to this mixture at certain rates. Engine performance and emission characteristics of fuels obtained by adding 25-50-75-100 ppm CeO<sub>2</sub> to B20 fuel mixture were investigated. An increase of calorific value of fuel and decrease in viscosity were observed by using CeO<sub>2</sub>. It was observed that addition of CeO<sub>2</sub> in B20, had positive effect on engine power. Compared to B20, power increase was achieved 12.58% with B20Ce100 at 2800 rpm. It was observed that the specific fuel consumption (SFC) values decreased with increase of CeO<sub>2</sub> concentration. While the SFC of B20Ce100 decreased by 7.44% compared to B20 at 1800 rpm, thermal efficiency increased by 2.69%. Exhaust gas temperatures increased with increase CeO<sub>2</sub> ratio

### Keywords

Biodiesel; CeO<sub>2</sub>;  
Nanoparticles; Engine  
Performance; Exhaust  
Emissions

which supports complete combustion. Compared to B20 fuel, at 1800 rpm, where the maximum torque was obtained, CO, HC and smoke emissions decreased by 13.03%, 17.17% and 8.44%, respectively, while there was 8.82% increase in NO<sub>x</sub> emissions in B20Ce100 mixture.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

Otomobiller, teknoloji ile paralel olarak gelişmekte ve gün geçtikçe daha fazla insanın erişebileceği bir araç haline gelmektedir. Ancak, otomobil sayısındaki artış insanların hayatını kolaylaştırırken, tüketilen kaynaklar dünyanın dengesini bozmakta, iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi sorunlara neden olmaktadır (Güneş 2021). Birçok ülke artan enerji talebini petrol türevi yakıtları kullanarak karşılamaktadır (Özer ve Bağatur 2021). Enerji kullanımının artmasıyla birlikte ihtiyacın büyük bir kısmının karşılandığı fosil yakıt rezervleri tükenme tehlikesi ile karşı karşıyadır (Köse vd. 2020). Fosil yakıt kullanımından kaynaklanan çevresel ve ekonomik unsurlarla baş edebilmek ve yeni alternatif yakıtlar üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Aydın ve Çalışkan 2021). Motorlu araç üreticileri, araçlarını uluslararası anlaşmalar çerçevesinde emisyon kısıtlamaları kapsamında üretmekle yükümlüdür (Üstün 2021).

Dizel motorlar, ulaşımda ve küçük güç uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Dizel motorlar; güvenilirliği, bulunabilirliği, güç verimliliği, yakıt ekonomisi, yüksek yanma verimliliği gibi nedenlerle tarım, ulaşım ve sanayi tarzı sektörler için katkı sağlamıştır (Manikandan and Sethuraman 2014, Aghbashlo *et al.* 2017) Fakat dizel motorlar yüksek oranda NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ve partikül madde emisyonlarına neden olmaktadır (Aghbashlo *et al.* 2017). Dizel yakıtına göre toksik birikim yapmayan ve emisyon değeri düşük yakıtlar çevre, tarım ve ekonomik kalkınma arasında bir denge sağlayacaktır. Fosil yakıtlara alternatif olarak bitki kaynaklı yağlardan elde edilen yakıtlara biyodizel denmektedir (Köse vd. 2020). Biyodizel, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan bir yakıt olmasına rağmen, dizel yakıtına kıyasla, daha düşük ısı değeri, daha yüksek viskozite, daha zayıf soğuk akış özellikleri, daha yüksek akma noktası, daha düşük uçuculuk, daha düşük oksidasyon, düşük motor gücü ve yakıt tüketiminde

yüksek değişkenlik gibi çeşitli eksiklere sahiptir (Aghbashlo *et al.* 2017, Yusuf *et al.* 2022). Ayrıca biyodizelin yüksek viskozitesi motor parçalarının yağlanması ve yakıtın buharlaşması için uygun değildir. Bu durumun yakıtın eksik yanmasına neden olması muhtemeldir (Yusuf *et al.* 2022). Bu gibi nedenlerden dolayı, yakıt özelliklerini, dolayısıyla motor performansını arttırmak ve emisyonları azaltmak için birçok araştırma mevcuttur. Yakıt katkı maddeleri bu araştırmalardan birisidir (Karthikeyan *et al.* 2017) Son zamanlarda nanopartikül katkı maddeleri, motor performansını ve emisyon özelliklerini iyileştirmek için yenilikçi bir yakıt katkı maddesi olarak görülmektedir. Nanopartikül kullanan motor; emisyonlar, yanma ve yakıt özellikleri bakımından önemli avantaja sahiptir (Hoang 2021) Nanopartikül katkı maddesi, ilave edildiği yakıt karışımının viskozitesini azaltarak daha iyi kayganlık ve uçuculuk sergilemesini sağlamaktadır (Yusuf *et al.* 2022). Ayrıca, setan sayısı, ısı değeri, kinematik viskozite, parlama noktası, tutuşma gecikmesi, akma noktası ve yakıt damlacıklarına olan ısı transferi gibi özelliklerde de üstünlük sağlar (Khan *et al.* 2020, Gaur *et al.* 2022, Pandey *et al.* 2022). Boyutları 1-100 µm arasında değişen nanopartiküller bu özellikleri sayesinde olağanüstü özelliklere sahiptir. Motor performansını iyileştirmek ve egzoz emisyonlarını azaltmak için katkı maddeleri arasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Khan *et al.* 2020). Dizel motorlar için büyük bir katkı maddesi olma potansiyeli olan seryum oksit (CeO<sub>2</sub>) nanopartikülleri, oksijen depolama ve iyi termal özelliklere sahiptir (Hoang 2021). Sathiyamoorthi vd, bir dizel motorda Neem yağından elde edilen biyodizel içerisine (BN20-%80 dizel ve %20 neem yağı biyodizeli) 50 ppm seryum oksit ilave ederek BN20 yakıtının performans, emisyon ve yanma özelliklerini incelemişler ve dizel yakıtı ile kıyaslamışlar. Nanopartikül katkı ilavesinin daha yüksek termik verim ile sonuçlandığını belirtmişlerdir. Termik verimin dizel yakıtına kıyasla BN20 yakıtı ile %3,4 BN20 yakıtına kıyasla seryum

oksit ilaveli BN20 yakıtının ise %2,8 daha yüksek olduğunun belirtmişlerdir. İS, HC ve CO emisyonlarında önemli ölçüde azalma elde etmişlerdir. Seryum oksit ilaveli BN20 yakıtı için CO, HC ve is emisyonu değerlerinde sırasıyla %3,4-%2,7 ve %4,4 azalma elde ettiklerini belirtmişlerdir (Sathiyamoorthi *et al.* 2016).

Patil vd, dizel+biyodizel karışımlarına; 10BSBCeO<sub>2</sub>50 (%10 pamuk tohumu yağı+%90 dizel yakıtı) ve 20BSBCeO<sub>2</sub>50 (%20 pamuk tohumu yağı+%80 dizel yakıtı) 50 ppm oranında CeO<sub>2</sub> ilave edilmiş ve deneyleri tek silindirli su soğutmalı bir dizel motorda gerçekleştirmişlerdir. Tüm performans ve emisyon parametreleri için 10CSBCeO<sub>2</sub>50 yakıtının optimum yakıt olduğunu belirtmişlerdir. 10CSBCeO<sub>2</sub>50 yakıtı ile 1,69 kW ile maksimum gücü elde ettiklerini belirtmişlerdir. Termik verimde 10CSB yakıtına kıyasla 10CSBCeO<sub>2</sub>50 yakıtı için %5,99 artış gözlemlenmiştir. Özgül yakıt tüketimini 10CSB yakıtına göre 10CSBCeO<sub>2</sub>50 yakıtında %1,67 daha az elde ettiklerini belirtmişlerdir. 10CSBCeO<sub>2</sub>50 yakıtının en yüksek egzoz gazı sıcaklığını verdiğini gözlemlenmiştir. Dizel yakıtına göre 10CSBCeO<sub>2</sub>50 ve 20CSBCeO<sub>2</sub>50 yakıt karışımları ile CO emisyonunda sırasıyla %32,19 ve %10,27 azalma elde etmişlerdir. HC emisyonlarında tüm karışımlar için benzer sonuçları elde etmişlerdir (Patil *et al.* 2018). Narasiman vd, sardalya yağı metil ester ve 25 ppm oranında seryum oksit nanopartikül katkısının bir dizel motorda kullanımının performans, emisyon ve yanma parametrelerine olan etkilerini incelemişlerdir. Deneyleri farklı yüklerde, sabit devirde ve tek silindirli dört zamanlı dizel motorunda gerçekleştirmişlerdir. SOME+CeO<sub>2</sub> yakıtının konsantrasyonunun artması ile birlikte egzoz gazı sıcaklıklarının arttığını, HC emisyonlarında en düşük değerleri elde etmişlerdir. SOME+CeO<sub>2</sub> yakıtının daha yüksek NO<sub>x</sub> emisyonuna neden olduğunu gözlemlenmiştir (Narasiman *et al.* 2015).

Yakıt katkı maddeleri ile ilgili birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen bu alanda hala birçok problem bulunmaktadır. Ayrıca, metal oksit ve metal nanopartiküllerin kullanılmasıyla olası çevresel tehlikeler vardır. Genel olarak nanoteknolojinin gelişmesi ve farklı kullanımları çevre ve

nanomalzeme arasında kaçınılmaz etkileşimlere neden olmaktadır. Daha önceki çalışmaların sonuçlarına göre nanopartiküller, farklı kimyasal sistemlerin performansı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir, ancak metalik oksit nanopartiküllerin çevreye salınması birçok endişeye neden olmuştur (Heidari-Maleni *et al.* 2021). Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde motorda herhangi bir değişikliğe ihtiyaç duyulmadan motor parametrelerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan deney düzeneği şematik olarak Şekil 1’de gösterildiği gibidir. Deneyleri tam yükte ve 7 farklı motor devrinde yapılmış olup deney motorun teknik özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Egzoz emisyonları Bosch-BEA 350 ve duman emisyonu Bosch-BEA 070 cihazları ile ölçülmüştür. Cihazların hassasiyetleri Çizelge 3’de verilmiştir. Yakıt olarak pamuk yağından transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretilmiştir (Aydın 2022).

Çizelge 1. Motorun teknik özellikleri.

Parametreler	Motor Özellikleri
Marka ve Model	Antor 3LD510
Motor Tipi	Direkt Enjeksiyonlu Dizel Motor
Silindir Sayısı	1
Silindir Çapı	85 (mm)
Kurs	90 (mm)
Strok Hacmi	1510 (cm <sup>3</sup> )
Sıkıştırma Oranı	17,5/1
Maksimum Motor Devri	3000 (dev/dk)
Maksimum Güç	12 kW (3000 dev/dk)
Maksimum Moment	32,8 Nm (1800 dev/dk)

Elde edilen biyodizel dizel yakıt içerisine hacimsel olarak %20 oranında ilave edilmiştir. Dizel+biyodizel (B20) yakıtı içerisine ilave edilen nanopartikül 20 nm boyutlarında, 0.8-1.1 g/cm<sup>3</sup> öz kütleye (bulk) sahip, %99,98 hassasiyetinde olan Ege NanoTek marka CeO<sub>2</sub> katkı maddesi piyasadan temin edilmiştir. Yapılan literatür araştırmalarına göre 25–50–75 ve 100 ppm oranlarında kütleli olarak B20 yakıtı içerisine karıştırılmıştır. Nanopartikül katkı maddesi 50 °C’de 45 dakika ultrasonik karıştırıcı ile yakıt içerisine homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen yakıtların viskozite, yoğunluk, alt ısıl değer ve parlama noktası değerleri ASTM standartlarına göre belirlenmiştir. Yakıtların teknik özellikleri Çizelge 4’de verilmektedir. Yakıt içerisine ilave edilen

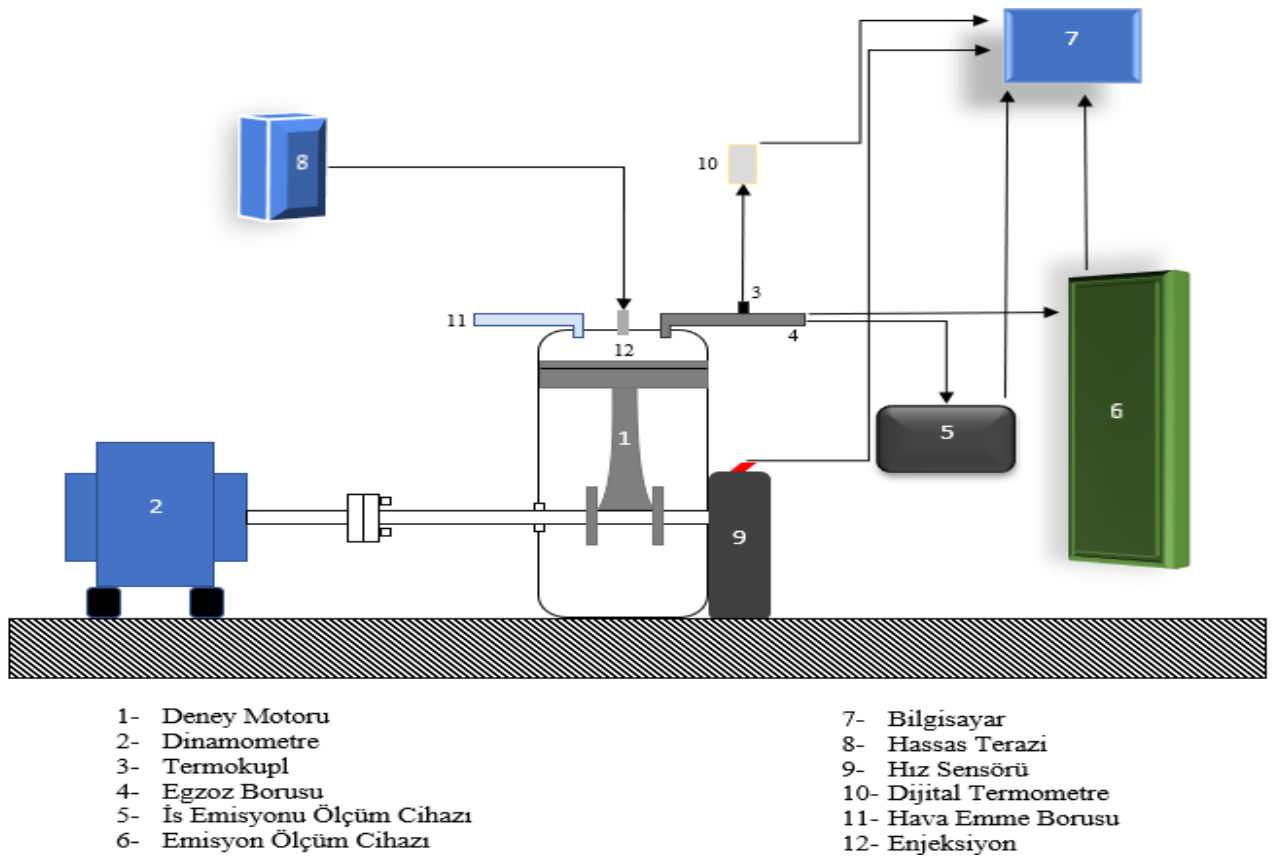
nanopartikül sebebiyle viskozite, yoğunluk ve parlama noktası değerleri azalmıştır. Katkı maddesinin oranına bağlı olarak bu azalma devam etmiştir. Yakıt içerisinde ki nanopartikül katkı maddesi oranının artışıyla birlikte alt ısıl değerinin de arttığı görülmüştür. Yakıtlara nanopartiküllerin eklenmesi, yakıtların termofiziksel özelliklerini (yani, termal iletkenlik, kütle yayılımı ve yüksek yüzey alanı-hacim oranı), viskozite ve yoğunluk gibi yakıtların fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirebilir (Yugandharsai *et al.* 2021). Yakıt özelliklerinin etkileri göz önüne alındığında, daha yüksek viskozite ve yoğunluk yakıtın silindir içerisinde buharlaşmasını zorlaştırır. Bununla birlikte, yakıt damlacıklarının ortam havasıyla karışmasını, yakıt karışımlarının buharlaşma özelliklerini olumsuz etkiler. Yüksek viskozite ve bunun sonucu daha yüksek yüzey gerilimi nedeniyle püskürtülen yakıt damlacığı daha büyüktür. Yakıt püskürtme kalitesinin motor gücü, yanma verimliliği ve emisyon kontrolü üzerinde doğrudan etkisi vardır. Daha iyi atomizasyon kalitesi, yakıt ve havanın karışmasını teşvik edebilir ve bir dizel

motorun termik verimi artırarak emisyonları düşürmek için tam yanma ortamı sağlar (Geng *et al.* 2021).

Viskoziteyi azaltarak daha eksiksiz yanmaya ve dolayısıyla daha iyi yakıt kullanımına yol açan geliştirilmiş hava-yakıt karışımı sağlanmaktadır. Bu aynı zamanda karıştırma oranını artırarak ve atomizasyonu geliştirerek yakıt enjeksiyonunu etkilediğini doğrulamaktadır (Ahmed *et al.* 2020).

**Çizelge 2.** Birimler ve Kısaltmalar

Birimler ve Kısaltmalar	Açıklama
CeO <sub>2</sub>	Seryumoksit
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
NO <sub>x</sub>	Azotoksit
HC	Hidrokarbon
O <sub>2</sub>	Oksijen
SO <sub>x</sub>	Kükürtoksit
ÖYT	Özgül yakıt tüketimi
ppm	Parts per million (Milyonda bir birim)
B20	%20 Biyodizel+%80 Dizel
B20Ce25	%20 Biyodizel içerisinde 25 ppm CeO <sub>2</sub>
B20Ce50	%20 Biyodizel içerisinde 50 ppm CeO <sub>2</sub>
B20Ce75	%20 Biyodizel içerisinde 75 ppm CeO <sub>2</sub>
B20Ce100	%20 Biyodizel içerisinde 100 ppm CeO <sub>2</sub>



**Şekil 1.** Deney düzeneğinin görünümü.

**Çizelge 3.** Emisyon cihazlarının özellikleri

Bileşenler	Bosch-Bea 350		Bosch Bea 070	
	Ölçüm Aralığı (Hacimsel)	Çözünürlük (Hacimsel)	Ölçülen Büyüklük	Ölçme Aralığı
CO	%0,0...10,0	%0,001	Opaklık Derecesi	0-%100
CO <sub>2</sub>	%0,0...18,0	%0,01	Absorpsiyon Katsayısı (k)	0-9,99 dev/dk
HC	0,9999 ppm	1 ppm	Özellik	Değer
NO	0...5000 ppm	1 ppm	Ölçüm Odası Uzunluğu	215 mm
O <sub>2</sub>	%0,0...22,0	%0,01	Ortam Havaasının Bağlı Nemi	<%90

**Çizelge 4.** Deney yakıtlarının özellikleri

Yakıtlar	Kinematik Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Isıl Değer (MJ/kg)
B20	3,00	89	865	39,61
B20Ce25	2,95	86	855	39,71
B20Ce50	2,89	83	843	39,76
B20Ce75	2,78	81	836	39,88
B20Ce100	2,66	76	825	39,93

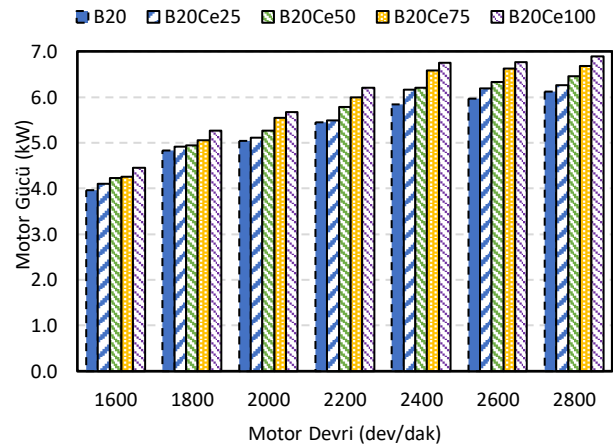
### 3. Bulgular

Deneyel olarak gerçekleştirilen bu çalışmada, dizel+biyodizel (B20) yakıtı içerisine CeO<sub>2</sub> katkı maddesinin ilavesinin motor performans parametrelerine (motor gücü, motor momenti, özgül yakıt tüketimi, termik verim ve egzoz gazı sıcaklığı) ve egzoz emisyonlarına (CO, HC, NO<sub>x</sub> ve is emisyonu) olan etkileri incelenmiştir.

#### 3.1 Motor Gücü (Engine Power)

B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin motor gücüne olan etkisi Şekil 2'de gösterilmektedir. Alınan sonuçlara göre B20 yakıtında CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı ilavesinin motor gücünü olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Tüm devirlerde CeO<sub>2</sub> ilaveli yakıtın motor gücünün B20 yakıtındaki güce kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. Maksimum motor gücü 2800 dev/dk'da elde edilmiştir. B20 yakıtında maksimum güç değeri 6,12 kW elde edilirken, nanopartikül katkı maddesi ilave edilen B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında motor gücünde sırasıyla %2,27-%5,45-%9,16 ve %12,58 artış meydana

gelmiştir. CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilave edilen yakıtların düşük viskozitesi, daha yüksek mikro patlama oranı ile sonuçlanmıştır (Wang *et al.* 2022). Viskozite ve yoğunluktaki azalma sayesinde yakıtın atomizasyon özellikleri iyileşmiş ve bir katalizör olarak tam yanmayı destekleyen oksijen içeriği motor gücünü arttırmıştır. Yakıtın silindir içerisinde tamamen yanması daha fazla enerji üretimine dönüşmektedir (Bafghi *et al.* 2015, Mirzajanzadeh *et al.* 2015, Das and Sharma 2018).

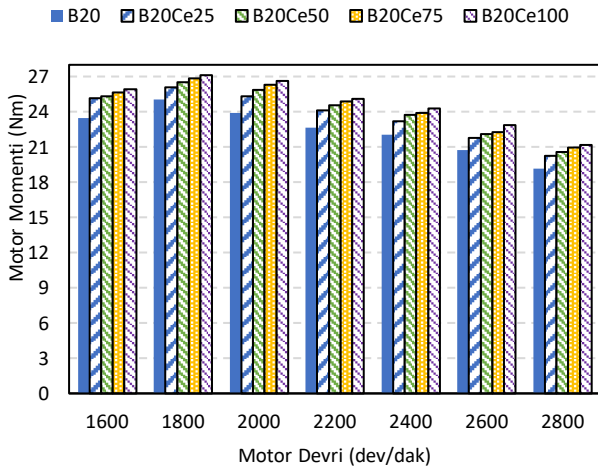


**Şekil 2.** CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre motor gücündeki değişim.

#### 3.2 Motor Momenti (Engine Torque)

Şekil 3'te B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin motor momentine olan etkisi gösterilmektedir. B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin motor momentini arttırdığı görülmüştür. Maksimum motor momenti değeri 1800 dev/dk'da elde edilmiştir. B20 yakıtında motor momenti değeri 25,03 Nm olurken B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında sırasıyla 26,08 Nm, 26,50 Nm, 26,83 Nm ve 27,12 Nm olarak elde edilmiştir. B20 yakıtına göre en yüksek motor momenti değişimi %11,45 ile 2000 dev/dk'da B20Ce100 yakıtında olduğu gözlemlenmiştir. CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi, yakıtın viskozite ve yoğunluğunu azaltırken, alt ısıl değeri arttırmıştır. Bu yakıtın silindir içerisinde daha iyi atomizasyon özellikleri göstererek hava/yakıt karışımının daha iyi olmasını sağlamaktadır. Yanmadaki artan kalite doğrudan gücü etkilemektedir (Yalival *et al.* 2016, Hazar *et al.* 2016, Agarwal *et al.* 2015, Norhafana *et al.* 2018).

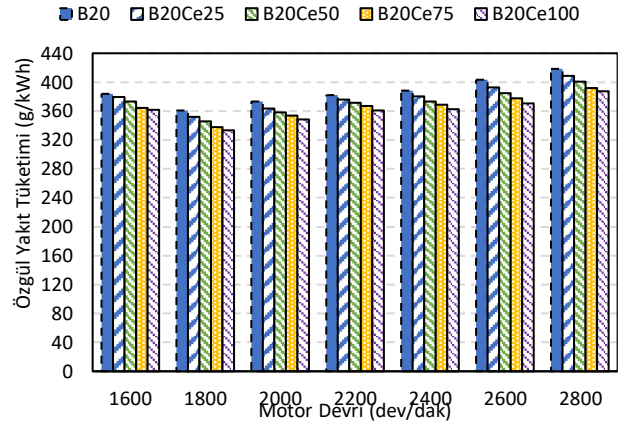
Katalizör görevi gören CeO<sub>2</sub> katkı maddesi, yanmamış HC ve CO'nun tam yanmasına neden olan bir zincir reaksiyonunda oksijen molekülü sağlaması nedeni ile moment üzerinde iyileştirici etkiye sahiptir. Yakıtın silindir içerisinde tamamen yanması, daha fazla enerji üretimine dönüştürülecektir. Ayrıca CeO<sub>2</sub> katkı maddesi, artık karbonun yanmasında ve polar olmayan bileşenlerin silindir duvarlarında çökme yapmasını önlemede önemli bir role sahiptir. Yakıtın içerisindeki nanopartikül, tortuları parçalamak, ayrıştırmak ve yeniden oluşumunu önlemek için patlayıcı özelliği olan milyonlarca nano-küme üretir. Böylelikle CeO<sub>2</sub> diğer türevlerinin yanı sıra karbon ve demir tortularının oluşumunu engellemektedir. Sonuç olarak motorun hareketli parçalarında sürtünmenin azalmasına, dolayısıyla yakıt tüketiminin azalarak, güç ve momentin artmasına neden olur (Mirzajanzadeh *et al.* 2015).



**Şekil 3.** CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre motor momentindeki değişim.

### 3.3 Özgül Yakıt Tüketimi (Specific Fuel Consumption)

Özgül yakıt tüketimi, bir motorun yakıt tüketimini ve belirli bir zamanda üretilen gücü gösteren bir ölçüttür. İdeal yanma koşullarının olmadığı yanma şartlarında yakıt tüketimi daha fazla olmaktadır (Mirzajanzadeh *et al.* 2015). Enjeksiyon sistemi, yoğunluk, viskozite, alt ısı değer gibi yakıtın fiziksel ve kimyasal özellikleri özgül yakıt tüketiminde büyük role sahiptir (Çelik 2018). Şekil 4'te B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin özgül yakıt tüketimine olan etkisi verilmiştir.



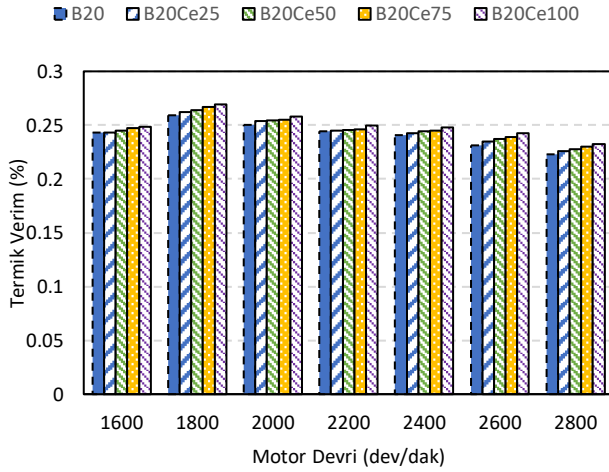
**Şekil 4.** CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre özgül yakıt tüketimindeki değişim.

Alınan sonuçlara göre maksimum motor momentinin elde edildiği 1800 dev/dk'dan sonra artan motor devriyle özgül yakıt tüketimi artmaktadır. Yakıt içerisinde CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin bu özgül yakıt tüketimi (ÖYT) değerlerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Minimum ÖYT 1800 dev/dk'da elde edilmiştir. B20 yakıtında 360,45 g/kWh olurken B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında sırasıyla %2,33-%4,07-%6,29 ve %7,44 azalma meydana gelmiştir. CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilaveli yakıtlar, sahip oldukları yüksek ısı değerle birlikte, yakıt damlacıklarının boyutunda rol alan viskozite ve yoğunluktaki azalma sayesinde daha iyi atomizasyon özellikleri gösterir ve özgül yakıt tüketimi azalmasına katkıda bulunur (Çelik vd. 2022, Das and Sharma 2018). Yüksek sıcaklıklarda CeO<sub>2</sub> ayrışır ve aktif seryum atomlarını serbest bırakır. Bu da hidrojen oluşumuna yol açabilir ve yanma sürecini iyileştirir (Jiaqiang *et al.* 2018). Benzer bir şekilde seryum atomlarının açığa çıkması ile birlikte silindir duvarlarında yanmamış karbon kalıntılarının oluşumu azalır. Böylelikle piston ve silindiler arasında sürtünme azalır, motor verimli çalışmaya başlar ve özgül yakıt tüketimi azalır (Das and Sharma 2018, Khalife *et al.* 2017, Saraee *et al.* 2017, Sajith *et al.* 2009). Yüksek viskoziteli yakıtlar enjeksiyon sırasında daha büyük damlacıklar oluşturma eğilimindedir. Bu da zayıf yanmaya neden olur. CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi karışımın viskozitesini düşürür. Böylelikle yüksek katalitik aktivite sergileyen seryum oksit daha uzun ve daha eksiksiz

yanmayı teşvik eder (Sajith *et al.* 2009, Sujesh *et al.* 2020).

### 3.4 Termik Verim (Thermal Efficiency)

Biyodizel yüksek yoğunluğa sahip bir yakıttır. Düşük enjeksiyon basınçlarında yakıt damlacıkları büyük sprey oluşumunu meydana getirir ve atomizasyonun kötü olmasına sebep olmaktadır. Yakıt içerisine nanopartiküllerin ilave edilmesi yoğunluğu ve viskoziteyi olumlu yönde etkilemektedir. Daha yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde ısı transferi artmakta ve yanma iyileşmekte, böylelikle termik verim artmaktadır (Kumar *et al.* 2019). Şekil 5'te B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin termik verime olan etkisi görülmektedir.



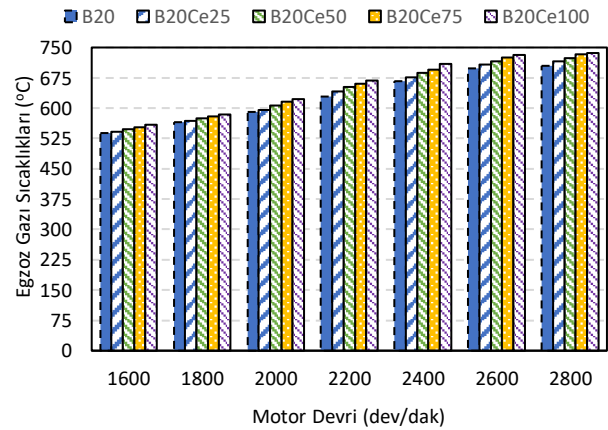
Şekil 5. CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre termik verimdeki değişim.

B20 yakıtı içerisine CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin artması ile birlikte termik verimin arttığı gözlemlenmiştir. 1800 dev/dk'da B20 yakıtında termik verim %0,25 olurken B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında ki artış oranı sırasıyla %1,21-%1,94-%3,08 ve %4,1 olmuştur. CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı ilavesi geliştirilmiş atomizasyon ve geniş yüzey alanı/hacim oranı sayesinde yüksek katalitik aktivite sergiler, buharlaşmayı iyileştirir ve yakıtın hava ile daha iyi karıştırılmasını sağlar. İkincil atomizasyon olarak adlandırılan yakıt damlacıklarının küçük ve ince hale dönüşmesini sağlar. Bu sayede termik verim artmaktadır. (Saraee *et al.* 2017, Kumar *et al.* 2019, Annamalai *et al.* 2016). Yakıtta bulunan CeO<sub>2</sub> nanopartikülleri daha eksiksiz bir yanmayı teşvik etmektedir. Çünkü CeO<sub>2</sub> bir oksijen tamponu görevi

görür ve böylece verimi artırır (Sajith *et al.* 2009). Nanopartikül katkı maddesi eklenen yakıtların termik verimindeki artış, düşük viskozite ve yoğunluğun sağladığı daha iyi atomizasyon, daha iyi yanma ve hızlı buharlaşmadan kaynaklanmaktadır (Kalaimurugan *et al.* 2020). Yakıtın buharlaşması sırasında silindirden ısı aldığından hava-yakıt karışımını sıkıştırmak için gereken çalışma azalır ve bu durum ısı verimi arttırmaktadır (Srinivasan *et al.* 2018). Yüksek enerji içeriği, yüksek ısı değer ile nanopartiküller yanma işlemi esnasında kimyasal reaksiyonlarda katalizör rolü görür. Kristal kafeslerindeki oksijen bağışlama kabiliyetlerinin daha yüksek olması nedeniyle nanopartiküller, daha eksiksiz yanma sayesinde termik verimde artışa neden olur (Ağbulut *et al.* 2021, Jayaseelan *et al.* 2020).

### 3.5 Egzoz Gazı Sıcaklığı (Exhaust Gas Temperature)

Egzoz gazı sıcaklıkları motor silindirinin içerisinde meydana gelen yanmanın kalitesinin göstergesidir (Kumar *et al.* 2019, Manikandan and Sethuraman 2014). Şekil 6'da B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin egzoz gazı sıcaklıklarına olan etkisi verilmiştir. Tüm test yakıtlarında motor devrinin artışıyla egzoz gazı sıcaklıklarının yükseldiği görülmüştür. Bu nanopartikül katkı maddelerinin alt ısı değeri arttırmasından dolayı açığa çıkan enerjinin artmasından kaynaklanır (Mubarak *et al.* 2021, Chebattina *et al.* 2021, Feroskhan *et al.* 2018). Egzoz gazı sıcaklığı maksimum momentin elde edildiği 1800 dev/dk'da ve B20 yakıtında 565 °C olarak elde edilmiştir.

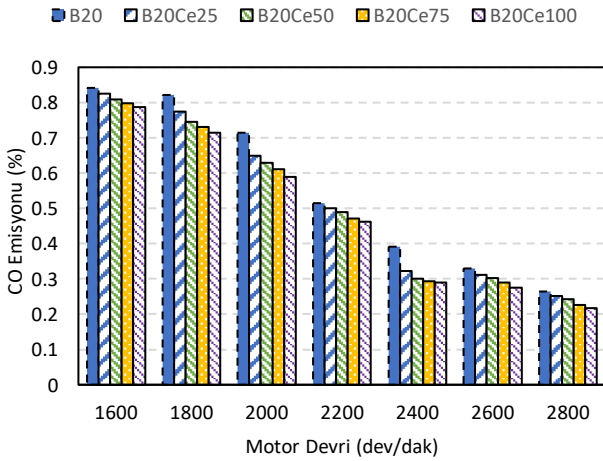


Şekil 6. CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre egzoz gazı sıcaklıklarındaki değişim.

Tüm motor test devirlerinde maksimum egzoz gazı sıcaklığının elde edildiği 2800 dev/dk'da B20 yakıtına göre B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında egzoz gazı sıcaklığı sırasıyla %1,41-%2,69-%3,97 ve %4,53 artış göstermiştir. B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> ilavesi yakıt enjeksiyonunun iyileştirilmesini sağlar. CeO<sub>2</sub> nanopartikül maddesi tarafından oksijenin daha yüksek kullanımı yanma sürecini destekler ve egzoz gazı sıcaklıklarını artırır (Manikandan and Sethuraman 2014, Kalaimurugan *et al.* 2020, Karthikeyan *et al.* 2014). Ayrıca, yakıt içerisinde nanopartiküllerin eklenmesi atomizasyon özelliklerini iyileştirir. Bu durum, daha iyi viskozite ve yoğunluk değerleri sağlamak ve yanma verimini arttırmaktadır. Böylelikle silindirde yüksek yanma sıcaklıkları oluşmaktadır (Çelik vd. 2022).

### 3.6 Karbonmonoksit (CO) Emisyonu (Carbonmonoxide (CO) Emission)

CO emisyonu, bir yakıtın oksijen ve karbon içeriğinden, yakıtın düzgün yanmamasından ve yetersiz karıştırmadan kaynaklanmaktadır (Appavu and Ramanan 2014, Karthikeyan and Prathima 2016). Yanma sırasında oksijen az ise eksik yanmaya ve dolayısıyla daha fazla CO oluşumuna sebep olmaktadır. Yanma düzgün bir şekilde gerçekleşirse CO, CO<sub>2</sub>'ye dönüşecektir. Eğer düzgün yanma gerçekleşmezse, hava eksikliğinden veya düşük silindir içi sıcaklık nedeniyle CO emisyonu meydana gelecektir (Karthikeyan *et al.* 2016). Şekil 7'de B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin CO emisyonuna olan etkisi verilmiştir.



Şekil 7. CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre CO emisyonundaki değişim.

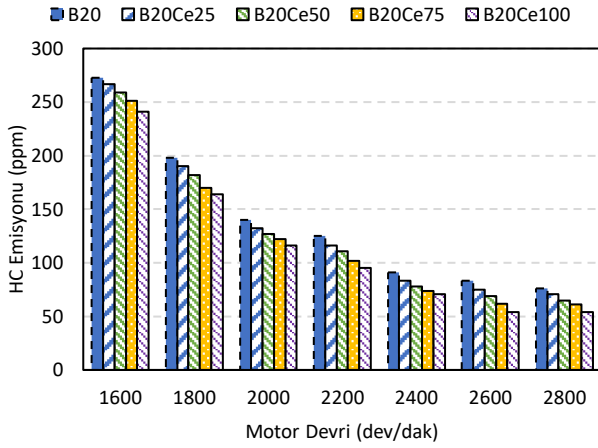
Motor devrinin artmasıyla birlikte CO emisyonları düşme eğilimi göstermiştir. B20 yakıtı içerisinde ilave edilen CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi kullanımı tüm devirlerde nanopartikül katkı oranının artmasıyla birlikte bu değerlerdeki düşüşün devam ettiği gözlemlenmiştir. Maksimum momentin elde edildiği 1800 dev/dk'da B20 yakıtına göre B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında CO emisyonlarındaki azalma sırasıyla %5,60-%9,25-%11,08 ve %13,03 olmuştur. CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilaveli test yakıtlarında, hava-yakıt karışımının derecesi ve düzgün yanma nedeni ile CO emisyonlarını azalmaktadır (Sujesh *et al.* 2020). Daha düşük viskozite ve yoğunluk sayesinde iyi bir yakıt karışımı elde edilmektedir. Dolayısıyla nanopartikül ilavesi ile birlikte CO emisyonları azalmaktadır (Balaji *et al.* 2017). Genel olarak yüksek oksijen tutma kapasitesi ve yakıt atomizasyonunda ki kritik rolü ile CeO<sub>2</sub> son derece verimli bir yakıt katalizörü olarak hareket edebilir (Das and Sharma 2018). Yakıt yanma odasında yandığında CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi oksijeni iki şekilde süpürmektedir. Birincisi CO emisyonunu oksitlemek için oksijen sağlamakta, ikincisi ise oksijeni tutarak yanma odasında düşük basınca neden olmaktadır (Das and Sharma 2018, Sujesh *et al.* 2020).

### 3.7 Hidrokarbon (HC) Emisyonu (Hydrocarbon (HC) Emission)

HC emisyonları, yakıtın eksik yanması ve yanma odası duvarlarının yanında alevin sönmeye sonucu meydana gelmektedir (Karthikeyan *et al.* 2016). HC emisyonlarının oluşmasındaki bir diğer neden düşük silindir basıncıdır. Oksijen bakımından zengin yakıt karışımları HC emisyonlarını azaltmaktadır (Kalaimurugan *et al.* 2020). Şekil 8'de B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin HC emisyonlarına olan etkisi gösterilmektedir. B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül ilavesi ile HC emisyonlarındaki azalmanın arttığı gözlemlenmiştir. En düşük HC emisyonu seviyesi maksimum gücün elde edildiği 2800 dev/dk'da elde edilmiştir. B20 yakıtına göre B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında ki azalma sırasıyla %6,57-%14,47-%19,73 ve %28,4 olmuştur. CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi kullanımı ile birlikte



daha az HC emisyonları üretilmektedir. Bunun nedeni düşük viskozite ve yoğunluktan kaynaklanan küçük yakıt damlacıklarının yanı sıra nanopartikül katkı maddesinin yüksek katalitik aktivitesi ve geliştirilmiş yanma özellikleridir (Karthikeyan *et al.* 2016, Sujesh *et al.* 2020, Kalaimurugan *et al.* 2020).



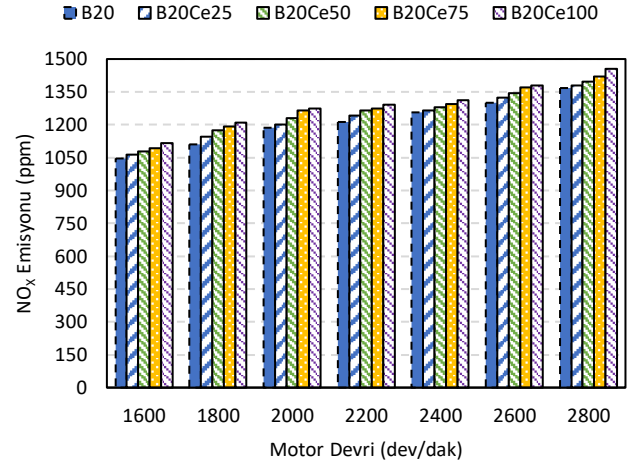
**Şekil 8.** CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre HC emisyonundaki değişim.

Yanma odasındaki CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesinin varlığı yoğun ikincil atomizasyona, iyileştirilmiş yakıt dağılımına ve dolayısıyla da daha az HC emisyonuna neden olmaktadır (Sharma *et al.* 2016). CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi, hava ve yakıtla ısının etkin bir şekilde taşınmasına yardımcı olmakta ve daha iyi ısı transferi sağlamaktadır. Aynı zamanda CeO<sub>2</sub> bir oksidasyon katalizörüdür. Karbon yanma aktivasyon sıcaklığını düşürmekte ve böylece hidrokarbon oksidasyonunu arttırarak tam yanmayı teşvik etmektedir (Kumar *et al.* 2019). Viskozite ve yoğunluktaki iyileştirme daha iyi uçuculuğa yol açtığından B20 yakıtına kıyasla daha düşük HC emisyonları ile sonuçlanır (Dhamodaran *et al.* 2017, Xiao *et al.* 2016).

### 3.8 Azotoksit (NO<sub>x</sub>) Emisyonu (Nitrogenoxide (NO<sub>x</sub>) Emission)

NO<sub>x</sub> emisyonu yüksek sıcaklıklarda oksijen ve nitrojenin reaksiyonundan kaynaklanır. Reaksiyon sıcaklığının ve oksijen içeriğinin artmasıyla birlikte artar. Ayrıca hava/yakıt karışım oranı, yakıt karışımının eksik yanması, karbonun yanma odası duvarlarında, piston başında ve valflerde birikmesi yanma odası içerisindeki sıcaklığı arttırır ve böylelikle NO<sub>x</sub> emisyonuna neden olur (Das and

Sharma *et al.* 2018, Dhanasekar *et al.* 2019, Muruganantham *et al.* 2021). Şekil 9'da B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin NO<sub>x</sub> emisyonuna olan etkisi verilmiştir. Tüm test yakıtlarında motor devrinin artmasıyla NO<sub>x</sub> emisyonlarının arttığı görülmektedir.

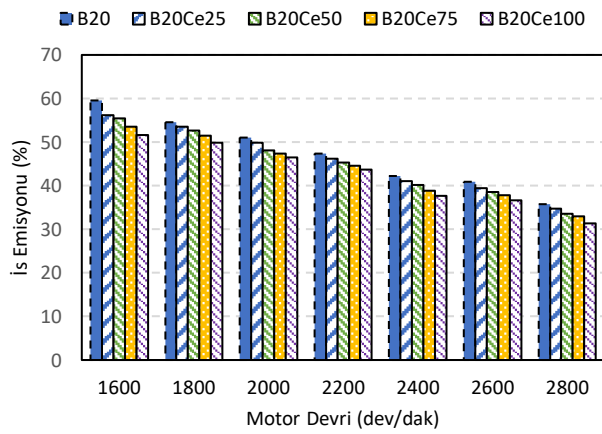


**Şekil 9.** CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre NO<sub>x</sub> emisyonundaki değişim.

1800 dev/dk'da B20 yakıtına göre B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında NO<sub>x</sub> emisyonlarında sırasıyla %3,15-%5,94-%7,47 ve %8,91 artış elde edilmiştir. CeO<sub>2</sub> nanopartikül ilave edilen yakıt karışımlarının yüksek oksijen içeriğinin yanı sıra yanma odasındaki yüksek sıcaklıktan dolayı NO<sub>x</sub> emisyonlarının arttığı düşünülmektedir. Ayrıca CeO<sub>2</sub> katkı maddesinin oksidasyon sürecini iyileştiren katalitik etkisinin de NO<sub>x</sub> emisyonunu arttırması muhtemeldir (Kalaimurugan *et al.* 2020, Dhanasekar *et al.* 2019, Muruganantham *et al.* 2021). CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesinin atomizasyonu iyileştirmesi ve sahip olduğu oksijen içeriği sebebiyle daha yüksek egzoz gazı sıcaklığına neden olmaktadır. Böylelikle NO<sub>x</sub> emisyonları artmaktadır (Kumar *et al.* 2019). CeO<sub>2</sub> nanopartikülünün B20 yakıtına ilave edilmesi yakıtın alt ısı değerini arttırdığı için yanma sonu sıcaklığı artmaktadır. CeO<sub>2</sub>'nin içerdiği oksijen ve neden olduğu yüksek reaksiyon oranı silindir içi sıcaklığı yükseltmekte ve NO<sub>x</sub> oluşumuna neden olmaktadır (Chen *et al.* 2018, Hossain *et al.* 2019). Termik verimdeki artış NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki artışı tetiklemektedir (Kumar and Dinesha 2018).

### 3.9 İs Emisyonu (Smoke Emission)

Egzoz gazında bulunan is miktarı, karışımın oluşum şekline, yanma işlemine, oksijenin mevcudiyetine ve yanma başlangıcından önce püskürtülen yakıtın miktarına bağlıdır (Karthikeyan and Prathima 2016). Egzoz gazlarında is bulunması yakıtın zayıf yandığının göstergesidir (Sharma *et al.* 2016). Ayrıca dizel motorlarda HC'lerin eksik yanması nedeniyle egzozdaki kurum parçacıkları birleşerek daha büyük hale gelir. Bu da is emisyonunu arttıran bir diğer nedendir (Dhanasekar *et al.* 2019). Şekil 10'da B20 yakıtına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesinin is emisyonuna olan etkisi verilmiştir.



**Şekil 10.** CeO<sub>2</sub> miktarı ve motor devrine göre is emisyonundaki değişim.

B20 yakıtı içerisinde CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı miktarının artmasıyla da is emisyonlarının azaldığı görülmüştür. 1800 dev/dk'da B20 yakıtına göre nanopartikül ilave edilen B20Ce25, B20Ce50, B20Ce75 ve B20Ce100 yakıtlarında is emisyonlarında ki azalma sırasıyla %1,65-%3,30-%5,50 ve %8,44 olduğu görülmüştür. CeO<sub>2</sub> nanopartikül ilaveli yakıt karışımları iyileştirilmiş buharlaşma oranı, daha iyi tutuşma ve daha iyi yanma özellikleri nedeniyle daha az is emisyonu salgılar (Annamalai *et al.* 2016, Sujesh *et al.* 2020, Aalam and Narayanan 2018, Aktaş vd. 2019). Ayrıca CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi bir oksijen tamponu görevi görür, ilave edildikleri yakıtın hava/yakıt oranındaki oksijeni zenginleştirerek kurum partiküllerinin oksitlenmesine ve böylece tam yanmaya yardımcı olur (Kumar *et al.* 2019). CeO<sub>2</sub> nanopartikül ilave edilmesi ile viskozite ve yoğunluktaki azalma ile daha iyi yanma

sağlandığından is emisyonları azalmıştır (Rahiman *et al.* 2022, Babu and Raja 2015).

### 5. Tartışma ve Sonuç

CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesinin dizel+biyodizel (B20) yakıtı içerisinde katılmasıyla daha düşük viskozite, yüksek alt ısı değer, daha yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve geliştirilmiş atomizasyon elde edilmiştir. CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesinin katalizör görevi gören oksijen içeriği sayesinde yakıt damlacıkları oksijenle buluşarak eksiksiz bir yanma gerçekleşmiştir. Böylelikle motorun performans parametrelerinde önemli ölçüde iyileşme elde edilmiştir.

Dizel+biyodizel karışımına CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi ilavesi ile emisyonlarda da önemli ölçüde iyileşme elde edilmiştir. Daha fazla oksijen içeriği ile tam yanma desteklenmekte, silindir içi sıcaklıklar yükselmekte ve atomizasyondaki kritik rolü ile CeO<sub>2</sub> nanopartikülleri verimli bir yakıt katalizörü görevi görmektedir. Böylelikle CO, HC ve is emisyonunda azalmaların olduğu görülmüştür. Yanma sürecini iyileştiren CeO<sub>2</sub> nanopartikül katkı maddesi, içerdiği fazla oksijen ve artan ısı değer nedenleriyle silindir içi yanma sıcaklıklarını arttırmaktadır. Böylelikle havada bulunan azot molekülleri oksijen ile birleşerek NO<sub>x</sub> emisyonlarında bir miktar artışa neden olmuştur.

### Teşekkür

Bu çalışma, birinci yazarın ikinci yazar danışmanlığında hazırladığı yüksek lisans tezi esas alınarak üretilmiştir. B.A. deneylerin yapılması, verilerin analizi, grafiklerin oluşturulmasında, sonuçların yorumlanmasında ve makalenin yazılmasında görev almıştır. M.Ç. deneylerin yapılması, verilerin analizi, sonuçların yorumlanmasında ve makalenin yazılmasında görev almıştır.

### Kaynaklar

- Aalam, S. and Narayanan, A., 2018. Cerium oxide nanoparticles as additive with diesel fuel on DI diesel engine. *International Journal of Innovative Research and Creative Technology*, **1**.
- Agarwal, A. K., Som, S., Shuklar, P. C., Goyal, H. and Longman, D., 2015. In-nozzle flow and spray characteristics for mineral diesel, Karanja, and Jatropha biodiesels. *Applied Energy*, **156**, 138-148.

- Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Khalife, E., Najafi, B., Mirsalim, S.M., Gharehghani, A., Mohammadi, P., Dadak, A., Shojaei, T. R. and Khounani, Z., 2017. A novel emulsion fuel containing aqueous nano cerium oxide additive in diesel–biodiesel blends to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions: Part II – Exergetic Analysis. *Fuel*, 262-271.
- Ağbulut, E. Elibol, T. Demirci, S. Sarıdemir, A.E. Gürel, U. Rajak, A. Afzal, T.N., 2022, Verma. Synthesis of graphene oxide nanoparticles and the influences of their usage as fuel additives on CI engine behaviors. *Energy*, **244**, 122603. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122603> .
- Ahmed, A., Shah, A.N., Azam, A., Uddin, G.M. Ali, M.S. Hassan, S., Ahmed, H. and Aslam, T., 2020. Environment-friendly novel fuel additives: Investigation of the effects of graphite nanoparticles on performance and regulated gaseous emissions of CI engine. *Energy Conversion and Management*, **211**, 112748.
- Aktaş, F., Karaaslan, S., Merthan, K. and Yücel, N., 2019. Numerical investigation of the effects of different percentage ethanol and methanol addition on performance and emission values of a four cylinder diesel engine at full load. *Journal of Polytechnic*, **22**, 967-977.
- Annamalai, M., Dhinesh, B., Nanthagopal, K., SivaramaKrishnan, P., Lalvani, J. I. J., Parthasarathy, M. and Annamalai, K., 2016. An assessment on performance, combustion and emission behavior of a diesel engine powered by ceria nanoparticle blended emulsified biofuel. *Energy Conversion and Management*, **123**, 372-380.
- Appavu, P. and Ramanan, M.V., 2014. Study of emission characteristics of a diesel engine using cerium oxide nanoparticle blended pongamia methyl ester. *International Journal of Ambient Energy*, **41**, 524-527.
- Aydın, B., 2022. Investigation of the effect of biodiesel added with nano fuel additives on diesel engine performance and emissions, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 76.
- Aydın, F and Çalışkan, S., 2021. Investigation of fuel properties of tea seed oil biodiesel and diesel fuel mixture. *International Journal of Automotive Science and Technology*, **5**, 339-344.
- Babu, K.R. and Raja, R.B., 2015. Theoretical and experimental validation of performance and emission characteristics of nanoadditive blended diesel engine. *International Journal of Research in Aeronautical and Mechanical Engineering*, **3 (5)**, 18-31.
- Bafghi, A. A. T., Bakgoda, H. and Chegeni, F. K., 2015. Effects of cerium oxide nanoparticle addition in diesel and diesel-biodiesel blends on the performance characteristics of a CI engine. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, **9**.
- Balaji, G., and Cheralathan, M., 2017. Influence of alumina oxide nanoparticles on the performance and emissions in a methyl ester of neem oil fuelled direct injection diesel engine. *Thermal Science*, **21**, 499-510.
- Bednarski, M., Orlinski, P., Wojs, M.K., Sikora, M., 2019. Evaluation of methods for determining the combustion ignition delay in a diesel engine powered by liquid biofuel. *Journal of the Energy Institute*, **92**, 1107-1114.
- Chebattina, K.R.R., Vadapalli, S., Pathem, U.C., Sirasapalli, A., Lodagala, C.C., Reddy Billakurthi, S.M.S, Annamdevara, N.C.S., Mohammad, A.R., 2021. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as fuel additive in bio-diesel for emission reduction and performance enhancement of variable compression ratio (VCR) diesel engine. *Materials Today: Proceedings*, **47**, 5697–5700.
- Chen, A. F., Adzmi, M. A., Adam, A., Othman, M. F., Kamaruzzaman M. K. and Mrwan A. G., 2018. Combustion characteristics, engine performances and emissions of a diesel engine using nanoparticle-diesel fuel blends with aluminium oxide, carbon nanotubes and silicon oxide. *Energy Conversion and Management*, **171**, 461-477.
- Çelik, M., 2018. Improvement of performance and exhaust emissions in diesel engines by addition of n-hexadecane material. *Journal of Polytechnic*, **21**, 701-706.
- Çelik, M., Bayındırlı, C., and İlhak, M.İ., Investigation of the Performance and Emissions of an Engine Operated with CeO<sub>2</sub> Nano Additive Doped Biodiesel. *International Journal of Automotive Science and Technology*, **6**, 113-119.
- Das, R.K. and Sharma, S.K., 2018. Blend of jatropha biodiesel and tyre pyrolysis oil mixed with cerium oxide-an alternative to diesel fuel. *Biofuels*, **9**, 739-744.
- Dhamodaran, G., Krishnan, R., Pochareddy, Y.K., Pyarelal, H.M., Sivasubramanian H., and Ganeshram, A.K., 2017. comparative study of combustion, emission, and performance characteristics of rice-bran, neem, and cottonseed-oil biodiesels with varying degree of unsaturation. *Fuel*, **187**, 296-305.

- Dhanasekar, K., Sridaran, M., Arivanandhan, M. and Jayavel, R., 2019. A facile preparation, performance and emission analysis of pongamia oil based novel biodiesel in diesel engine with CeO<sub>2</sub>:Gd nanoparticles. *Fuel*, **255**.
- Feroskhan, M., Ismail, S., Reddy, M.G., Teja, A.S., 2018. Effects of charge preheating on the performance of a biogas-diesel dual fuel CI engine. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, **21**, 330-337.
- G. Antony Casmir Jayaseelan, A. Anderson, L. Prabhu, V. Srinivasan, 2020. Impact of cerium oxide nanoadditives on the performance and emission characteristics of candlenut biodiesel. *Materials Today: Proceedings*, **33**, 890–894.
- Gaur, A., Dwivedi, G., Baredar, P. and Jain, S., 2022. Influence of blending additives in biodiesel on physiochemical properties, engine performance, and emission characteristics. *Fuel*, **321**.
- Geng, L., Bi, L., Li, Q., Chen, H., Xie, Y., 2021. Experimental study on spray characteristics, combustion stability, and emission performance of a CRDI diesel engine operated with biodiesel–ethanol blends. *Energy Reports*, **7**,904-915.
- Güneş, H., 2021. Investigation of temperature distribution performances of three different heat exchanger models for exhaust gas waste heat energy recovery system used with thermoelectric generator in gasoline engines. *International Journal of Automotive Science and Technology*, **5**, 308-315.
- Hazar, H., Mahmut, U., Aydın, H. and Şap, E., 2016. The effects of apricots seed oil biodiesel with some additives on performance and emissions of a diesel engine. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, **5 (3)**, 102-114.
- Heidari-Maleni, A., Mesri-Gundoshmian, T., Jahanbakhshi, A., Karimi, B. and Ghobadian, B., 2021. Novel environmentally friendly fuel: The effect of adding graphene quantum dot (GQD) nanoparticles with ethanol-biodiesel blends on the performance and emission characteristics of a diesel engine. *NanoImpact*, **21**, 100294.
- Hoang, A.T., 2021. Combustion behavior, performance and emission characteristics of diesel engine fuelled with biodiesel containing cerium oxide nanoparticles:A review. *Fuel Processing Technology*, **218**.
- Hossain, A. K. and Hussain, A., 2019. Impact of nanoadditives on the performance and combustion characteristics of neat jatropha biodiesel. *Energies*, **12 (5)**, 921.
- Jiaqiang, E., Zhang, Z., Chen, J., Pham, M., Zhao, X., Peng, Q., Zhang, B. and Yin, Z., 2018. Performance and emission evaluation of a marine diesel engine fueled by water biodiesel-diesel emulsion blends with a fuel additive of a cerium oxide nanoparticle. *Energy Conversion and Management*, **196**, 194-205.
- Kalaimurugan, K., Karthikeyan, S., Periyasamy, M. and Gandhi, M., 2020. Emission analysis of CI engine with CeO<sub>2</sub> nanoparticles added neochloris oleoabundans biodiesel-diesel fuel blends. *Materials Today: Proceedings*, **33**, 2877-2881.
- Kalaimurugan, K., Karthikeyan, S., Periyasamy, M. and Mahengran, G., 2020. Experimental investigations on the performance characteristics of CI engine fuelled with cerium oxide nanoparticle added biodiesel-diesel blends. *Materials Today:Proceedings*, **33**, 2882-2885.
- Karthikeyan, S., Elango, A., Marimuthu, P. and Prathima, A., 2014. Performance, combustion and emission characteristic of a marine engine running on grape seed oil biodiesel blends with nano additive. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, **43**, 2315-2319.
- Karthikeyan, S., Elango, A. and Prathima, A., 2020. The effect of cerium oxide additive on the performance and emission characteristics of a CI engine operated with rice bran biodiesel and its blends. *International Journal of Ambient Energy*, **13**, 267-273.
- Karthikeyan, S. and Prathima, A., 2016. Environmental effect of CeO<sub>2</sub> nanoadditive on biodiesel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, **38**, 3673-3679.
- Karthikeyan, S., Kalaimurugan K. and Prathima A., 2017. Investigation on the emission quality characteristics of a diesel engine fueled with algae biofuel with nano additives. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*, **39**, 2046-2052.
- Khalife, E., Tabatabaei, M., Najafi, B. and Mirsalim, S. M., 2017. A novel emulsion fuel containing aqueous nano cerium oxide additive in diesel-biodiesel blends to improve diesel engine performance and reduce exhaust emissions. Part I-Experimental analysis. *Fuel*, **207**, 741-750.
- Köse, S., Aylanışık, G., Babagiray, M. and Kocakulak, T., 2020. Biodiesel production from waste sunflower oil and engine performance tests. *International Journal of Automotive Science and Technology*, **4**, 206-212.

- Kumar, S. and Dinesha, P., 2018. Optimization of engine parameters in a bio diesel engine run with honge methyl ester using response surface methodology. *Measurement*, **125**, 224-231.
- Kumar, S., Dinesha, P. and Rosen M.A., 2019. Effect of injection pressure on the combustion, performance and emission characteristics of a biodiesel engine with cerium oxide nanoparticle additive. *Energy*, **185**, 1163-1173.
- Manikandan, R. and Sethuraman, N., 2014. Experimental investigation of nano additive ceric oxide (CeO<sub>2</sub>) ethanol blend on single cylinder four stroke diesel engine. *International Journal Of Recent Development In Engineering And Technology*, **6**.
- Mirzajanzadeh, M., Tabatabaei, M., Ardjmand, M., Rashidi, A., Ghobadian, B., Barkhi, M. and Pazouki, M., 2015. A novel soluble nano-catalysts in diesel-biodiesel fuel blends to improve diesel engine performance and reduce exhaust emissions. *Fuel*, **139**, 374-382.
- Mubarak, M., Shaija, A., Suchithra, T.V., 2021. Experimental evaluation of *Salvinia molesta* oil biodiesel/diesel blends fuel on combustion, performance and emission analysis of diesel engine. *Fuel*, **287**, 119526.
- Muruganatham, P., Pandiyan, P. and Sathyamurthy, R., 2021. Analysis on performance and emission characteristics of corn oil methyl ester blended with diesel and cerium oxide nanoparticle. *Case Studies in Thermal Engineering*, **26**.
- Narasiman V. Jeyakumar, S., and Mani, M., 2015. Experimental investigation of DI diesel engine performance with oxygenated additive and SOME Biodiesel. *Journal of Thermal Science and Technology*, **10(1)**.
- Norhafana, M., Noor, M. M., Sharif P. M., Hagos, F. Y., Hairuddin, A. A., Kadirgama, K., Ramasamy, D., Rahman, M. M., Alenezi, R. and Hoang, A. T., 2018. A review of the performance and emissions of nano additives in diesel fuelled compression ignition-engines. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **469 (1)**.
- Özer, S. and Bağatur, B., 2021. Investigation of the effects of liquid LPG use in a gasoline injection turbocharged engine. *International Journal of Automotive Science and Technology*, **5**, 172-178.
- Pandey, V., Badruddin, I.A., Terfasa, T.T., Tesfamariam, B.B., Ahmed, G.M.S., Saleel, C.A. and Alrobei, H., 2022. Experimental investigation of the impact of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in Jet-A and Jatropa-SPK blended fuel in an aircraft can-combustor at flight conditions. *Fuel*, **317**.
- Patil D. S., Chopade, D.A., and Kumbhalkar, M.A., 2018. Experimental investigation of effect of cerium oxide nanoparticles as a fuel additive in cottonseed biodiesel blends. *Journal of Mechanical Engineering*, **1**, 1-12.
- Rahiman, M.K., Santhoshkumar, S., Subramaniam, D., Avinash, A., Pugazhendhi, A., 2022. Effects of oxygenated fuel pertaining to fuel analysis on diesel engine combustion and emission characteristics. *Energy*, **239**, 122373.
- Sajith, V., Sobhan, C.B. and Peterson, G.P., 2009. Experimental investigation on the effects of cerium oxide nanoparticle fuel additives on biodiesel. *Advances in Mechanical Engineering*, **6**.
- Saraee, H. S., Taghavifar, H. and Jafarmadar, S., 2017. Experimental and numerical consideration of the effect of CeO<sub>2</sub> nanoparticles on diesel engine performance and exhaust emission with the aid of artificial neural network. *Applied Thermal Engineering*, **113**, 663-672.
- Sathiyamoorthi, R. Puviyarasan, M., and Kumar, B., 2016. Effect of CeO<sub>2</sub> nano additive on performance and emission characteristics of diesel engine fuelled by neem oil-biodiesel. *International Journal of Chemical Science*, **14(S2)**, 473-484.
- Sharma, S.K., Das, R.K. and Sharma, A., 2016. Improvement in performance and emission characteristics of diesel engine fuelled with jatropa methyl ester and tyre pyrolysis oil by addition of nano additives. *The Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, **38**, 1907-1920.
- Srinivasan, C. A., Sravanan, C.G. and Gopalakrishnan, M., 2018. Emission reduction on ethanol-gasoline blend using cerium oxide nanoparticles as fuel additive. *Particulate Science and Technology*, **36**, 628-635.
- Sujesh, G., Ganesan, S. and Ramesh, S., 2020. Effect of CeO<sub>2</sub> nano powder as additive in WME-TPO blend to control toxic emissions from a light-duty diesel engine-An experimental study. *Fuel*, **278**.
- Üstün, S., 2021. Investigation of the effects of alcohol-based fuel additive on engine performance and exhaust emissions in a spark-ignition gasoline engine. *International Journal of Automotive Science and Technology*, **5**, 404-411.
- Wang, Z., Yuhan, B., Huang, Y., Cao, J., Wang, Y. and Cheng, X., 2022. Progress in experimental

investigations on evaporation characteristics of a fuel droplet. *Fuel Processing Technology*, **231**, 107243.

Xiao, H., Zeng, P., Li, Z., Zhao L., and Fu., X., 2016. Combustion performance and emissions of 2-methylfuran diesel blends in a diesel engine. *Fuel*, **175**, 157-163.

Yaliwal, V. S., Banapurmath, N. R., Revenakar, S. and Tewari, P. G., 2016. Effect of mixing chamber or carburetor type on the performance of diesel engine operated on biodiesel and producer gas induction. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, **5 (2)**, 25-37.

Yugandharsai, Rajashekar, J. Jayaraman, S. Reddy, 2021. Effects of injection pressure on

performance&emission characteristics of CI engine using graphene oxide additive in bio-diesel blend. *Materials Today: Proceedings* **44**, 3716-3722.

Yusuf, A.A., Dandakouta, H., Yahuza, I., Yusuf, D.D., Mujtaba, M.A., El-Shafay, A.S. and Soudagar, M.E.M., 2022. Effect of low CeO<sub>2</sub> nanoparticles dosage in biodiesel-blends on combustion parameters and toxic pollutants from common-rail diesel engine. *Atmospheric Pollution Research*, **13**.

Yusuf, A.A., Inambao, F.L. and Ampah, J.D., 2022. The effect of biodiesel and CeO<sub>2</sub> nanoparticle blends on CRDI diesel engine: A special focus on combustion, particle number, PM<sub>2.5</sub> species, organic compound and gaseous emissions. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*.