



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXIII

SAYI / NUMBER: 3

HAZİRAN / JUNE 2023

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 23
Sayı / Number 3

e – ISSN: 2149-3367

HAZİRAN 2023

JUNE 2023

Derginin Amacı ve İÇeriği

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

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

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

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

Ocak 2015 itibaren dergimiz; 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 çevrimiçi olarak gönderebilir ve süreci takip edebilirler. Özellikle lisansüstü tezlerden hazırlanan yayınlar veya bu tezlerin bir alt çalışması olarak yapılan özgün bilimsel çalışmalar teşvik edilmektedir.

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

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

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

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

İMTİYAZ SAHİBİ/OWNER

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

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

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

YARDIMCI EDİTÖR/ ASSOCIATE EDITOR

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

ALAN EDİTÖRLERİ / EDITORIAL BOARD

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

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

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

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

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

Ahmet YÖNETKEN, Mechatronic Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: yonetken@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

Engin TAŞ, Statistics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: engintas@aku.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 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: izarluer@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

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

Mustafa YILMAZ, Survey Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: mustafayilmaz@aku.edu.tr

Mustaque Hossain, Civil Engineering, Kansas State University, (USA)

e-mail: mustak@k-state.edu

Ömer HAZMAN, Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: ohazman@aku.edu.tr

Ramazan ŞEVİK, 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

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)

Araştırma Makalesi / Research Article Kaya Tuzu ile Deniz Tuzu Stresinin Buğday (<i>Triticum vulgare</i> L.) ve Arpa (<i>Hordeum vulgare</i> L.) Üzerindeki Etkileri Effects of Rock Salt and Sea Salt Stress on Wheat (<i>Triticum vulgare</i> L.) and Barley (<i>Hordeum vulgare</i> L.) Etem OSMA, Ali KARA, Tuğçe VAROL, Müjgan ELVEREN	031001 (547-554)
Araştırma Makalesi / Research Article Mardin İlinde İnsan Tüketimi Amaçlı Yenilebilir Bitkilere Katkıları A Survey on Edible Plants for Human Consumption in Some Mountainous district of Mardin, Turkey Hasan AKAN, Cebrail EKŞİK	031002 (555-575)

FİZİK / PHYSICS (11)

Araştırma Makalesi / Research Article Sülfür Hekzaflorür Molekülünün Elektron Etkisi ile İyonlaşma İkili Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçümü Measurement of Double Differential Cross Sections for Electron Impact Ionization of Sulfur Hexafluoride Molecule Murat YAVUZ, Hüseyin Ali YALIM	031101 (576-581)
---	-------------------------

KİMYA / CHEMISTRY (12)

Araştırma Makalesi / Research Article Sulu Çözeltilerden Alizarin Sarısı GG Gideriminde <i>Gypsophila arrostii</i> var <i>nebulosa</i> 'dan Elde Edilen Biyökömürün Kullanılması Using Biochar from <i>Gypsophila arrostii</i> var <i>nebulosa</i> for Alizarin Yellow GG Removal from Aqueous Solutions Okan BAYRAM, Emel MORAL, Fethiye GÖDE	031201 (582-589)
--	-------------------------

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Koçpınar/Siirt Kili Kullanarak Atık Sulardan Kristal Violet Boyar Maddesinin Uzaklaştırılmasında Adsorpsiyon Yönteminin İzoterm ve Termodinamik Hesaplamaları</p> <p>Isotherm and Thermodynamic Calculations of Adsorption Method for Removal of Crystalline Violet Dyestuffs from Wastewater Using Koçpınar/Siirt Clay</p> <p>Ali Rıza KUL, Veysel BENEK</p>	<p>031202 (590-601)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Gadolinium(III) Asetat İçeren Yeni Tetrapirazinoporfirazin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri</p> <p>Synthesis and Spectroscopic Properties of Newly Tetrapyrazinoporphyrine Containing Gadolinium(III) Acetate</p> <p>Mehmet PİŞKİN, Zafer ODABAŞ, Mahmut DURMUŞ</p>	<p>031203 (602-607)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Dihidroksibenzen Türevlerinin MWCNT Bağlanması ve Elektrokimyasal NADH Oksidasyonu</p> <p>The Coupling of Dihydroxybenzene Derivatives to MWCNT and Electrochemical NADH Oxidation</p> <p>İzzet KOÇAK</p>	<p>031204 (608-617)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>AcCl veya Ac₂O Kullanılarak Bazı Norkantarimid Türevlerinin Moleküler Kararlılık, Sentez Mekanizması ve Oluşumlarının İncelenmesi: Mekanizma Tabanlı Bir Çalışma</p> <p>Investigation Into The Molecular Stability, Synthesis Mechanism, and Formation of Some Norcantharimide Derivatives Using AcCl or Ac₂O: A Mechanism-Based Study</p> <p>Aytekin KÖSE</p>	<p>031205 (618-627)</p>

MATEMATİK & İSTATİSTİK / MATHEMATICS & STATISTICS (13)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Rasyonel Üslü Cebirsel ve Üstel Eşleme Yaklaşımı ile Thomas-Fermi Denklemi için İkinci Derece Doğruluklu Sonlu Farklar Yöntemi</p> <p>Second Order Finite Difference Method for the Thomas-Fermi Equation via Fractional Order of Algebraic and Exponential Mapping Approach</p> <p>Utku Cem KARABULUT, Turgay KÖROĞLU</p>	<p>031301 (628-637)</p>
---	--------------------------------

Araştırma Makalesi / Research Article Genelleştirilmiş Kuaterniyonlar ve Matris Cebiri Generalized Quaternions and Matrix Algebra Ümit Ziya SAVCI, Erhan ATA	031302 (638-647)
--	-------------------------

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

BİLGİSAYAR & BİLİŞİM / COMPUTER & INFORMATICS (51)

Araştırma Makalesi / Research Article Mahsul Verim Tahmini için Hibrit Derin Öğrenme Gerçekleştirimi Hybrid Deep Learning Implementation for Crop Yield Prediction Halit ÇETİNER	035101 (648-660)
Araştırma Makalesi / Research Article Barabási-Albert Çizgesinde K-Derece Anonimleştirmenin Performans Analizi Performance Analysis of K-Degree Anonymization on Barabási-Albert Graph Damla OĞUZ, Fatih SOYGAZİ	035102 (661-670)
Araştırma Makalesi / Research Article Derin Evrişim Tabanlı Çekişmeli Üretici Ağları İle Uçtan Uca Sanat Eserleri Üretimi End-to-End Artworks Generation Via Deep Convolutional Based Generative Adversarial Networks Nazlı TURHAN, Ahmet Haşim YURTTAKAL	035103 (671-676)
Araştırma Makalesi / Research Article Kapılı Tekrarlayan Hücreler Tabanlı Bulanık Zaman Serileri Tahminleme Modeli Gated recurrent unit network-based fuzzy time series forecasting model Serdar ARSLAN	035104 (677-692)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Göktürk-1 Stereo Uydu Görüntüleri ile 1/5000 Ölçekli Fotogrametrik Harita Yapılabilirliğinin Araştırılması</p> <p>Investigation of the Usability of Gokturk-1 Stereo Satellite Images in 1/5000 Scale Photogrammetric Map Production</p> <p>Çağrı KILINÇ, Murat UYSAL</p>	<p>035501 (693-699)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Taş yapıların cephelerindeki malzeme bozulmalarının yersel lazer tarama yöntemiyle araştırılması: Mardin Konağı Örneği</p> <p>Investigating the Material Deteriorations on the Facades of Stone Structures by Terrestrial Laser Scanning Method: Case Study of Mardin Mansion</p> <p>Lale KARATAŞ, Aydın ALPTEKİN, Murat YAKAR</p>	<p>035502 (700-711)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>23.11.2022 (Mw:5.9) Gölyaka-Düzce depreminde TUSAGA-Aktif İstasyonlarının davranışlarının incelenmesi</p> <p>Investigation of the behavior of TUSAGA-Active Stations in the 23.11.2022 (Mw5.9) Gölyaka-Düzce Earthquake</p> <p>Şeyma ŞAFAK YAŞAR, Eda Esmâ EYÜBAGİL, Ece Bengünaz ÇAKANŞİMŞEK</p>	<p>035503 (712-721)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>C1-C2 Noktalarının Enterpolasyon Yöntemiyle Elde Edilen GNSS Hızlarına Ait Doğrulukların Araştırılması</p> <p>Investigation of Accuracy of GNSS Velocities of C1-C2 Sites Obtained by Interpolation Method</p> <p>Hülya BALABAN, Halil İbrahim SOLAK, İbrahim TIRYAKIOĞLU</p>	<p>035504 (722-729)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Hassas Nokta Konumlama (PPP) Tekniğinin Ağaçlık Alanlardaki Konum Belirleme Performansının CSRS-PPP Yazılımı Kullanılarak İncelenmesi</p> <p>Investigation of Accuracy of GNSS Velocities of C1-C2 Sites Obtained by Interpolation Method</p> <p>Berkant KONAĞOĞLU, Serhat ŞENSES</p>	<p>035505 (730-739)</p>

Araştırma Makalesi / Research Article 6 Şubat 2023 Depremleri Sonrası Zemin Büyütmesi ve Sıvılaşma Gerçeği: Antakya, Gölbaşı, Türkoğlu Örnekleri The Facts of Soil Amplification and Liquefaction After the Earthquakes of February 6, 2023: Examples of Antakya, Gölbaşı, Türkoğlu Muhammed ULUCAN, Kürşat Esat ALYAMAÇ	035601 (740-752)
--	-------------------------

Araştırma Makalesi / Research Article Kaolin Yüzeyine Dekore Edilmiş Bakır Katkılı Çinko Oksit Nanokompoziti Kullanılarak Reaktif Mavi 21 Tekstil Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu, Kinetiği ve Termodinamiği Adsorption, Kinetics and Thermodynamics of Reactive Blue 21 Textile Dye Using Copper Doped Zinc Oxide Nanocomposite Decorated on Kaolinite Surface Eda KELEŞ GÜNER, Agah ÖZDEMİR, Bilge DOĞAN, Bülent ÇAĞLAR	035701 (753-771)
Araştırma Makalesi / Research Article RTM Yönteminde Jelkot ve Laminasyon Planının Nihai Ürünün Mekanik Özelliklerine Etkisi The Effect of Gelcoat and Lamination Plan on Mechanical Properties of the Final Product in RTM Method Mustafa Can TOPBAŞOĞLU, Mustafa KELEŞ, Cihan KABOĞLU	035702 (772-779)

Araştırma Makalesi / Research Article Pınarbaşı Karst Kaynağının (Denizli) Boşalım Hidrodinamiği ve Hidrojeokimyasal Özelliklerinin Değerlendirmesi Assessment of Discharge Hydrodynamics and Hydrogeochemical Properties of Pınarbaşı Karst Spring (Denizli) Ali GÖKGÖZ, Bilge SEMERCİ AYGÜN	035801 (780-796)
---	-------------------------

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Tarımsal İlaçlamada X tipi Katlanabilen ve Geleneksel Kanatlarda Oluşan Gerilme- Gerininin Tahmini ve Taguchi Analizi</p> <p>Prediction of Stress in of X type folding and Conventional Booms and Taguchi Analyses</p> <p>Bekir YALÇIN, Hacı ERDOĞAN, Ahmet SAYRUGAÇ</p>	<p>035901 (797-810)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Demir Esaslı Sert Dolgu Kaplamaların Karakterizasyonu ve Kırılma Tokluğunun İncelenmesi</p> <p>Characterization and Fracture Toughness Investigation of Iron Based Hardfacings</p> <p>Melis YURDDAŞKAL</p>	<p>035902 (811-819)</p>

Araştırma Makalesi / Research Article

Kaya Tuzu ile Deniz Tuzu Stresinin Buğday (*Triticum vulgare* L.) ve Arpa (*Hordeum vulgare* L.) Üzerindeki EtkileriAli KAYA¹, Tuğçe VAROL¹, Müjgan ELVEREN², Etem OSMA^{3*}¹Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan²Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Erzincan³Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Erzincan

Sorumlu yazar e-posta*: eosma@erzincan.edu.tr

alikara3861@hotmail.com

tuğcevarol7291998@hotmail.com

mujgan.elveren@erzincan.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5250-8194>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8722-7106>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7027-462X>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6110-8088>

Geliş Tarihi: 25.07. 2022

Kabul Tarihi: 08.06.2023

Öz

Bu çalışmada kaya tuzu ile deniz tuzunun buğday ve arpa gelişimi üzerindeki etkileri kıyaslanmıştır. Çalışma için 650 g toprağa 4 g arpa ve 5 g buğday tohumu ekilerek üzerleri 100 g toprak ile kaplanmıştır. Çimlenen buğday ve arpalar 50, 100 ve 250 NM olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda bir kez kaya tuzu ile deniz tuzu çözeltisi verilmiştir. Bitkiler yetiştirilme sürecinde tarla kapasitesine uygun sulanarak, 15 gün yetiştirildikten sonra hasat edilmiştir. Hasadı yapılan örneklerde elektrolit sızıntı miktarı ile antioksidan aktiviteleri (CAT, SOD, POD) belirlenmiştir. Kontrol örnekleri ile deniz ve kaya tuzunun uygulandığı örnekler arasındaki ilişki SPSS 22 İstatistik Paket Programı'nda istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Örnekler arasında anlamlı farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, farklı tuz konsantrasyonlarının uygulandığı örneklerde konsantrasyon artışına bağlı olarak bitkilerin elektrolit sızıntı ile antioksidan aktivitelerinde önemli ölçüde artış gözlenmiştir.

Anahtar kelimelerAntioksidan aktivite;
Elektrolit sızıntı; Tuz
stresi; Buğday**Effects of Rock Salt and Sea Salt Stress on Wheat (*Triticum vulgare* L.) and Barley (*Hordeum vulgare* L.)****Abstract**

In this study, the effects of rock salt and sea salt on wheat and barley growth were compared. For the study, 4 g barley and 5 g wheat seeds were planted in 650 g soil and covered with 100 g soil. Rock salt and sea salt solution were given to germinated wheat and barley once at different concentrations of 50, 100 and 250 NM. The plants were irrigated according to the field capacity and harvested after 15 days of growing. The amount of electrolyte leakage and antioxidant activities (CAT, SOD, POD) were determined in the harvested samples. The relationship between the control samples and the samples, to which sea and rock salt was applied, was statistically calculated with SPSS 22 Statistical Package Program. Significant differences between the samples were found out. As a result, in the samples where different salt concentrations were applied a significant increase was observed in the electrolyte leakage and antioxidant activities of the plants due to the increase in concentration.

KeywordsAntioxidant activity;
Electrolyte leak; Salt
stress; Wheat

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Yüksek tuzluluk, kuraklık, soğuk ve sıcak gibi abiyotik stresler bitkilerin canlılığını, biyokütle üretimini ve verimini etkileyerek temel gıda mahsullerini yaklaşık %70 civarında azaltmaktadır (Mantri *et al.* 2012,

Ignat *et al.* 2022). Tuzluluk, dünya genelinde bitki büyümesini ve gelişimini olumsuz yönde etkileyen en önemli abiyotik streslerden biridir (Dehnavi *et al.* 2020, EL Sabagh *et al.* 2021). Özellikle sulama yapılan kurak ve yarı kurak bölgelerde ürün verimini ciddi oranda azaltan bir sorun haline gelmiştir.

Tuzluluk iyon stresi ve osmotik strese neden olarak bitki büyüme ve gelişmesini negatif yönde etkilemektedir. Tuzluluğun bitkiler üzerindeki etkileri tuzun çeşidine, miktarına, süresine ve bitkinin türüne bağlı olarak değişebilmektedir. Tuz stresine maruz kalan bitkiler biyokimyasal, moleküler ve fizyolojik cevaplar ile strese karşı kendini koruyabilmektedir (Tarchoune *et al.* 2010, Çulha and Çakırlar 2011, Kibar *et al.* 2020). Bugüne kadar yapılan çalışmalarda tuz stresinin çeşitli bitkilerde lipid peroksidasyonunu (MDA) ve antioksidan enzim aktivitelerini etkilediğini gösteren birçok çalışma bulunmaktadır (Bor *et al.* 2003, Tarchoune *et al.* 2010). Tuz stresi, bitkilerin yapraklarının küçülmesine ve sayısının azalmasına, çiçeklenme periyodunun değişimine, köklerinin gelişmemesine ve tohum veriminin azalmasına sebep olmaktadır (Ashraf *et al.* 2004, Munns 2003, Kaya and İnan 2017).

Tuz stresine bağlı olarak bitkilerde zararlı ROS birikimi, bitki dokularında fizyolojik ve biyokimyasal problemlere, fotosentezin sekteye uğramasına, mitokondri ve kloroplastların elektron transferinde bozukluklara ve hücrel zararlar neden olabilmektedir (Bose *et al.* 2014, Oukarroum *et al.* 2015). Bitki hücreleri genellikle ROS'u detoksifiye eden bir antioksidan savunma sistemi tarafından oksidatif stres etkilerden korunmaktadır (Das and Roychoudhury 2014, Hossain *et al.* 2017). ROS üretimi ve kapasite arasındaki dengesizlik bitki antioksidan sistemi üzerinde ciddi oksidatif hasarlara yol açabilmektedir. Bitkilerde yüksek seviyelerde enzimatik ve enzimatik olmayan antioksidanların oksidatif hasarlara karşı daha büyük direnç gösterdiği yapılan çalışmalar ile rapor edilmiştir (Chakraborty *et al.* 2016, Farhangi-Abriz and Torabian, 2017, Farhangi-Abriz and Rashidabad 2017, Rai *et al.* 2018). Tuza karşı tolerans, bitkilerde tür, cins ve familyalar arasında önemli farklılıklar olabildiği gibi aynı tür içinde bile farklılıklar gösterebilmektedir. Tuz stresi bitkilerin bütün gelişim süreçlerini etkilemekte olup çoğu bitki türünde tuz stresine en hassas dönemin çimlenme zamanı olduğu yapılan birçok çalışma ile tespit edilmiştir (Zamani *et al.* 2010, Uyanık *et al.* 2014)

Bu çalışmada farklı özelliklere sahip sofraya tuzu ile kaya tuzunun buğday ve arpa üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda kaya tuzu ve deniz tuzu arpa ve buğday bitkilerine uygulanmıştır. Çalışmada arpa (Kral 97) ile buğday (Esperia) varyeteleri kullanılmıştır. Kral 97, başakları 6 sıralı, beyaz, kılçıklı, boyu 70-80 cm, kuraklığa karşı hassas, soğuga orta dayanıklı olup yatmaya dayanıklı bir arpa çeşididir. Kral 97, Orta Anadolu ve geçit Bölgeleri ile benzeri yörelerin sulanan alanlarda yetişebilmektedir (İnt. Kyn. 1). Esperia, İtalya orijinli, ekmelek bir çeşit olup başak yapısı kılçıklı, beyaz, 80-85 cm boya sahiptir. Orta Anadolu, Batı ve Doğu geçit bölgeleri, İç Ege, Marmara ve bilhassa Trakya kesimi, sahil bölgelerinin yaylalarında kolaylıkla yetişebilen buğday çeşididir (İnt. Kyn. 2). Öncelikle 1 kg lık kaplara 650 gr tarla toprağı koyularak 5 gr buğday ve 4 gr arpa ekilmiştir. Buğday ve arpalar çimlendikten sonra 100 ml de çözölen 50 mM, 100 mM ve 250 mM oranında kaya ve deniz tuzu (NaCl) çözeltileri verilmiştir. 15 gün sonunda bitkiler hasat edilmiştir. Hasat sonrası bitkilerde elektrolit sızıntı, ağırlık, antioksidan aktivitelerinin analizleri yapabilmek üzere bitkiler saklamaya alınmıştır (Şenay *et al.* 2005).

12 deney tüpü saf sudan geçirildikten sonra, tüplere 0.1 g taze bitki yaprağı konulmuştur. Bu tüplere 4 mL saf su eklenerek 4°C'de bir gün bekletilmiştir. Bir gün sonra elektriksel kondüktivimetre ile tüplerdeki saf suya geçiş yapan iyon miktarı ölçölmüştür (Griffith *et al.* 1992, Elveren *et al.* 2018). Havir and Mchale (1987)'nin geliştirdiğı metot kullanılarak Katalaz enzim aktivitesi belirlenmiştir. 0.5 g örnek tartılarak 5 mL ekstraksiyon tamponunda (%1 PVP, 5 ml 100 mM potasyum fosfat (pH 7.0), 1 mM EDTA (0.04 gr)) homojenizasyonu sağlanmıştır. Homojenat +4 °C'de 14.000 rpm ile 20 dk'lık sürede santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra aktivite ölçümü için hazırlanan 103,5 mM (1,475 mL) KH₂PO₄ tamponu ve 40 mM'lık (1,5 mL)H₂O₂ substrat çözeltileri karıştırılıp 3 mL quartz küvetine konulduktan sonra, 20 µL enzim ekstraktı ilave edilmiştir. Son olarak, hazırlanan küvet spektrofotometreye konularak 240

nm'de absorpsiyon azalışı izlenmiştir (Elveren *et al.* 2018).

Nitro blue tetrazoliumun (NBT) fotokimyasal indirgenmesi sebebiyle meydana gelen inhibisyonunun, spektrofotometrik olarak ölçülmesi sonucu süperoksit dismutaz (SOD) aktivitesi belirlenmektedir (Agarwal and Pandey 2004). Reaksiyon karışımı 3 mL; 13 mM metiyonin, 50 mM KH_2PO_4 (pH: 7.8), 2 M riboflavin, 0.1 mM EDTA ve 75 M NBT ile oluşturulmuştur. (SOD) aktivitesinin ölçümü için 3 μL spektrofotometre küvetine riboflavin bulunmayan reaksiyon çözeltisinden 2.84 mL alınarak 100 μL enzim ekstraktı ile tamamlanmıştır. Tüp üzerine 100 M'luk riboflavin çözeltisinden 60 μL 'si pipetle aktarılıp birbirleriyle karıştırılmıştır. Karışım hızlı bir şekilde beyaz ışık kaynağının etkisine bırakılarak reaksiyon başlatılmıştır. Hazırlan tüp, oluşan reaksiyon ışık kaynağının kapatılmasıyla durdurulmuştur. 15 dk. süresince 560 nm'de NBT renginin açılma yoğunluğu köre karşı okunmuştur. Kör, aynı işlemin enzimsiz halidir. Ölçülen veriler EU g^{-1} doku olarak belirlenmiştir (Elveren *et al.* 2018).

POD enzim aktivitesinin tespit edilmesi, H_2O_2 ve guaikolun substrat olarak kullanıldığı reaksiyonun sonucu olan renkli bileşiğin meydana getirdiği absorpsiyon artışının 470 nm'de takip edilmesiyle belirlenmektedir. 0.5 g bitki numunesi sıvı azot ile toz haline getirildikten sonra 5 ml ekstraksiyon tamponunda (%1 PVP, 5 ml 100 mM potasyum fosfat ve 1mM EDTA (0.04 g) tamponunda (pH 7.0)) homojenasyonu gerçekleştirilmiştir. Homojenat +4 °C de 14.000 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüj yapılmıştır. Numunesinin enzim aktivite belirlenmesi için spektrofotometre küvetine; NaH_2PO_4 tampon çözeltisi, 100 ml 0,1 M ve 5 mM guaikol içeren substrat çözeltisinden 3 mL konulduktan sonra, üzerine 10 μL enzim ekstraktı eklenmiştir. Spektrofotometrede 470 nm'de okunarak sonuçlar (EU g^{-1} doku) olarak hesaplanmıştır (Osma *et al.* 2017).

Yapılan çalışmada elde edilen veriler istatistiksel olarak analiz edilmiştir. SPSS 22 Paket İstatistik Programı ile veriler, %95'lik güven aralığında ANOVA testi ve çoklu karşılaştırmalarda kontrol örnekleri ile farklı tuz konsantrasyonlarının uygulandığı örnekler

arasındaki farklılıklar Tukey's B ve S-N-K ile belirlenmiştir.

3. Bulgular

Yapılan bu çalışmada kaya ve deniz tuzu farklı konsantrasyonlarda arpa ve buğdaylara uygulanarak bu bitkilerde elektrolit sızıntı, CAT, POD ve SOD enzim aktivite tespiti yapılmış ve önemli sonuçlara ulaşılmıştır. Elde edilen veriler dikkate alındığında, kaya ve deniz tuzu ile yetiştirilen örnekler ve kontrol grubu örnekleri karşılaştırıldığında elektrolit sızıntı ve antioksidan enzim aktivite analizlerinde anlamlı farklılıklar olduğu görülmüştür.

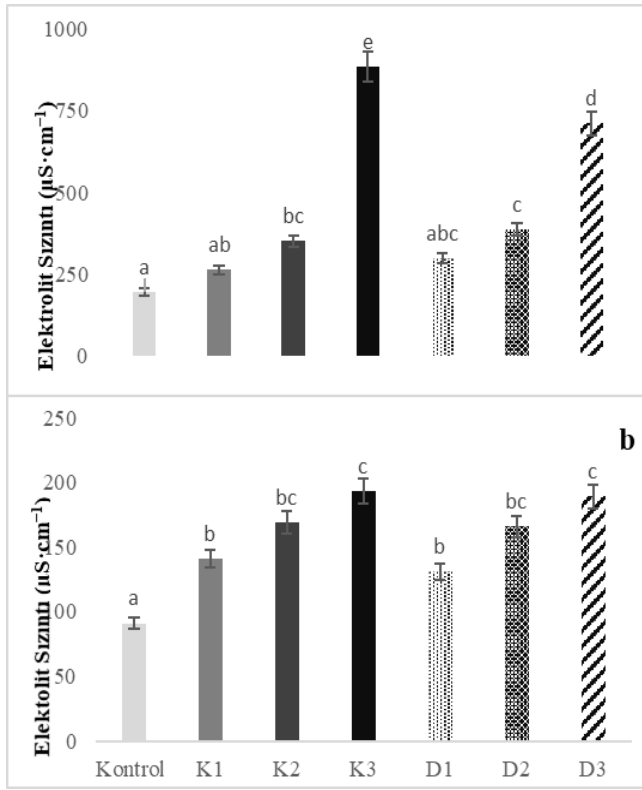
Yapılan çalışmada elektrolit sızıntı analizlerine göre elde edilen verilerin $91,25 \pm 7,89 - 885,71 \pm 45,92 \mu\text{s.cm}^{-1}$ arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 1.). Katalaz aktivitesi değerlendirildiğinde, tuz miktarının artmasına bağlı olarak CAT aktivitesinde bir artış görülmüştür. CAT enzim aktivite verilerinin $3446,88 \pm 126,72 - 6100 \pm 464,71 \text{ EU g}^{-1} \text{ FW}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. Arpa örneklerine deniz tuzunun konsantrasyonuna bağlı olarak CAT aktivitesinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.). POD enzim aktivite verileri incelendiğinde kaya ve deniz tuzu konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak aktivitenin kontrol örneklerine göre daha fazla arttığı görülmüştür. POD enzim aktivite verilerinin $31531.43 \pm 798.94 - 181532 \pm 5529.11 \text{ EU g}^{-1} \text{ FW}$ arasında olduğu belirlenmiştir. Deniz ve kaya tuzunun uygulandığı buğday ve arpalarda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak enzim aktivitesinin farklılık göstermiştir (Şekil 3.). Bu durumun çalışmada kullanılan iki tuzun Na miktarı birbirine yakın olsa da içerdikleri diğer mineral element konsantrasyonlarının birbirinden farklı düzeyde olmasından kaynaklanabileceği düşüncesindeyiz (Saruhan, 2021). SOD enzim aktivite verileri incelendiğinde, uygulanan tuz miktarına bağlı olarak enzim aktivitesinde artma olduğu gözlemlenmiştir. SOD enzim aktivite verilerinin $467,23 \pm 6,7 - 670,17 \pm 4,09 \text{ EU g}^{-1} \text{ FW}$ arasında değiştiği tespit edilmiştir. Deniz tuzunun uygulandığı buğday ve arpalarda tuz konsantrasyonu arttıkça SOD aktivitesinin arttığı görülmüştür (Şekil 4). Elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde kaya tuzu ve deniz

tuzunun uygulandığı bitkilerde güçlü yönde anlamlı farklılıkların olduğu gözlenmiştir.

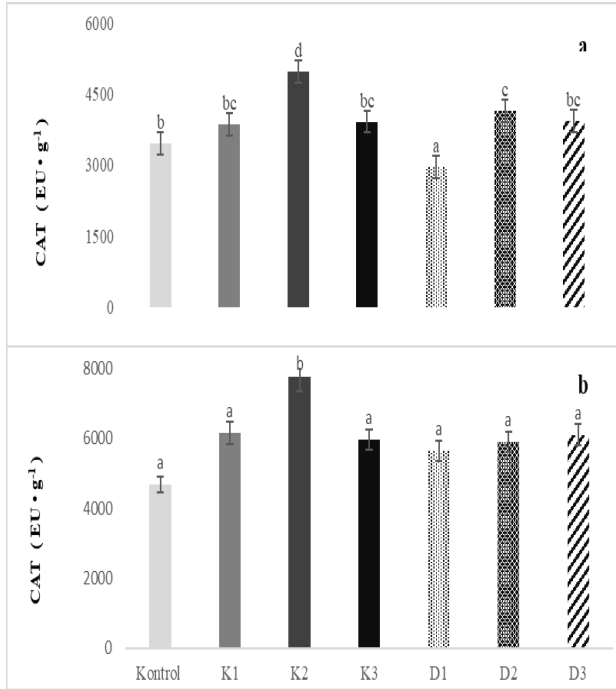
Bu çalışmada elde edilen veriler daha önce yapılan çalışmalar ile kıyaslanmıştır. Yaptıkları çalışmada, tuz toksisitesi ile hücrelere Na⁺ girişinin, ROS oluşumunu, lipid peroksidasyon ile antioksidan aktivitesini artırdığı ve sonuçta bitki büyümesinin azalmasına neden olduğunu belirlemişlerdir (Farhangi-Abriz and Rashidabad, 2017). Tuz yoğunluğunun artmasına bağlı olarak çalışılan farklı arpa çeşitlerinde çimlenmenin geciktiği ve çimlenme oranının düştüğü belirlenmiştir. Genotiplerin tuzluluğa karşı olan toleranslarının tespit edilmesi için sürgün ve kök uzunluğu belirlenmiş ve tuz konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak kısalmıştır (Benlioğlu and Özkan, 2015). Farklı tuz konsantrasyonları reyhan bitkisine uygulanmış ve bitkinin büyüme ile gelişmesini olumsuz olarak etkilediği tespit edilmiştir. Tuz stresine maruz bırakılan reyhanda bitki taze ve kuru ağırlıkları, dal sayısı, boyu ile pigment içerikleri belirgin bir şekilde azalmış ve beraberinde oksidatif hasarın önemli bir göstergesi olan MDA miktarı artmıştır. Bununla birlikte APX ve POD enzim aktivitelerinin baskılanmasına neden olmuştur (Kaya and İnan, 2017). PEG ve NaCl uygulanan tütün bitkisinde kuraklık ve tuzluluk stresi etkisine bağlı olarak bazı biyokimyasal ve fizyolojik farklılıklar meydana gelmiş, MDA miktarı artmış ve klorofil konsantrasyonu azalmıştır; aynı zamanda prolin birikimi, karotenoid içeriği ile antioksidan enzim aktiviteleri artış göstermiştir (Kaya and İnan, 2018). Tuz, ayçiçeği bitkilerinin tohumlarının depolama lipidlerinde kayıplara neden olmuştur. Tuz stresi altında oleik ve linoleik asit seviyelerinin aşağı regülasyonu meydana gelmiştir (Gogna, 2020). Tuz stresi, *G. uralensis* fidelerinde ROS birikimini, membran lipid peroksidasyonunu artırmış, C ve N metabolizmalarını daha fazla etkilediği belirlenmiştir (Ahmadi et al. 2019, Lang et al. 2020). Ülkemizde yetiştirilen 23 tane ekmeçlik buğday çeşitlerinin farklı tuz konsantrasyonlarında çimlenme ve ilk gelişme periyodunda bazı parametreler incelendiğinde; buğdayların ilk gelişme sürecinde çimlenme oranı, kök uzunluğu, kuru madde oranı ve fide boyunun farklılık

gösterdiği ve artan tuz konsantrasyonlarına bağlı olarak kök uzunluğu, çimlenme oranı ve fide boyunun azaldığı görülmüştür (Şenay et al 2005).

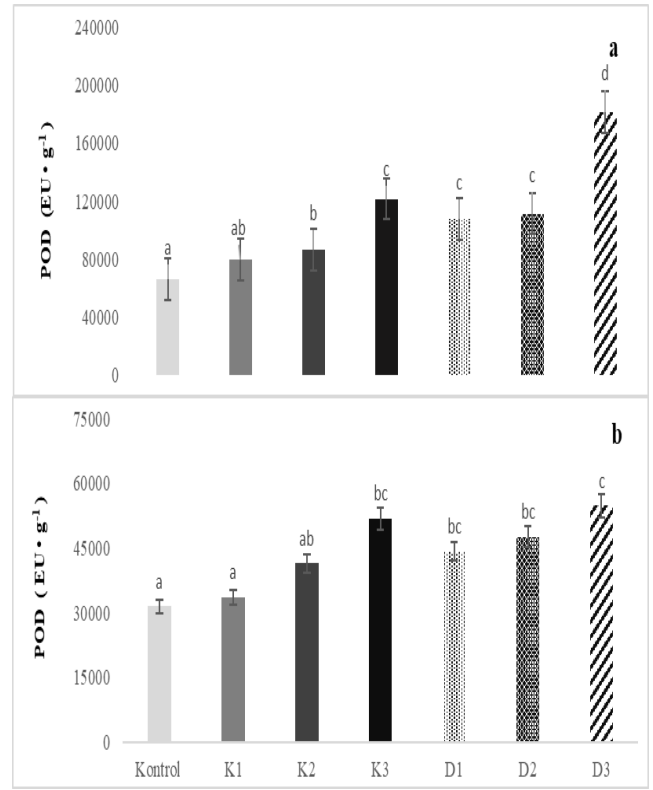
Tuz yoğunluğunun ortalama çimlenme süresi, çimlenme oranı, bitkilerde kök yaş ve kuru ağırlığı yaş ağırlık, kök uzunluğunun istatistiki olarak önemli ölçüde etkilendiği gözlenmiştir (Aşçı and Üney 2016). Artan tuzluluğun, bitki boyunu, başak uzunluğunu, Na⁺ konsantrasyonunu önemli ölçüde artırdığı, K⁺ konsantrasyonunu azalttığı görülmüştür (Kalharo et al. 2016). Deniz suyunun uygulandığı buğdayların klorofil içeriğinde ciddi boyutlarda olmak üzere, fotosentez, bitki boyu, ana gövde çapı, bitki başına toplam yaprak alanı ve toplam kuru ağırlıkları ile birlikte gövde ve yaprağın anatomik özelliklerinde duvar kalınlığı, içi boş öz boşluğunun çapı, toplam damar demeti sayısı, büyük ve küçük damar demetleri, demet uzunluğu ve genişliği, floem dokusunun kalınlığı ile çapında azalma görülmüştür (Nassar et al. 2020). Toprak tuzluluğunun bitki büyümesinde ve mısırın biyo kütlelerinde azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Öte yandan, stoma direnci ve prolin konsantrasyonunun arttığı, toplam klorofil konsantrasyonu azaldığı gözlenmiştir (Turan et al. 2009). Tuz uygulamalarının fizyolojik performansı (stoma iletkenliği, fotosentetik hız, terleme oranı) etkilediği tespit edilmiştir (İgnat, 2022). Yaptıkları çalışmada tuz stresinin *H. marinum* ve *H. vulgare* bitkilerinde farklılık gösterdiğini tespit etmişlerdir. *H. marinum*'un tuz kaynaklı oksidatif hasara karşı *H. vulgare*'den daha iyi koruma mekanizması sahip olduğunu belirlemişlerdir (Seckin et al. 2010).



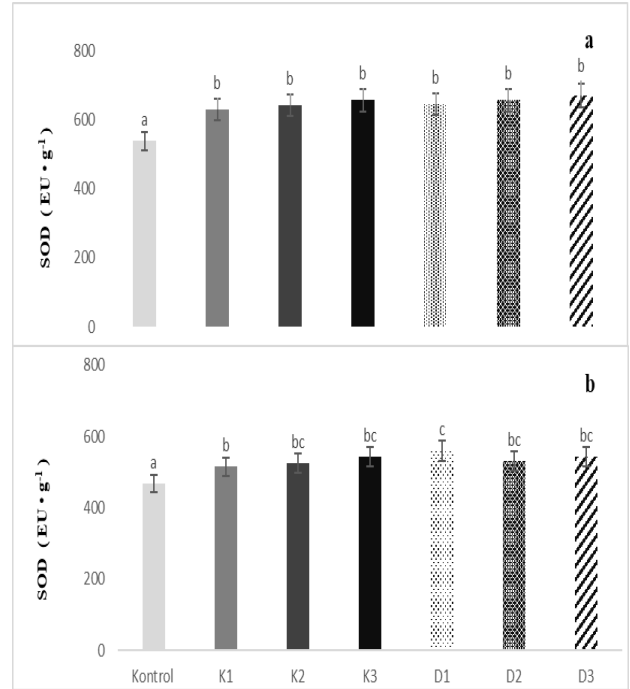
Şekil 1. Kaya tuzu ile deniz tuzunun buğday (a) ve arpaların (b) elektrolit sızıntı üzerine etkisi. (Kontrol, K1=50 NM, K2=100 NM, K3=250 NM, D1=50 NM, D2=100 NM, D3=250 NM). (*p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001 anlamlılık).



Şekil 2. Kaya tuzu ile deniz tuzunun buğday (a) ve arpaların (b) katalaz enzim aktivite üzerine etkisi. (Kontrol, K1=50 NM, K2=100 NM, K3=250 NM, D1=50 NM, D2=100 NM, D3=250 NM). (*p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001 anlamlılık).



Şekil 3. Kaya tuzu ile deniz tuzunun buğday (a) ve arpaların (b) peroksidaz enzim aktivite üzerine etkisi. (Kontrol, K1=50 NM, K2=100 NM, K3=250 NM, D1=50 NM, D2=100 NM, D3=250 NM). (*p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001 anlamlılık).



Şekil 4. Kaya tuzu ile deniz tuzunun buğday (a) ve arpaların (b) süperoksit dismutaz enzim aktivite üzerine etkisi. (Kontrol, K1=50 NM, K2=100 NM, K3=250 NM, D1=50 NM, D2=100 NM, D3=250 NM). (*p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001 anlamlılık).

Hassas ve toleranslı arpa çeşitlerinin tuz stresine farklı tepki verdiğini belirlemişlerdir. Bu çalışmada çeşitli fonksiyonlara sahip bir dizi tuza duyarlı protein tanımlamışlardır (Mostek *et al.* 2015). Yaptıkları çalışmada, bahar ve kışlık buğday genotiplerini fizyolojik olarak karşılaştırmışlardır. Kışlık ve baharlık buğdaylar arasında farklılıklar olduğunu tespit etmişlerdir (Saddiq *et al.* 2021). Tuz ve ozmotik stresler buğday fidelerinin büyümesini ve fizyolojik özelliklerini olumsuz etkilediğini tespit etmişlerdir. Fide yapraklarının soluk yeşil renk almasına ve bitkinin bodur fide şeklinde kalmasına ve ayrıca kloroplastlarda ultra strüktürel hasarlara neden olduğunu belirlemişlerdir (Zhu *et al.* 2021). Bu çalışmada elde edilen verilerin, daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen veriler ile örtüştüğü tespit edilmiştir.

4. Sonuç

Bitkiler yaşamları süresince kuraklık, tuzluluk, soğuk, sıcak v.b. gibi büyüme ve gelişmelerini olumsuz olarak etkileyebilecek streslere maruz kalır. Abiyotik stresler arasında tuzluluk stresi özellikle dünyanın kurak ve yarı kurak bölgelerinde bitkiler üzerinde olumsuz etkisi olan önemli bir faktördür. Bitkilerde çimlenmeyi, fide büyümesini ve üremeyi azaltmakla birlikte hayati fizyolojik ve metabolik durumu bozarak verim ve kalitede keskin düşüşe yol açabilmektedir. Bu çalışmada farklı özelliğe sahip tuz uygulamalarına maruz kalan bitkilerde önemli değişimler görülmüştür. Kaya tuzu ile deniz tuzunun bitkilerde etkisinin farklı olduğu tespit edilmiştir. Tuzluluk stresine karşı toprağı ve tarımsal uygulamaları koruyacak yöntemler geliştirilmeli, fizyolojik stratejiler (ozmotik ayarlama, tohum hazırlama, fotosentez verimliliğini artırma ve su ilişkisi), moleküler araçlar geliştirilerek tarımda üretim verimi ve kalitesi artırılmalıdır.

5. Kaynaklar

Ahmadi, M., Sourı, M.K., 2019. Nutrient uptake, proline content and antioxidant enzymes activity of pepper (*Capsicum annuum* L.) under higher electrical conductivity of nutrient solution created by nitrate and chloride salts of potassium and calcium. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, **18**, 113–122.

Agarval, S. and Pandey V., 2004. Antioxidant Enzyme Responses to NaCl Stress in *Cassia Angustifolia*. *Biologia Plantarum*, **48(4)**, 555-560.

Ashraf, M., Mukhtar, N., Rehman, S., Rha, E.S., 2004. Salt-induced changes in photosynthetic activity and growth in a potential medicinal plant Bishops weed (*Ammi majus* L.). *Photosynthetica*, **42(4)**, 543-550.

Aşçi, Ö.Ö., Üney, H., 2016. Farklı tuz yoğunluklarının macar fiğinde (*Vicia pannonica* Crantz) çimlenme ve bitki gelişimine etkisi. *Akademik Ziraat Dergisi*, **5(1)**, 29-34.

Benlioğlu, B., Özkan, U., 2015. Bazı Arpa Çeşitlerinin (*Hordeum vulgare* L.) Çimlenme Dönemlerinde Farklı Dozlardaki Tuz Stresine Tepkilerinin Belirlenmesi. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, **24(2)**, 109-114.

Bor, M., Özdemir, F., Türkan, I., 2003. The effect of salt stress on lipid peroxidation and antioxidants in leaves of sugar beet *Beta vulgaris* L. and wild beet *Beta maritima* L. *Plant Science*, **164**, 77-84.

Bose, J., Shabala, L., Pottosin, I., Zeng, F., Velarde-Buendía, A.N.A., Massart, A., Poschenrieder, C., Hariadi, Y., Shabala, S., 2014. Kinetics of xylem loading, membrane potential maintenance, and sensitivity of K⁺-permeable channels to reactive oxygen species: physiological traits that differentiate salinity tolerance between pea and barley. *Plant Cell Environment*, **37**, 589–600.

Chakraborty, K., Bose, J., Shabala, L., Shabala, S., 2016. Difference in root K⁺ retention ability and reduced sensitivity of K⁺-permeable channels to reactive oxygen species confer differential salt tolerance in three Brassica species. *Journal of Experimental Botany*, **67**, 4611–4625.

Çulha, Ş., Çakırlar, H., 2011. Tuzluluğun Bitkiler Üzerine Etkileri ve Tuz Tolerans Mekanizmaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **11**, 11-34.

Das, K., Roychoudhury, A., 2014. Reactive oxygen species (ROS) and response of antioxidants as ROS-scavengers during environmental stress in plants. *Frontiers in Environmental Science*, **2**, 53.

Dehnavi, A.R. Zahedi, M., Ludwiczak, A., Perez, S.C. Piernik A., 2020. Effect of Salinity on Seed Germination and

- Seedling Development of Sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) Genotypes. *Agronomy*, **10**, 859.
- Farhangi-Abriz, S., Rashidabad N.N., 2017. Effect of lignite on alleviation of salt toxicity in soybean (*Glycine max* L.) Plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, **120**, 186–193.
- Farhangi-Abriz, S., Torabian, S., 2017. Antioxidant enzyme and osmotic adjustment changes in bean seedlings as affected by biochar under salt stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **137**, 64–70.
- EL Sabagh A, Islam MS, Skalicky M, Ali Raza M, Singh K, Anwar Hossain M, Hossain A, Mahboob W, Iqbal MA, Ratnasekera D, Singhal RK, Ahmed S, Kumari A, Wasaya A, Sytar O, Brestic M, ÇİĞ F, Erman M, Habib Ur Rahman M, Ullah N and Arshad A., 2021. Salinity Stress in Wheat (*Triticum aestivum* L.) in the Changing Climate: Adaptation and Management Strategies. *Frontiers in Agronomy*, **3**, 661932.
- Elveren, M., Varol, M., Osma, E., 2018. Klima Atık Sularının Buğday ve Arpa Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, **11(3)**, 467-478.
- Griffith, M., Ala P., Yang D.S.C., Hon W.C., Moffatt B.A., 1992. Antifreeze Protein Produced Endogenously in Winter Rye Leaves. *Plant Physiology*, **100**, 593– 596.
- Gogna, M., Choudhary, A., Mishra, G., Kapoor, R., Bhatla, S.C., 2020. Changes in lipid composition in response to salt stress and its possible interaction with intracellular Na⁺-K⁺ ratio in sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Environmental and Experimental Botany*, **178**, 104147
- Hossain, M.S., Elayed, A.I., Moore, M., Dietz, K.J., 2017. Redox and reactive oxygen species network in acclimation for salinity tolerance in sugar beet. *Journal of Experimental Botany*, **68**, 1283–1298.
- Ignat, T., Shavit Y., Rachmilevitch, S., Karnieli, A., 2022. Spectral monitoring of salinity stress in tomato plants. *Biosystems Engineering*, **217**, 26-40.
- Kalhor, N. A., Rajpar, I., Kalhor, S. A., Ali, A., Raza, S., Ahmed, M., et al. 2016. Effect of salts stress on the growth and yield of wheat (*Triticum aestivum* L.). *American Journal of Plant Sciences*, **7**, 2257. doi: 10.4236/ajps.2016.715199
- Kaya, A., İnan M., 2017. Effect of Salicylic Acid on Some Morphological, Physiological and Biochemical Parameters of Basil Plant (*Ocimum basilicum* L.) Which was Subjected to Salt (NaCl) Stress. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, **21(3)**, 332-342.
- Kaya, A., İnan M., 2018. Kuraklık ve Tuz Streslerine Maruz Kalan Tütün (*Nicotiana tabacum* L.) Bitkisinde Bazı Fizyolojik ve Biyokimyasal Parametreler Üzerine Melatoninin Etkileri. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, **21(4)**, 559-564.
- Kibar, B., Şahin, B., Kiemde, O., 2020. Fasulyede (*Phaseolus vulgaris* L.) Farklı Tuz ve Putresin Uygulamalarının Çimlenme ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **10(4)**, 2315-2327.
- Lang, D., Yu X., Jia X., Li, Z., Zhanga, X. 2020. Methyl jasmonate improves metabolism and growth of NaCl-stressed *Glycyrrhiza uralensis* seedlings. *Scientia Horticulturae*, 266 109287.
- Mantri, N., Patade, V., Penna, S., Ford, R., Pang, E., 2012. Abiotic stress responses in plants: Present and future. In Abiotic stress responses in plants (pp. 1e19). New York: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0634-1_1.
- Mostek, A., Börner, A., Badowieca, A., Weidner, S., 2015. Alterations in root proteome of salt-sensitive and tolerant barley lines under salt stress conditions. *Journal of Plant Physiology*, **174**, 166–176.
- Munns, R., 2003. Comparative physiology of salt and water stress. *Plant Cell & Environmental*, **25**, 239–50.
- Nassar, R., Kamel, H. A., Ghoniem, A. E., Alarcón, J. J., Sekara, A., Ulrichs, C., et al. 2020. Physiological and anatomical mechanisms in wheat to cope with salt stress induced by seawater. *Plants*, **9**, 237. doi: 10.3390/plants9020237.
- Osma, E., Elveren, M., Türkoğlu, E., Yavuzer, H., Çığır, Y., 2017. Tıbbi İlaçlar ve Kişisel Bakım Ürünlerinin (PPCPs) *Triticum aestivum* L. Üzerinde Antioksidan Enzim Aktivitelerine Etkileri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **21(2)**, 535-541.
- Oukarroum, A., Bussotti, F., Goltsev, V., Kalaji, H.M., 2015. Correlation between reactive oxygen species production and photochemistry of photosystems I and II in *Lemna gibba* L. plants under salt stress. *Environmental and Experimental Botany*, **109**, 80–88.

- Rai, A., Cherif, A., Cruz, C., Nabti E., 2018. Extracts from Marine Macroalgae and Opuntia cus-indica Cladodes Enhance Halotolerance and Enzymatic Potential of Diazotrophic Rhizobacteria and Their Impact on Wheat Germination Under Salt Stress. *Pedosphere*, **28(2)**, 241–254.
- Saddiq, M.S., Iqbal, S., Hafeez, M.B., Ibrahim, A.M.H., Raza, A., Fatima, E.M., Baloch, H., Jahanzaib, Woodrow, P., Ciarmiello, L.F., 2021. Effect of Salinity Stress on Physiological Changes in Winter and Spring Wheat. *Agronomy*, **11**, 1193.
- Saruhan, A., 2021. Yemeklik Tuz Tiplerinin Mineral Profili Açısından Karşılaştırılması. *Başkent Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*. 47s.
- Seckin, B., Turkan, I., Sekmen, A.H., Ozfidan, C., 2010. The role of antioxidant defense systems at differential salt tolerance of *Hordeum marinum* Huds. (sea barleygrass) and *Hordeum vulgare* L. (cultivated barley). *Environmental and Experimental Botany*, **69**, 76–85.
- Şenay, A., Kaya, M.D., Atak, M., Çiftçi, C.Y., 2005. Farklı Tuz Konsantrasyonlarının Bazı Ekmeklik Buğday Çeşitlerinin Çimlenme Ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*.
- Tarchoune, I., Sgherri, C., Izzo, R., Lachaal, M., Ouerghi, Z., Navari-Izzo, F., 2010. Antioxidative responses of *Ocimum basilicum* to sodium chloride or sodium sulphate salinization. *Plant Physiology and Biochemistry*, **48**, 772-777.
- Turan, M. A., Elkarim, A. H. A., Taban, N., and Taban, S. (2009). Effect of salt stress on growth, stomatal resistance, proline and chlorophyll concentrations on maize plant. *African Journal of Agricultural Research*, **4**, 893–897. doi: 10.5897/AJAR.9000223.
- Uyanık, M., Kara, Ş.M., Korkmaz, K., 2014. Determination of Responses of Some Winter Canola (*Brassica napus* L.) Cultivars to Salt Stress at Germination Period. *Journal of Agricultural Sciences*, **20**, 368-375.
- Zamani S, Nezami M T, Habibi D, Khorshidi M.B., 2010. Effect of quantitative and qualitative performance of four canola cultivars (*Brassica napus* L.) to salinity conditions. *Advances in Environmental Biology*, **4(3)**, 422-427.
- Zhu, D., Luo, F., Zou, R., Liu, J., Yan, Y., 2021. Integrated physiological and chloroplast proteome analysis of wheat seedling leaves under salt and osmotic stresses. *Journal of Proteomics*, **234**, 104097.

İnternet kaynakları

- 1- https://www.tarimziraat.com/cesit_katalogu/hububat_tohumu/arpa_tohumu/kral_97_arpa_tohumu/kral_97 (10.07.2022).
- 2- https://www.tarimagel.com/urun/esperia-bugday-tohumu/9_ (10.07.2022).

Araştırma Makalesi / Research Article

Contributions to Edible Plants for Human Consumption in Mardin ProvinceCebraİL EKSiK¹, Hasan AKAN^{2*}¹Kızıltepe Directorate of National Education, Süleyman Demirel Secondary School, Mardin, Türkiye²Harran University, Art & Science Faculty, Biology Department, Şanlıurfa, Türkiye

e-mail: fennn47@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3759-1337>

Corresponding Author e-mail*: hakan@harran.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3033-4349>

Geliş Tarihi: 27.01. 2023

Kabul Tarihi: 15.06.2023

Abstract**Keywords**Edible herbs;
Ethnobotany;
Food Plants;
Mardin

This research was carried out to determine the ethnobotanical studies of edible wild plants in some parts of Mardin province, a historical city of Upper Mesopotamia, in the Southeastern Anatolia Region of Turkey, between the years 2018-2020. The wild plants consumed as food by the local people living in the villages of Mardin province and their usage patterns were determined. Face-to-face interviews were conducted with 80 people and ethnobotanical information forms were prepared. The local and scientific names of the identified plants were included and their usage purposes were determined. As a result of the study, it was determined that 131 plant species were used as edible in folk tradition.

Mardin İlinde İnsan Tüketimi Amaçlı Yenilebilir Bitkilere Katkıları**Öz****Anahtar kelimeler**Yenilebilir otlar;
Etnobotanik;
Gıda Bitkileri;
Mardin

Bu araştırma, 2018-2020 yılları arasında Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Yukarı Mezopotamya'nın tarihi bir kenti olan Mardin ilinin bazı kesimlerinde, yenilebilir yabancı bitkilerin etnobotanik araştırmalarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Mardin ili köylerinde yaşayan yöre halkının gıda olarak tükettikleri yabancı bitkiler ve kullanım şekilleri belirlenmiştir. 80 kişi ile yüz yüze görüşme yapılmış ve etnobotanik bilgi formları düzenlenmiştir. Tespit edilen bitkilerin yerel ve bilimsel isimlerine yer verilerek kullanım amaçları belirlenmiştir. Çalışma sonucunda 131 bitki türünün halk geleneğinde yenilebilir özellikle kullanıldığı tespit edilmiştir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Turkey has a rich plant diversity due to the different geographical, geological features and different types of climates. In Turkey, 167 families, 1320 genera and a total of 11 707 taxa is reported. 3649 of these taxa are endemic for Turkey. (Güner *et al.* 2012).

Anatolian lands have hosted many civilizations and have a rich traditional knowledge heritage. Many local plants in Anatolia have been used for food for centuries. In this respect, the traditional uses of plants in Anatolia are of unique value. It is important that this information can be passed on to future

generations. In particular, the increasing demand of the consumer for natural and organic foods in recent years has increased the interest in these plants (Urhan *et al.* 2016).

From antiquity until today, human beings utilize plants, which are important food sources, as food, and continued their lives by passing this knowledge traditionally from generation to generation (Tuzlacı 2011; Ertuğ 2004).

Edible wild plants are rich in essential oils, antioxidant and vitamins than cultivated plants (Alarcón *et al.* 2006). They also contain significant amounts of minerals and enhancing taste and color in diets (Aktan and Bilgir 1978; Turan *et al.* 2003). These plants, which are used as food, are eaten raw

or cooked as well as dried, consumed in the form of pickles (Faydaoğlu and Sürücüoğlu 2011).

The wild plant species used as food worldwide are over 10,000 (Baytop 2007; Yücel *et al.* 2010). Around 3,000 species are grown as food (Baytop 2007).

Edible plants are collected by the local people, especially in spring, and brought to the daily local markets. Some of these plants can be consumed freshly by cooking raw or cooked, while others can be consumed by freezing, drying, pickling or canned. The main ethnobotanical studies conducted in the Southeastern Anatolia region, especially in the Mardin province, which is near to research area, are as follows: (Arasan and Kaya 2015; Öztürk *et al.* 2017; Akgül *et al.* 2018; Yeşil *et al.* 2019; Yeşil and İnal 2019; Kılıç *et al.* 2020; Satıl *et al.* 2021; Eksik and Akan 2021; Demir and Ayaz 2022; Balos *et al.* 2022). Since Mardin has a very rich cultural location, it was found worth doing research because of the high usage of traditional plants. Especially in order to reveal the similarities and differences of plant uses in different cultures such as Turkish, Kurdish, Arabic and Syriac, the area selection was made accordingly. Our aim is to investigate the ways people use wild edible plants in Mardin and contribute to country's ethnobotany.

2. Materials and Methods

2.1. Methodology

2.1.1. Study area: Mardin is one of the oldest cities of Upper Mesopotamia, established between Tigris and Euphrates. Mardin has embraced different ethnic diversities and multiple religions throughout history, and is still known as one of the important cities of a civilization of tolerance (Demir 2010).

The research area is located in C8 square according to Davis's grid (Grid) system (Davis 1965-1985).

Mardin is located between 36 ° 55'-38 ° 51' north latitudes and 39 ° 56'-42 ° 54' east longitudes. Its height from the sea is about 1.083 meters.

Mardin has the common characteristics of the Mediterranean climate and continental climate.

General vegetation in the region is steppe. Due to the sheltered microclimate in the region, olive, oak and maquis species are observed. It is rich in Poaceae and Fabaceae plants in the region. Among the herbaceous forms, *Lens*, *Lathyrus*, *Astragalus*,

Medicago, *Onobrychis*, *Lotus*, *Trifolium* and *Trigonella* species are very common. Also, as an example of woody plants, *Quercus infectoria*, *Q. brantii*, *Pistacia khinjuk* can be given (Odabaşı and Boydak 1984; Seydoşoğlu *et al.* 2018).

Mountainous areas are suitable for dry garden agriculture and plains are more suitable for irrigated agriculture. Almond, peanut, fig, walnut, cherry, grape and apricot are grown as cultivated plants. Cherry is famous and festivals are organized on behalf of it every year. Wheat, barley, lentils, okra, green pepper, tomato, carrot, cucumber, watermelon, melon, garlic and onion are mostly grown as agricultural products. Viticulture is highly developed (Demir 2010; Aydın 2019).

As a pilot study, the research area covers a total of 20 vilages in Mardin. Among the researched vilages Akbağ, Atlıca, Bilge, Cevizpınar, Eskikale, Hamzabey, Özlüce, Sultan, Yayla, Yaylacık and Yüce are belong to Artuklu, Havuzbaşı, Kaynakkaya, Kocasirt, Öztaş, Pınarcık and Sivritepe are belong to Ömerli, Alıçlı, Sancar and Uzunköy are belong to Yeşilli town (Figure 1). While the study area is preferred, mountain vilages with intensive plant-human relationship are preferred.

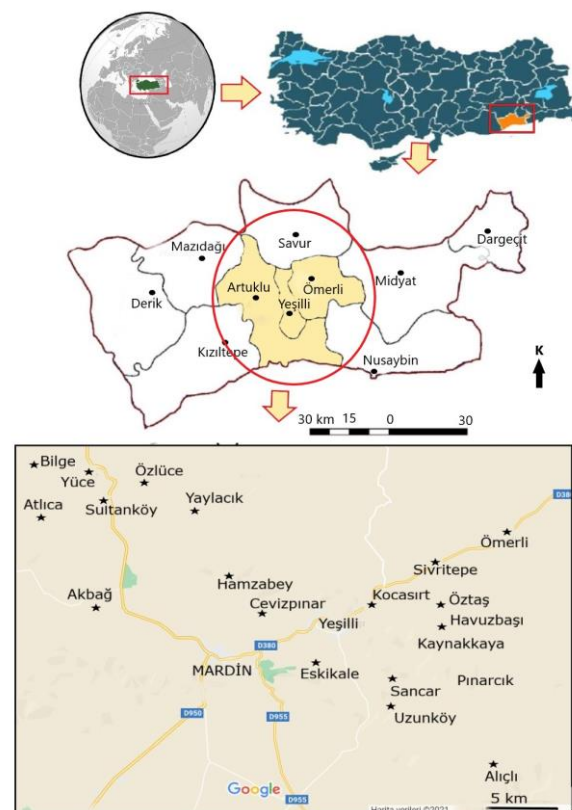


Figure 1. Research area map

2.1.2. The Plant materials: The study material consists of plant samples collected from the region. The targeted regions were visited at certain intervals. The samples were numbered, pressed, then dried according to the herbarium methods. Plant samples identification of these plants (Davis 1965-1985; Davis *et al.* 1988; Güner *et al.* 2000, 2014, 2018) has been used. Plant samples collected and diagnosed are stored in Harran University Herbarium (HARRAN). The scientific names of plant samples were checked by using the web site of <http://www.theplantlist.org/> (1). The plants list is given in alphabetical order of family category.

2.1.3. Interviews with informants: Information from the local people, who have traditional knowledge and experience, was obtained with face to face interviews. A total of 80 people were interviewed, 18 of them are women and 62 of them are men. Since there are different ethnic groups in the region such as Kurdish, Turkish, Arabian and Syriacs, the information of the people in different cultures was consulted. Interviews with informant persons aged 18-92 ages were provided. In addition, different education levels and different age groups were preferred. Interviews were conducted with 80 informant people in 20 different villages (Figure 2). The informant people were asked about the local name of the plant, its intended use, the part used and its usage.



Figure 2. Interviews with informant people in a) Akbağ and b) Havuzbaşı villages

2.1.4. Data analysis: To quantify the relative importance of species, the use value (UV) index, by Phillips and Gentry (1993) has been used. The formula of VU index has been calculated for each

taxon by using: $UV = U/N$, UV = the use value of a species,

U = the number of citations per species and N = the number of informants.

3. Results

The traditional usage purposes and usage patterns of edible plants intended for human consumption in Mardin are given in Table 1.

Families containing the most taxa; Rosaceae (14), Asteraceae (13), Fabaceae (10), Lamiaceae (8) and Amaryllidaceae (7). The remaining plant families (79) are represented by 6 or less species (Figure 3).

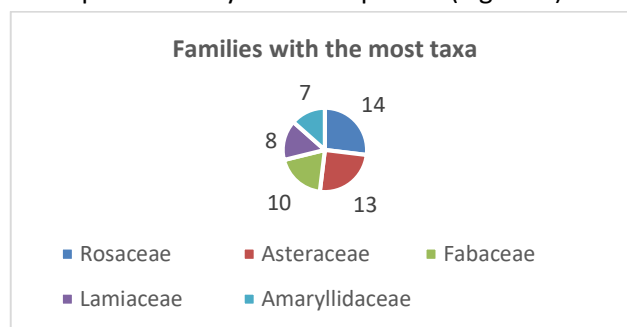


Figure 3. Plant families containing the most taxa

In this study, interviews were conducted with 80 informant persons in order to determine the local names of natural and cultivated plants and their intended use and usage patterns in a total of 20 villages in the province of Mardin, Turkey.

3.1. Demographic characteristics of informants: In our study, 14.40% of the informant people interviewed are women and 85.60% are men. The reason why we prefer men among informant persons in our study is that men have more intense relationships with natural life, they are more experienced in plant use and they are mostly mature. In this study, face to face interviews were held with 80 informants, 18 of them are women and 62 of them are men. The informants people whose knowledge is benefited are generally of advanced age and their educational status is relatively lower than the younger generation. Informant persons in the research area are classified as 18-45, 46-64 and over 65. Informant person are mostly older people due to their more intense relationships with natural life and their experiences. The age distribution of informant persons is shown in Figure 4. In this study, interviews were made with 80 informant people in 20 different villages of Mardin. The average age of

informant persons in our research area is 59%. The rate of over 60 years old among the informant people interviewed is 53.2%.

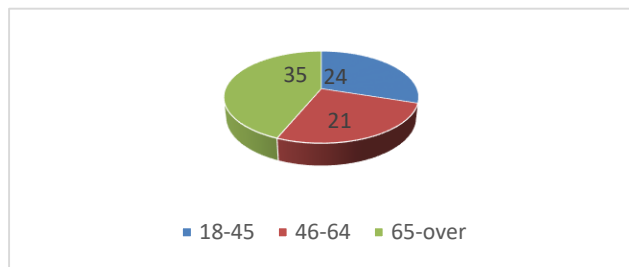


Figure 4. Distribution of informant persons by age

The distribution of educational status of informant persons is shown in Figure 5.

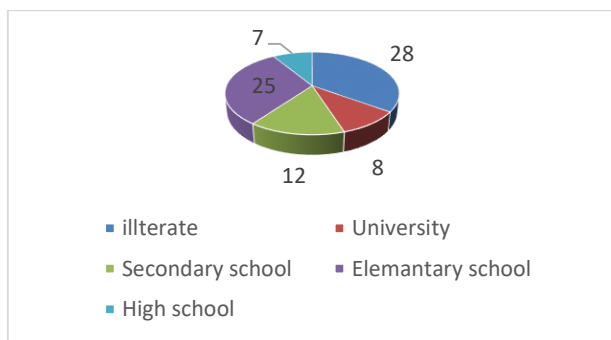


Figure 5. Educational status of informants

The education status of informant people illiterate (28), elementary school (25), secondary school (12), high school (7) and University (8). The elderly people of informant persons is relatively low. For this reason, it can be seen that the number of those who do not attend school and those who are primary school graduates is significantly high.

In most of the villages, it has been expressed with sorrow that people who can know the plants closely and know their ethnobotanical characteristics better unfortunately died 5-10 years ago. Therefore, the knowledge of such people should be urgently recorded while still alive.

It has been observed that two-word phrases based on analogy are generally used when naming plants, considering their shape, color, and the place where they grow. For example, yellow flower, red flower, black grass, dill mint, rock thyme, etc. In addition, it has been observed that there are plenty of animal names in the phrases used in plant names. For

example, bird's feet, beef pods, snake bulbs, dog bulbs, goat pods, etc. It is worth investigating whether these simulations were created by the plant's personal name or by the fact that its original name was not used and was about to disappear. In this context, the fact that the plants that are used a lot are usually a single word special nouns are not a phraseology based on analogy raises this suspicion.

The categorizing of wild edible plants:

The use of natural herbs as food in the folk tradition is a common culture in Mardin and mountainous villages. Especially middle-aged and older people care about organic and natural nutrition and prefer dishes made from these plants as a taste. Especially local women go out to search for food plants by taking such tools in their hands, like knives etc. in all seasons.

Of the herbs used for food purposes, 5 are used as spices and 6 as flavorings.

The plants can be categorized to different groups on the basis of their use in study area. Vegetables, spices, fruits, seed, beverage, nectar and resin, gums,

These uses included those plants that are consumed as cooked vegetables, used in cheese making, used as rennet, spices and gums, and consumed as raw (salads, etc.) or beverages (tea, coffee).

Kenger (*Gundelia tournefortii*), mallow (*Malva neglecta*), and mustard (*Sinapis arvensis*) are among the most common herbs used as food in the region.

Vegetables

Plants used as vegetables and greenery, *Allium cepa*, *Allium noeanum*, *Allium orientale*, *Allium scorodoprasum* subsp. *scorodoprasum*, *Allium schubertii*, *Allium stamineum*, *Scandix stellata*, *Scandix pecten-veneris*, *Petroselinum crispum*, *Geropogon hybridus*, *Taraxacum aleppicum*, *Eruca vesicaria*, *Sinapis arvensis*, *Geranium robertianum*, *Mentha x piperita*, *Mentha longifolia*, *Mentha longifolia*.

Spices

Plants used as spices; *Rhus coriaria* L., *Coriandrum sativum* L., *Trigonella foenum-graecum* L., *Satureja hortensis* L., *Thymbra spicata* L. subsp. *spicata*.

Aroma and flavoring herbs

Plants used as flavoring; *Euphorbia altissima*, var. *glabrescens*, *Euphorbia craspedia*, *Euphorbia*

macroclada., *Hypericum triquetrifolium*, *Ocimum basilicum*, *Laurus nobilis*, *Orchis simia*.

As a wrapping material

The plant species used in making wraps are *Alcea setosa*, *Alcea striata*, *Arum dioscorides*, *Arum rupicola*, *Plantago major*, *Plantago lanceolata*, *Morus alba*, *Vitis vinifera* and *Morus nigra*.

Fruits as food

Plants that eat fruit as food; *Armeniaca vulgaris*, *Amygdalus communis*, *Amygdalus orientalis*, *Pistacia khinjuk*, *Rhus coriaria*, *Coriandrum sativum*, *Celtis tournefortii*, *Cerasus avium*, *Cerasus mahaleb* var. *mahaleb*, *Cerasus microcarpa*, *Capparis sicula* subsp. *sicula*, *Cydonia oblonga*, *Ficus carica*, *Juglans regia*, *Morus alba*, *Morus nigra*, *Hordeum vulgare*, *Lathyrus annuus*, *Lathyrus aphaca*, *Lathyrus cicera*, *Lathyrus pseudocicera*, *Prosopis farcta*, *Rosa canina*, *Prunus spinosa*, *Olea bonaensea*, *Rubus Triticum aestivum*, *Trigonella foenum-graecum*, *Pisum sativum* subsp. *elatius*. *pumilio*, *Quercus brantii*, *Quercus infectoria* and *Vitis vinifera*

Gum

Pistacia khinjuk Stocks, *Chondrilla juncea* L., *Gundelia tournefortii* L. var. *armata* Freyn & Sint., *Taraxacum aleppicum* Dahlst., *Scorzonera pseudolanata* Grossh.

Yeasts

Arum rupicola Boiss. var. *rupicola*, *Arum dioscoridis* Sm. var. *dioscoridis*

Beverages

Rhus coriaria L., *Pistacia khinjuk* Stocks, *Mentha x piperita* L., *Punica granatum* L., *Tilia rubra* DC. subsp. *caucasica*, *Morus nigra* L., *Orchis simia* Lam., *Armeniaca vulgaris* Lam., *Prunus spinosa* L., *Vitis vinifera* L.

Consuming as soup

Amaranthus retroflexus L., *Arum dioscoridis* Sm. var. *dioscoridis*, *Biarum carduchorum* (Schott) Engl., *Hordeum vulgare* L.

Snack

Amygdalus arabica, *Amygdalus communis* L., *Amygdalus orientalis* Mill., *Armeniaca vulgaris* Lam., *Cerasus avium* (L.) Moench, *Cerasus mahaleb* (L.) Mill. var. *mahaleb*, *Cerasus microcarpa* (C.A.Mey.) Boiss. subsp. *microcarpa*, *Cerasus microcarpa* (C.A.Mey.) Boiss. subsp. *tortuosa* (Boiss. & Hauskn.)

Browicz, *Crataegus monogyna* Jacq. var. *monogyna*, *Cydonia oblonga* Mill., *Vitis vinifera* L.

Jam

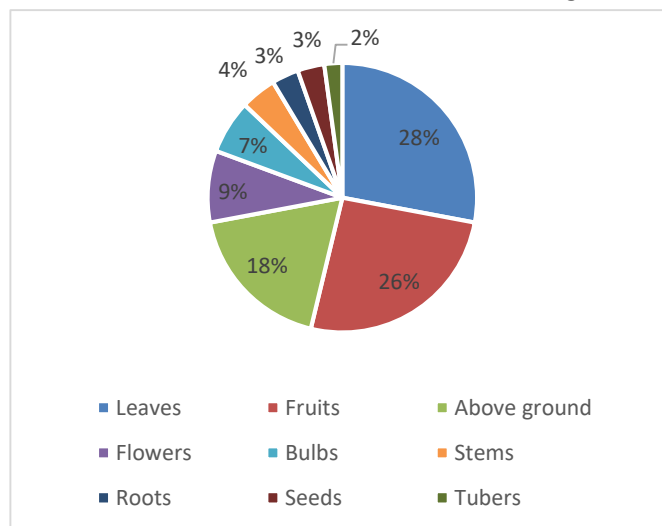
Prunus spinosa L., *Rosa canina* L., *Rosa foetida* Herrm., *Rosa orientalis* A.Dupont ex DC.

Other uses (nectar, resin, latex):

The parts used the most were leaves (26%), fruits (24%), above ground (17%), flowers (8%), bulbs (6%), stems (4%), roots (3%), seeds (3%) and tubers (2%). Leaves are generally prepared for use by boiling, and are eaten as a salad, cooked as a meal, or used for pastry (Figure 6). Fruit and leaf parts of the plants used for food are mostly consumed. Some of these herbs are used in local dishes. It is a common culture to boil food crops and fry them in oil with onions. Usually fresh leaves or base leaves are fried with onion.

Data analysis:

Vitis vinifera L. (0,86), *Juglans regia* L. (0,84), *Olea europaea* L. subsp. *europaea* (0,82), *Allium cepa* L. (0,81), *Mentha x piperita* L. (0,71), *Morus alba* L. (0,71), *Quercus brantii* Lindl. (0,70), *Petroselinum crispum* (Mill.) Fuss (0,68), *Echinops orientalis* Trautv. (0,68) and *Pistacia khinjuk* Stocks (0,68) are reported to be of the highest use value. It is recommended that some of our important cultural values such as seed and fruit heritage be



protected and registered.

Figure 6. Distribution of the parts of edible plants used

4. Discussion and Conclusion

Comparison of the research area with studies carried out in nearby regions in terms of family and taxa numbers is given in Table 1.

Table 1. Comparison of the research area with studies carried out in nearby regions

Study area	Family	Number of taxa used as food
Yeşilli (Yeşil <i>et al.</i> 2019)	31	74
Hasankeyf (Yeşil and İnal 2019)	32	86
Mardin wild edible (Demir and Ayaz 2022)	34	92
Midyat (Akgül <i>et al.</i> 2018)	14	24
Mardin geophyte (Balos <i>et al.</i> 2022)	15	45

Looking at the data in Table 1, it is seen that the number of taxa is high only in studies on food use. Among the reasons for this; Influences such as concentration on the area, the area of the region, the informants, and living in the countryside are also determining factors. In the ethnobotanical studies carried out in the region; It has been determined that there are differences in plant use as well as in plant names. When the studies carried out in the region are compared, it is seen that this study gains more importance with 131 taxa.

The use of natural plants as food in folk tradition

It is a common culture in Mardin and mountain villages. Especially middle-aged and older people care about organic and natural nutrition and prefer dishes made from these plants as a taste. Especially local women knives etc. They go out in search of food plants by taking such tools as their hands. Mostly fruit and leaf parts of plants used for food are consumed. Some of these plants are used in local dishes. It is common culture to boil food plants and fry them in oil with onions. Generally, fresh leaves or base leaves are fried with onions. It has been determined that the use of natural plants for food purposes is decreasing day by day.

Opening fields and gardens in an unconscious way that will threaten wild plants should be prevented.

This study is important in terms of identifying some wild food plants popular in some mountainous villages in the Mardin region and transferring them to future generations.

Acknowledgement

We would like to thank to local people for sharing their information with us.

5.References

- Akgul, A., Akgul, A., Senol, S. G., Yildirim, H., Secmen, O. and Dogan, Y., 2018. An ethnobotanical study in Midyat (Turkey), a city on the silk road where cultures meet. *Journal of ethnobiology and ethnomedicine*, **14**(1), 12.
- Alarcón, R., L. T. Ortiz, and P. Garcia. 2006. Nutrient and fatty acid composition of wild edible bladder campion populations [*Silene Vulgaris* (Moench.) Garcke]. *International Journal of Food Science and Technology*, **41**, 1239-1242
- Arasan, S. and Kaya, I., 2015. Some important plants belonging to Asteraceae family used in folkloric medicine in Savur (Mardin/Turkey) area and their application areas. *Journal of Food and Nutrition Research*, **3**(5), 337- 340.
- Aktan, N. and B. Bilgir., 1978. Ege Bölgesinde insan beslenmesinde kullanılan bazı yabancı otlar (Tilkicen, Sirken, Labada, Sınır Otu) üzerinde araştırmalar. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **15**, 167-182.
- Aydın A., 2019. Mardin ilinde tarım sektörünün potansiyeli ve geleceği: sorun ve fırsatlar. *International Social Sciences Studies Journal*, **5**(29), 290-296.
- Balos, M.M., Akan, H., and Geçit, M., 2022. Mardin (Türkiye) Geofitleri Üzerine Etnobotanik Bir Araştırma. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, **25**(6), 1287-1304.
- Baytop, T., 2007. Türkçe Bitki Adları Sözlüğü, 3.baskı, 512 sayfa, Türk Dil Kurumu Yayınları No. 578, Ankara.
- Davis P.H., 1965-1985. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburgh: Edinburgh Univ. Press. 1-9
- Davis, P.H., Mill, R.R. and Tan, K. (Edlr.) 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands 10. Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Demir, M. M., 2010. Mardin Şehri. İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Coğrafya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 114s.
- Demir İ, Ayaz N (2022). Wild edible plants contributing to the traditional foods of Mardin (Turkey) Province. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, **21**(3), 569-582.

- Eksik, C., and Akan, H., 2021. Mardin'in Kırsal Köylerindeki Yerli Halkın Kullandıkları Bazı Bitkilerin Etnobotanik Açından Değerlendirilmesi. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, **8**(3), 97-130.
- Ertuğ, F. (2004). Wild edible plants of the Bodrum area (Muğla, Turkey). *Turkish Journal of Botany*, **28**(1-2), 161-174.
- Faydaoğlu, E., & Sürücüoğlu, M. S. (2011). Geçmişten günümüze tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanılması ve ekonomik önemi. *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, **11**(1), 52-67.
- Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T. and Başer, K.H.C, 2000. Flora of Turkey and The East Aegean Islands (supp.2), Edinburgh: Edinburgh University Press, vol.11.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, M.T., (edlr.), 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını. İstanbul.
- Güner, A. and Ekim, T., 2014. Resimli Türkiye Florası (Illustrated Flora of Turkey), Cilt 1. İstanbul, Turkey: Ali Nihat Gökyiğit Vakfı. Flora Araştırmaları Derneği and Türkiye İS Bankası Kültür Yayını, 315.
- Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, İ. and Çimen, A.Ö. (eds.) 2018. Resimli Türkiye Florası cilt 2. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları. İstanbul. 1053s.
- Kılıç, M., Yıldız, K. ve Kılıç, F. M. (2020). Traditional uses of medicinal plants in Artuklu, Turkey. *Human Ecology*, **48**(5), 619-632
- Odabaşı, T., and Boydak, M. (1984). Güney Doğu Anadolu Projesi'nde (GAP) ormancılığın yeri ve katkıları. *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University*, **34**(3), 33-48.
- Ozturk, M., Altay, V., Gucl, S., and Altundag, E., 2017. Plant diversity of the drylands in Southeastern Anatolia Turkey: role in human health and food security. In *Plant biodiversity: monitoring, assessment and conservation* (pp. 83-124). Wallingford UK: CABI.
- Phillips OL, Gentry AH, 1993. The useful plants of Tambopata, Peru: I. Statistical hypothesis tests with a new quantitative technique. *Economic Botany*, **47**, 15-32.
- Satıl, F., Akan, H., Karaaslan, M., Balos, M. M., and Başyiğit, B., 2021. Ethnobotanical and chemical studies on gezo molasses from quercus brantii Lindl. Acorns in Turkey. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, **90**, 1-14.
- Seydoşoglu, S., Kökten, K. And Sevilmiş, U., 2018. Basic vegetation characteristics of village pastures connected to Mardin province and its provinces. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, **5**(4), 406-413.
- Urhan, Y., Ege, M. A., Öztürk, B., & Cebe, G. E. (2016). Turkish food plants database. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, **40**(2), 43-57.
- Yeşil, Y., Çelik, M. Ve Yılmaz, B., 2019. Wild edible plants in Yeşilli (Mardin-Turkey), a multicultural area. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, **15**(1): 52.
- Yeşil, Y. And İnal, İ., 2019. Traditional knowledge of wild edible plants in Hasankeyf (Batman Province, Turkey). *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, **88**(3), 3633.
- Yücel, E. & diğerleri 2010, The Wild Plants Consumed as a Food in Mihaliççık District (Eskişehir/Turkey) and Consumption Forms of These Plants. *Biological Diversity and Conservation*, **3**, 158-175.
- Turan, M., Kordali, S., Zengin, H., Dursun, A., and Sezen, Y., 2003. Macro and micro mineral content of some wild edible leaves consumed in Eastern Anatolia. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B-Plant Soil Science*, **53**(3), 129-137.
- Tuzlacı, E. 2011. Türkiye'nin Yabani Besin Bitkileri ve Ot Yemekleri, Alfa Yayınları, 1. Basım, İstanbul.).

Internet references

1-<http://www.theplantlist.org/>, (03.04.2023)

Table 1. The wild plants in research area

Family name	Scientific name	Vernacular name	Edible parts	Utilization method	Life form	Use categories	UV
Amaranthaceae	<i>Amaranthus retroflexus</i> L. (CE1002)	Koksor (K)	Above Ground	Boiled then fried with egg, cooked as soup with yogurt and bulgur	Herb	Vegetable	0,05
Amaryllidaceae	<i>Allium cepa</i> L., (CE1005)	Soğan (T), Pivaz (K)	Leaves	its dried leaves are cooked together with <i>Malva sylvestris</i> leaves	Herb	Vegetable	0,81
Amaryllidaceae	<i>Allium noeanum</i> Reut. ex Regel, (CE1004)	Ekinsoğanı (T), Sirdim (K), Sirik (L), Sirim (K)	Bulbs, Leaves	Bulbs eaten fresh, leaves used as salad	Herb	Vegetable	0,07
Amaryllidaceae	<i>Allium orientale</i> Boiss., (CE1006)	Doğu soğanı (T), Sirdim (K), Sirik (K), Sirim (K)	Leaves	Leaves used as salad	Herb	Vegetable	0,1
Amaryllidaceae	<i>Allium sativum</i> L. (CE1008)	Sarımsak (T), Sir (K), sirim (K)	Bulbs, Leaves	Eaten raw with yogurt and purslane herb	Herb	Vegetable	0,62
Amaryllidaceae	<i>Allium schubertii</i> Zucc. (CE1223)	Öküzsoğanı (T), Sirdim (K), Sirik (K), Sirim (K)	Bulbs, Leaves	Bulbs eaten fresh, leaves used as salad	Herb	Vegetable	0,03
Amaryllidaceae	<i>Allium scorodoprasum</i> L. subsp. <i>scorodoprasum</i> (CE1007)	Delipırasa (T), Sirdim (K), Sirik (K), Sirim (K), sirikemara (K)	Bulbs, Leaves	Bulbs eaten fresh, leaves used as salad	Herb	Vegetable	0,03
Amaryllidaceae	<i>Allium stamineum</i> Boiss. (CE1224)	Yaban sarmısağı (T), Sirdim (K), Sirik (K), Sirim (K)	Bulbs, Leaves	Bulbs eaten fresh, leaves used as salad	Herb	Vegetable	0,03
Anacardiaceae	<i>Rhus coriaria</i> L. (CE1010)	Sumak (T), Sımak (K)	Fruit	Fruits used as spice, included in salads	Shrub	Fruits	0,65

Anacardiaceae	<i>Pistacia khinjuk</i> Stocks (CE1009)	Bittim (K), kızvan (K), menengiç (T), dara benge (K)	Fruit, Resin	Fruits used as snack and for Traditional coffee, resin for gum making	Shrub	Fruits, Latex	0,29
Apiaceae	<i>Coriandrum sativum</i> L. (CE1015)	Kışniş (T), Gızbara (A), Gijnij (K)	Fruit	Fruits used as a spice	Herb	Spices	0,61
Apiaceae	<i>Eryngium campestre</i> L. var. <i>virens</i> (Link) Weins (CE1012)	Yerkestanesi (T), Zengilzave (K), Kivar (A), nankekosi (K)	Stem, Petiole	Eaten raw	Herb	Vegetable	0,06
Apiaceae	<i>Eryngium creticum</i> Lam. (CE1014)	Göz Dikeni (T), Nankekosi (K), Zengilzave (K)	Stem	Eaten raw	Herb	Vegetable	0,05
Apiaceae	<i>Petroselinum crispum</i> (Mill.) Fuss(CE1019)	Maydanoz (T), Bağdunis (K)	Above Ground	Used as greens alongside meals, added to salads,	Herb	Vegetable	0,68
Apiaceae	<i>Scandix pecten-veneris</i> L. (CE1020)	Zühretarağı (T), Terefreffo (A)	Above Ground	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,15
Apiaceae	<i>Scandix stellata</i> Banks & Sol. (CE1013)	Dağkişkişi (T), Derziya Pire (K)	Above Ground	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,06
Araceae	<i>Arum dioscoridis</i> Sm. var. <i>dioscoridis</i> (CE1023)	Tırşikpancarı (T), Kardi (K), Kardiyaereba (K)	Leaves	Boiled with salt and sumac fruit, boiled leaves used for a soup,	Herb	Vegetable	0,02
Araceae	<i>Arum rupicola</i> Boiss. var. <i>rupicola</i> (CE1024)	Dağsorsalı (T), Kardi (K), Kardiyaereba (K)	Leaves	Boiled with salt and sumac fruit, boiled leaves used for a soup,	Herb	Vegetable	0,14
Araceae	<i>Biarum carduchorum</i> (Schott) Engl. (CE1021)	Kardi (K), Zilkearaba (K), gardi (K)	Leaves	Soup is made from the base leaves of the plant	Herb	Vegetable	0,05

Asparagaceae	<i>Ornithogalum narbonense</i> L. (CE1027)	Akbaldır (T), Sersipik (K), Ağbedir (K)	Bulbs, Leaves	Bulbs eaten fresh with the bulgur, leaves used in pastry making	Herb	Vegetable	0,16
Asparagaceae	<i>Ornithogalum orthophyllum</i> Ten. subsp. <i>kochii</i> (Parl.) Maire & Weiller (CE1028)	Bayıryıldızı (T), Sersipik (K), Ağbedir (K)	Bulbs, Leaves	Bulbs eaten fresh with the bulgur, leaves used in pastry making	Herb	Vegetable	0,02
Asteraceae	<i>Centaurea iberica</i> Trev. ex Spreng.(CE1053)	Deligözdikeni (T), Sitrizerk (K)	Basal Leaves	Basal leaves eaten raw, fried in oil with onions.	Herb	Vegetable	0,27
Asteraceae	<i>Centaurea regia</i> Boiss. (CE1043)	Şahkavgalaz (T), Küllilka nebi (K), Karç (K)	Roots	The roots eaten raw	Herb	Vegetable	0,04
Asteraceae	<i>Carduus pycnocephalus</i> subsp. <i>breviphyllarius</i> (CE1301)	Kilindor (K), Şekerok (K)	Head	Capitulum is cleared of its thorns and the remaining interior is eaten as food	Herb	Vegetable	0,1
Asteraceae	<i>Geropogon hybridus</i> (L.) Sch.Bip. (CE1035) (CE1054)	Melezyemlik (T), Hespıng (K), Gezrik (K)	Leaves	Leaves eaten as greens with meals	Herb	Vegetable	0,06
Asteraceae	<i>Gundelia tournefortii</i> L. var. <i>armata</i> Freyn & Sint. (CE1042)	Kerenk (K), Kenger (T)	Roots, Young Stems, Petioles	Eaten raw as a snack, boiled and then fried, eggs added, gum making	Herb	Vegetable	0,68
Asteraceae	<i>Notobasis syriaca</i> (L.) Cass. (CE1038)	Yavankenger (T), Kelbeş (K)	Stems	While the plant is fresh, it is eaten raw after the stem is peeled off.	Herb	Vegetable	0,3
Asteraceae	<i>Onopordum carduchorum</i> Bornm. & Beauverd (CE1047)	Kavdikeni (T), Kerbeş (K) Kerbeşakera (K)	Stems	While the plant is fresh, it is eaten raw after the stem is peeled off.	Herb	Vegetable	0,11
Asteraceae	<i>Scorzonera pseudolanata</i> Grossh. (CE1055)	Keçimemesi (T), Kafır (K), Kahfır (K), Kahfırnok (K), Ğelililok (K), Ğilok (K)	Tubers, Leaves	Tuber and the leaves of the plant are eaten raw. gum making	Herb	Vegetable	0,23

Asteraceae	<i>Silybum marianum</i> (L.) Gaertn. (CE1048)	Devedikeni (T), Kivar (K), Kifar (K)	Stems	While the plant is fresh, it is eaten raw after the stem is peeled off.	Herb	Vegetable	0,57
Asteraceae	<i>Taraxacum aleppicum</i> Dahlst. (CE1056)	Halep hindibası (T), Tali (A), Tehli (A) Tehliyakeva (K), Tehlişirk (K)	Basal Leaves	Basal leaves eaten as greenery, fried with onions, gum making	Herb	Vegetable	0,47
Asteraceae	<i>Tragopogon porrifolius</i> L. subsp. <i>longirostris</i> (Sch.Bip.) Greuter (CE1052)	Helevan, Gezrik, Parikamihe (K) Pırçıka pire (K), Sıpıng (K)	Leaves	Leaves are added to the dishes to give taste and aroma to the dishes, and it is also added to the pastries made at home.	Herb	Vegetable	0,17
Asteraceae	<i>Chondrilla juncea</i> L.	Beniştok (K)	Roots	For gum making	Herb	Latex	0,05
Asteraceae	<i>Echinops orientalis</i> Trautv. (CE1041)	Dağ şekerı (T), Şekerok (K)	Basal Leaves	Basal Leaves are consumed by roasting with onions	Herb	Vegetable	0,07
Berberidaceae	<i>Bongardia chrysogonum</i> (L.) Spach (CE1039)	Çatlakotu (T), Tırşok (K)	Above Ground	Above-ground parts are consumed as greens alongside The meals, and also put into salads.	Herb	Vegetable	0,03
Boraginaceae	<i>Anchusa azurea</i> Mill. var. <i>azurea</i> (CE1061)	Siğirdili (T), Guriz (K), Hımhım (A)	Basal Leaves	Basal leaves are fried with onion, boiled and cooked	Herb	Vegetable	0,36
Boraginaceae	<i>Anchusa strigosa</i> Banks & Sol. (CE1062)	Gelezan (K), Guriz (K), Hımhım (A)	Basal Leaves	Basal leaves are fried with onion, boiled and cooked	Herb	Vegetable	0,24
Boraginaceae	<i>Asperugo procumbens</i> L. (CE1059)	Nevazilotu (T), Tarafuğaruf (A)	Above Ground	Above ground parts are eaten raw	Herb	Vegetable	0,07
Boraginaceae	<i>Echium italicum</i> L. (CE1060)	Kurtkuyruğu (T), Guriz (K)	Leaves	Above ground parts are eaten raw	Herb	Vegetable	0,08
Boraginaceae	<i>Onosma alborosea</i> Fisch. & C.A.Mey. subsp. <i>alborosea</i> var. <i>alborosea</i> (CE1057)	Kayaemceği (T) Mijmijok (K)	Flowers, Nectar	Its nectar sucked	Herb	Vegetable	0,27

Brassicaceae	<i>Crambe alutacea</i> Hand.-Mazz. (CE1063)	Kâhtaakyumağı (T), Ğır (K)	Roots	The root of the plant is eaten raw	Herb	Vegetable	0,02
Brassicaceae	<i>Eruca vesicaria</i> (L.) Cav. (CE1065)	Roka (T)	Leaves	Its leaves are used as greens ingredients or added to salads, usually lemon is squeezed on fresh leaves	Herb	Vegetable	0,59
Brassicaceae	<i>Nasturtium officinale</i> R.Br. (CE1066)	Su teresi (T), Tuzik (K)	Leaves	The above-ground parts are fried together with onions, boiled and cooked. It can be eaten raw or used in salads	Herb	Vegetable	0,22
Brassicaceae	<i>Lepidium draba</i> L. (CE1064)	Diğnik (K), Kineber (A), Dijnik (K)	Leaves	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,29
Brassicaceae	<i>Sinapis arvensis</i> L. (CE1067)	Hardal (T), Ğerdel (K)	Leaves	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,41
Brassicaceae	<i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik. (CE1068)	Piçuk (K), Nıklaçuke (K)	Above Ground	Salad made while fresh or with onions and eggs roasted and consumed	Herb	Vegetable	0,07
Cannabaceae	<i>Celtis tournefortii</i> Lam. (CE1069)	Dardağan (T), Tuu (K), Teav (K), Dara teavê (K), Ğingirez (K)	Fruit	Eaten raw as a snack	Tree	Fruits	0,19
Capparaceae	<i>Capparis sicula</i> Veill. subsp. sicula (CE1070)	Deli karpuzu (T) Kapari (T), Kulilkakember (K), Berikêkemberê (K), İşfella (A)	Fruit, Buds	Raw as salad, pickled	Herb	Fruits	0,35
Caryophyllaceae	<i>Silene brevicaulis</i> Boiss. (CE1075)	Goşberk (K), Dımsok (K)	Flowers	Its nectar sucked	Herb	Nectar	0,07

Caryophyllaceae	<i>Silene conoidea</i> L. (CE1074)	Şıvananotu (T), Dımsok (K)	Flowers	Its nectar sucked	Herb	Nectar	0,02
Convolvulaceae	<i>Convolvulus arvensis</i> L. (CE1077)	Tarla sarmaşığı (T), Tırşok (K), Lıblak (A), Lolavk (A)	Basal Leaves	Leaves are consumed raw with meals, sometimes added to salads	Herb	Vegetable	0,05
Convolvulaceae	<i>Ipomoea purpurea</i> (L.) Roth	Kahkahaçiçeğı (T), Dargerin (K)	Leaves	As a wrapping material for "sarma"	Herb	Vegetable	0,07
Cucurbitaceae	<i>Bryonia multiflora</i> Boiss. & Heldr. (CE1084)	Ülüngür (T), Ğerzikurevi (K)	Above Ground	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,16
Eleagnaceae	<i>Elaeagnus angustifolia</i> L. (CE1300)	Sinç (A)	Fruits, Flowers	Raw as a snack	Tree	Fruits	0,02
Euphorbiaceae	<i>Euphorbia altissima</i> Boiss. var. <i>glabrescens</i> Boiss. ex M.S.Khan (CE1088)	Neblul (A), Ğuşil (K), Şirik (K)	Above Ground	The above-ground parts of the plant are used to flavor molasses	Herb	Latex	0,07
Euphorbiaceae	<i>Euphorbia craspedia</i> Boiss. (CE1087)	Kabargaç (T), Ğuşil (K), Şirik (K)	Above Ground	The above-ground parts of the plant are used to flavor molasses	Herb	Latex	0,15
Euphorbiaceae	<i>Euphorbia macroclada</i> Boiss. (CE1089)	Kalın sütleğen (T), Ğuşil (K), Şirik (K)	Above Ground	The above-ground parts of the plant are used to flavor molasses	Herb	Latex	0,12
Fabaceae	<i>Astragalus aleppicus</i> Boiss. (CE1106)	Halep geveni (T) Ğünpisik (K), Ğısavatulharun (A)	Fruit	The fruit of the plant is eaten raw.	Herb	Fruits	0,11
Fabaceae	<i>Glycyrrhiza glabra</i> L. (CE1109)	Meyan (T), Ava süse (K)	Roots	The root is cut into small pieces, after thoroughly cleaning, it is left in water overnight, then the pulp is filtered and licorice sherbet is obtained.	Herb	Beverage	0,17

Fabaceae	<i>Lathyrus annuus</i> L. (CE1102)	Dağdırılcası (T), Baklebızına (K), Bakıl (K), Şokıl (K)	Fruit	The unripe fruit of the plant is eaten raw	Herb	Fruits	0,21
Fabaceae	<i>Lathyrus aphaca</i> L. (CE1103)	Sarıburçak (T), Baklebızına (K), Bakıl (K), Şokıl (K)	Fruit	The unripe fruit of the plant is eaten raw	Herb	Fruits	0,08
Fabaceae	<i>Lathyrus cicera</i> L. (CE1099)	Bakıl eyşo (A), Bakıl (K), Şokıl (K)	Fruit	The unripe fruit of the plant is eaten raw	Herb	Fruits	0,05
Fabaceae	<i>Lathyrus pseudocicera</i> Pamp. (CE1104)	Hatun baklası (T), Bakılğatun (A), Bakıl Eyşo (A), Şokıl (K), Bakıl (K)	Fruit	The unripe fruit of the plant is eaten raw	Herb	Fruits	0,18
Fabaceae	<i>Pisum sativum</i> L. subsp. <i>elatius</i> (M.Bieb.) Aschers. & Graebn. var. <i>pumilio</i> Meikle (CE1110)	Bezelye (T), Bakıl (K)	Fruit	The unripe fruit of the plant is eaten raw	Herb	Fruits	0,05
Fabaceae	<i>Prosopis farcta</i> (Banks & Sol.) J.F.Macbr. (CE1100)	Çediotu (T), Heshesuk (K), Berik (A), Ğurnuf (K), Ğernup (K)	Fruit	Unripe green fruit is peeled, peeled fruit is salted and eaten raw	Herb	Fruits	0,2
Fabaceae	<i>Trigonella foenum-graecum</i> L. (CE1108)	Çemenotu (T), Nefel (K), Hilbe (A)	Above Ground, Seeds	Used as greens alongside meals, As spice	Herb	Vegetable, Fruits	0,31
Fabaceae	<i>Vicia narbonensis</i> L. var. <i>narbonensis</i> (CE1101)	Kocafiğ (T), Baklega (K), Bakıl (K), Şokıl (K), Kızın (K)	Fruit	The unripe fruit of the plant is eaten raw	Herb	Fruits	0,27
Fagaceae	<i>Quercus brantii</i> Lindl. (CE1114)	Kara meşe (T), Berru (K), Çılo (K), Bellot (A)	Seeds	The fruit of the plant is eaten raw or roasted on the stove	Tree	Seeds	0,7

Fagaceae	<i>Quercus infectoria</i> G.Olivier (CE1115)	Mazı meşesi (T), Mazi (K)	Seeds	The fruit of the plant is eaten raw or roasted on the stove	Tree	Seeds	0,35
Geraniaceae	<i>Erodium cicutarium</i> (L.) L Hér. subsp. <i>cicutarium</i> (CE1117)	İğnelik (T), Derzidank (K), Derziya pire (K)	Above Ground	Fruit is eaten raw. It is generally consumed by frying in oil with onions with other herbs.	Herb	Vegetable	0,09
Geraniaceae	<i>Geranium robertianum</i> L. (CE1118)	Dağıtırnı (T), Ğelilok (K)	Leaves	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,03
Geraniaceae	<i>Geranium rotundifolium</i> L. (CE1119)	Helilok (K), Ğelilok (K)	Leaves	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,06
Geraniaceae	<i>Geranium tuberosum</i> L.(CE1116)	Çakmuz (T), Penerok (K)	Tubers	Above ground parts are eaten by frying with eggs	Herb	Vegetable	0,13
Hypericaceae	<i>Hypericum triquetrifolium</i> Turra (CE1120)	Pırpirotu (T), Batov (K), Batof (K), Botav (K), Bahtof (K)	Above Ground	Gives aroma to molasses and dried figs	Herb	Vegetable	0,03
Iridaceae	<i>Crocus cancellatus</i> Herb. subsp. <i>damascenus</i> (Herb.) B.Mathew (CE1123)	Pivok (K), Pelnekş (K), Hılhılıye (A)	Corm	Corms are commonly eaten raw	Herb	Vegetable	0,31
Iridaceae	<i>Crocus leichtlinii</i> (Dewar) Bowles (CE1124)	Mardin çiğdemi (T), Pivok (K), Pelnekş (K), Hılhılıye (A)	Corm	Corms are commonly eaten raw	Herb	Vegetable	0,12
Iridaceae	<i>Iris persica</i> L. (CE1125)	Buzala (T), Bılbızek (K), Berbızek (K), Bılbızekamiha (K), Pızğıleyk (A)	Flowers	Fresh flowers are eaten raw.	Herb	Vegetable	0,41
Iridaceae	<i>Iris reticulata</i> M. Bieb. var. <i>bakeriana</i> (Foster) B.Mathew & Wendelbo (CE1122)	Keçi navruzı (T), Bılbızekabızına (K)	Flowers	Fresh flowers are eaten raw.	Herb	Vegetable	0,09

Ixioliriaceae	<i>Ixiolirion tataricum</i> (Pall.) Schult. & Schult.f. var. <i>tataricum</i> (CE1127)	Köpekotu (T), Ğıyarok (K)	Flowers	Its nectar sucked	Herb	Nectar	0,28
Juglandaceae	<i>Juglans regia</i> L. (CE1128)	Ceviz (T), Güz (K), Gevzê (S)	Leaves	The dried leaf of the plant is brewed as a tea and the juice is drunk as a fortifier.	Tree	Fruits	0,84
Lamiaceae	<i>Lamium amplexicaule</i> L. var. <i>amplexicaule</i> (CE1141)	Baltutan (T), Gihaye pire (K)	Flowers	Its nectar sucked, herbal tea made from above ground parts	Herb	Vegetable	0,07
Lamiaceae	<i>Mentha longifolia</i> (L.) L. subsp. <i>typhoides</i> (Briq.) Harley (CE1136)	Derenanesi (T) Punk (K), Nihne (A)	Above Ground	Used as greens alongside meals, As spice	Herb	Vegetable	0,32
Lamiaceae	<i>Mentha pulegium</i> L. (CE1131)	Yarpuz (T), Punk (K), Nihne (A)	Above Ground	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,17
Lamiaceae	<i>Mentha x piperita</i> L. (CE1137)	Nane (T), Nihne (A)	Above Ground	Used as greens alongside meals, As spice	Herb	Vegetable	0,71
Lamiaceae	<i>Nepeta cataria</i> L. (CE1133)	Kedinanesi (T), Nane (T), Punk (K)	Above Ground	Used as greens alongside meals, As spice	Herb	Vegetable	0,07
Lamiaceae	<i>Ocimum basilicum</i> L. (CE1130)	Fesleğen (T), Reyhan (K), Rihan (K)	Leaves	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,03
Lamiaceae	<i>Satureja hortensis</i> L. (CE1139)	Çibriska (T), Zehteratehta (K), Cehter (A)	Above Ground	As spice	Herb	Spices	0,42
Lamiaceae	<i>Thymbra spicata</i> L. subsp. <i>spicata</i> (CE1138)	Zahter (T), Zehter (K), Cehter (A)	Above Ground	As spice	Herb	Spices	0,57
Lauraceae	<i>Laurus nobilis</i> L. (CE1146)	Defne (T), Rend (K)	Leaves	Leaf is especially used in heavy- smelling dishes due to its beautiful aroma and pleasant smell.	Shrub	Vegetable	0,07

Lythraceae	<i>Punica granatum</i> L. (CE1150)	Nar (T), Hınar (K)	Fruit	The seeds of the pomegranate are dried in the sun, salted, the dried mints are kept in warm water, the seeds are used instead of lemons to give a sour taste, and the juice is drunk for its refreshing feature	Shrub	Fruits	0,46
Malvaceae	<i>Alcea setosa</i> (Boiss.) Alef. (CE1151)	Hitmiye çiçeği (T), Hiro (K) Hitmiye (A)	Leaves	Its leaves are used in wrapping-stuffed dishes.	Herb	Vegetable	0,35
Malvaceae	<i>Alcea striata</i> (DC.) Alef. subsp. <i>striata</i> (CE1152)	Yivlihatmi (T), Hiro (K), Hitmiye (A)	Leaves	Its leaves are used in wrapping-stuffed dishes.	Herb	Vegetable	0,6
Malvaceae	<i>Malva neglecta</i> Wallr. (CE1154)	Çobançöreği (T), Tolik (K), Gibbas (A)	Above Ground	Its leaves are boiled and consumed. Usually eaten fried with eggs and onions	Herb	Vegetable	0,63
Malvaceae	<i>Malva sylvestris</i> L. (CE1302)	Çobançöreği (T) Tolik (K), Gibbas (A)	Above Ground	Its leaves are boiled and consumed. Usually eaten fried with eggs and onions	Herb	Vegetable	0,63
Malvaceae	<i>Tilia rubra</i> DC. subsp. <i>Caucasica</i> (Rupr.) V.Engl.	Ihılamur (T), Iğlamur (K)	Flowers	The flowers are used for herbal teas	Tree	Vegetable	0,03
Moraceae	<i>Ficus carica</i> L. subsp. <i>carica</i> (CE1159)	İncir (T), Hejir (K), Tin (A)	Leaves	The milk secreted from the leaves of the plant is used in fermentation	Tree	leaves	0,57
Moraceae	<i>Ficus carica</i> L. subsp. <i>rupestris</i> (Hauskn.) Browicz (CE1160)	İtinciri (T), Şitohi (A)	Fruit	Raw as a snack, dried eaten	Tree	Fruits	0,13
Moraceae	<i>Morus alba</i> L. (CE1157)	Akdut (T), Dara tu (K), Tuyehlebi (K)	Fruit, Leaves	Its fruit is consumed raw or dry, mulberry molasses is made from its fruit, and wrapping is made from its leaves. raw as a snack	Tree	Fruits	0,71

Moraceae	<i>Morus nigra</i> L. (CE1158)	Karadut (T), Tuşemi (K), Tuyeşami (K)	Fruit, Leaves	Raw as a snack, dried eaten, Its fruit is consumed raw or dry, mulberry molasses is made from its fruit, and wrapping is made from its leaves	Tree	Fruits	0,26
Nitrariaceae	<i>Peganum harmala</i> L. (CE1161)	Üzerlik otu (T), Hermel (A)	Seeds	The seeds of the plant are mixed in yogurt as they give off aroma	Herb	seeds	0,02
Oleaceae	<i>Olea europaea</i> L. subsp. <i>europaea</i> (CE1162)	Zeytin T), Zeytun (A)	Fruit, Oil	Eaten conserved, Its fruit is consumed in the form of olive groves as food, cooking olive oil is obtained.	Tree	Fruits	0,82
Orchidaceae	<i>Orchis simia</i> Lam. (CE1164)	Saleppüskülü (T), Sahlep (A)	Tubers	The dried tuber is ground and powdered, the powder is boiled in water and drunk like tea	Herb	Vegetable	0,03
Oxalidaceae	<i>Oxalis articulata</i> Savigny (CE1166)	Pembe ekşiyonca (T), Tırşok (K)	The Whole Plant	As it is consumed with meals as greens, added to salads due to its sour taste	Herb	Vegetable	0,07
Papaveraceae	<i>Glaucium grandiflorum</i> Boiss. & A. Huet subsp. <i>grandiflorum</i> (CE1169)	Develâlesi (T), Bukuzave (K), Gangılok (K), Kulilkaereba (K)	Basal Leaves	The base leaves of the plant are fried with onions and eaten. Herbal tea is made by drying the flower.	Herb	Vegetable	0,16
Papaveraceae	<i>Hypocoum procumbens</i> L. subsp. <i>procumbens</i> Å.E.Dahl (CE1172)	Yavruağzı (T), Sürık (K)	Above Ground	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,05
Papaveraceae	<i>Papaver glaucum</i> Boiss. & Hausskn. ex Boiss. (CE1171)	Şekşekik (K), Buk u zave (K), Kulilkaereba (K), Zengılzave (K), Gangılok (K)	Basal Leaves	The base leaves of the plant are fried with onions and eaten. Herbal tea is made by drying the flower.	Herb	Vegetable	0,06
Papaveraceae	<i>Papaver rhoeas</i> L. (CE1170)	Gelincik (T), Bukuzave (K), Kulilkaereba (K), Zengılzave (K), Gangılok (K)	Above Ground	The base leaves of the plant are fried with onions and eaten. Herbal tea is made by drying the flower.	Herb	Vegetable	0,23

Plantaginaceae	<i>Plantago lanceolata</i> L. (CE1174)	Sinirotu (T), Sabuna leglege (K), Pelhavas (A)	Leaves	Its leaves are added to salads as greens	Herb	Vegetable	0,06
Plantaginaceae	<i>Plantago major</i> L. subsp. <i>major</i> (CE1175)	Sinirotu (T), Sabuna leglege (K), Pelhavas (A)	Leaves	Its leaves are added to salads as greens, leaves are used for wrapping	Herb	Vegetable	0,15
Poaceae	<i>Hordeum bulbosum</i> L. (CE1184)	Boncukarpa (T), Sivanok (K)	Bulbs	Bulbs of the plant is consumed raw	Herb	Vegetable	0,05
Poaceae	<i>Hordeum vulgare</i> L. (CE1181)	Arpa (T), Ceh (K)	Fruit	İn making soup	Herb	Vegetable	0,36
Poaceae	<i>Triticum aestivum</i> L.(CE1179)	Ekmeklik Buğday (T), Genim (K)	Fruit	İn making bulgur	Herb	Vegetable	0,59
Polygonaceae	<i>Rumex patientia</i> L. (CE1185)	Efelek, Tırşok (K), Tırşokaga (K)	Leaves	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,18
Portulacaceae	<i>Portulaca oleracea</i> L. (CE1186)	Semiz Otu (T), Pırpar (K)	Above Ground	Used as greens alongside meals	Herb	Vegetable	0,38
Rosaceae	<i>Amygdalus arabica</i> Oliv. (CE1303)	Arapbademi (T), Biiv (K)	Fruit	Its fruit is eaten raw for food. Almond sugar is made from fruit, raw as a snack	Shrub	Fruits	0,61
Rosaceae	<i>Amygdalus communis</i> L. (CE1205)	Badem (T), Biiv (K)	Fruit	Its fruit is eaten raw for food. Almond sugar is made from fruit, raw as a snack	Shrub	Fruits	0,31
Rosaceae	<i>Amygdalus orientalis</i> Mill. (CE1206)	Payam (T), Biiv (K)	Fruit, Seeds	Raw as a snack, dried eaten	Shrub	Fruits	0,33
Rosaceae	<i>Armeniaca vulgaris</i> Lam. (CE1208)	Kayısı (T), Mışmış (K)	Fruit	Raw as a snack	Tree	Fruits	0,22
Rosaceae	<i>Cerasus avium</i> (L.) Moench (CE1207)	Kiraz (T), Karesi (K)	Fruit	Raw as a snack, dried eaten	Shrub	Fruits	0,42

Rosaceae	<i>Cerasus mahaleb</i> (L.) Mill. var. <i>mahaleb</i> (CE1202)	Mahleb (A), Kenner (K), ĞilĞilok (K)	Fruit	Raw as a snack	Shrub	Fruits	0,17
Rosaceae	<i>Cerasus microcarpa</i> (C.A.Mey.) Boiss. subsp. <i>microcarpa</i> (CE1199)	Yaban kirazı (T), Dara Belaluk (K), Hılalk (A), Hejajk (K)	Fruit	Raw as a snack	Shrub	Fruits	0,13
Rosaceae	<i>Cerasus microcarpa</i> (C.A.Mey.) Boiss. subsp. <i>tortuosa</i> (Boiss. & Hausskn.) Browicz (CE1222)	Sarıdağ kirazı (T), Dara Belaluk (K), Hılalk (A), Hejajk (K)	Fruit	Raw as a snack	Tree	Fruits	0,32
Rosaceae	<i>Crataegus monogyna</i> Jacq. var. <i>monogyna</i> (CE1201)	Yemişen (T), Guij (K), Izyeran (A)	Fruit	Raw as a snack	Tree	Fruits	0,11
Rosaceae	<i>Cydonia oblonga</i> Mill. (CE1204)	Ayva (T), Bihok (K)	Fruit	Raw as a snack, dried eaten	Shrub	Fruits	0,11
Rosaceae	<i>Prunus spinosa</i> L. (CE1197)	Yunuseriği (T), Hulutırşk (K), Pulutırşk (K)	Fruit	Herbal tea from fruit, syrup and jam from flowers	Shrub	Fruits	0,23
Rosaceae	<i>Rosa canina</i> L. (CE1194)	Ğül (T), Gulakuçka (K), Ğülşilav (K), Şilan (K), Verde (A)	Flowers	Herbal tea from fruit, syrup and jam from flowers	Shrub	Fruits	0,1
Rosaceae	<i>Rosa foetida</i> Herrm. (CE1195)	Acemsarı (T), Ğül (T), Ğülşilav (K), Şilan (K)	Flowers	syrup and jam from flowers	Shrub	Vegetable	0,15
Rosaceae	<i>Rosa orientalis</i> A.Dupont ex DC. (CE1196)	Askergülü (T), Ğülşilav (K), Şilan (K)	Flowers	syrup and jam from flowers	Shrub	Fruits	0,43
Rosaceae	<i>Rubus sanctus</i> Schreb.(CE1203)	Böğürtlen (T), Dirireşk (K), İlleyk (A)	Fruits	The fruits of the plant are consumed while they are fresh.	Shrub	Fruits	0,03

Urticaceae	<i>Urtica dioica</i> L. subsp. <i>dioica</i> (CE1219)	Liddeyga (A), Gezgezk (K), Gezgezok (K)	Above Ground	Fried with onion and then eggs added	Herb	Vegetable	0,06
Vitaceae	<i>Vitis vinifera</i> L. (CE1200)	Üzüm Ağacı (T), Asma (T), Tri (K), Meyo (A)	Leaves	It is wrapped from the leaves of the plant and consumed.	Shrub	leaves	0,86

A: Arabic name, K: Kurdish name, S: Syriac name, T: Turkish name

Araştırma Makalesi / Research Article

Measurement of Double Differential Cross Sections for Electron Impact Ionization of Sulfur Hexafluoride MoleculeMurat YAVUZ^{1*}, Hüseyin Ali YALIM¹¹Afyon Kocatepe University, Department of Physics, Afyonkarahisar, Türkiye.Sorumlu yazar e-posta*: muratyavuz@live.com.
hayalim@aku.edu.tr.ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7262-6681>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9452-7844>

Geliş Tarihi: 13.05.2023

Kabul Tarihi: 18.06.2023

Abstract**Keywords**Electron spectrometry;
Electron-Molecule
Collision; Double
Differential Cross
Sections; Sulfur
Hexafluoride.

Sulfur hexafluoride (SF₆) is a widely used insulator in the industry, but it also has a high global warming potential. Studying electron impact ionization of SF₆, particularly measuring the energy and angular distributions of the collision products, can provide valuable information about the underlying physics of the collision process and the nature of SF₆ molecule. In this study, double differential cross sections (DDCSs) for electron impact ionization of SF₆ have measured using a crossed beam experimental setup. The incident electron beam, with an energy range of 50-350 eV, was directed towards a target gas composed of SF₆, and scattered electrons were detected as a function of the energy and scattering angle. The findings of this study offer significant insights into the molecular structure of SF₆ and will contribute to enhancing the understanding of charged particle interactions involving SF₆.

Sülfür Hekzaflörür Molekülünün Elektron Etkisi ile İyonlaşma İkili Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçümü**Öz****Anahtar kelimeler**Elektron Spektrometri;
Elektron-Molekül
Çarpışmaları; İkili
Diferansiyel Tesir
Kesiti; Sülfür
Hekzaflörür.

Sülfür heksaflörür (SF₆), küresel ısınma potansiyeli olmasına rağmen yalıtkanlık özellikleri nedeniyle endüstride sık kullanılan bir gazdır. SF₆'nın elektron etkisi ile iyonlaşma çalışmaları, özellikle çarpışma sonucu açığa çıkan parçacıkların enerji ve açısal dağılımlarının ölçülmesi, iyonlaşma sürecinin temel fiziksel özellikleri ve SF₆ molekülünün yapısı hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. Bu çalışmada, SF₆'nın elektron etkisi ile iyonlaşma olayı için ikili diferansiyel tesir kesiti (DDCS) ölçümleri yapılmıştır. SF₆ molekülü 50-350 eV enerjili elektronlar ile çarpıştırılarak ortaya çıkan elektronlar enerji ve saçılma açısının fonksiyonu olarak dedekte edilmiştir. Bu çalışmanın bulguları, SF₆'ın moleküler yapısı hakkında önemli bilgiler sunmakta olup, molekülün yüklü parçacıklar ile olan etkileşimlerinin anlaşılmasına katkı sağlayacaktır.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Sulfur hexafluoride (SF₆) is widely utilized in various industrial applications and electrical equipment due to its exceptional insulating properties. It is commonly employed in gas-insulated switchgear, circuit breakers, transformers, and other high-voltage electrical components. SF₆ is also utilized in the production of semiconductors, flat panel displays and electronic devices. Despite its usefulness, SF₆ is a potent greenhouse gas with a

global warming potential approximately 23500 times higher than carbon dioxide. Moreover, SF₆ has a long atmospheric lifetime of 3200 years, contributing to environmental concerns and the depletion of the ozone layer (Rabie and Franck 2018, Wang *et al.* 2019). In this sense, there is emerging need to explore replacements and investigate the properties of alternative insulation gases.

The exceptional electrical insulation capabilities of SF₆ arise from its molecular structure and the

robustness of chemical bonds between its atoms. It consists of a central sulfur atom surrounded by six fluorine atoms, with fluorine atoms exhibiting high electronegativity. Consequently, the sulfur-fluorine bonds possess strong electron-attracting properties, rendering them resilient even under high-voltage conditions. Furthermore, SF₆ remains stable without undergoing significant chemical reactions at typical temperatures and pressures. These factors collectively contribute to SF₆'s capacity to endure high voltages without breakdown (Wang *et al.* 2021).

Crossed-beam experiments offer a powerful and direct approach to measure the differential cross sections for electron impact ionization. By colliding an incident electron beam with atoms/molecules and detecting the resulting outcome electrons at different energies and scattering angles, it is possible to obtain detailed information about the ionization processes and the energy and angular distribution of the ejected electrons (Yavuz *et al.* 2016).

The interaction of electrons with SF₆ molecules leads to complex ionization dynamics, involving multiple scattering and energy transfer processes. Measuring cross sections provide valuable insights into the underlying mechanisms governing these interactions, enabling a deeper understanding of the electronic structure and dynamics of SF₆ and its role in various applications.

As the industrial applications became apparent, experiments focusing on electron-SF₆ collisions were conducted, requiring precise cross-sectional data to comprehend these interactions. A comprehensive summary of previous research in this field can be found in the review by Chrisophorou and Olthoff (2000). Investigations on the total cross section (TCS) of sulfur hexafluoride, as well as the exploration of compounds that can potentially replace it while possessing similar electrical properties, have gained increasing importance in the literature (Goswami and Antony 2014, Joshipura *et al.* 2004, Park *et al.* 2022). Experimental and theoretical studies have focused

on the interaction of SF₆ in its gaseous form under pressure with charged particles.

SF₆ is also of interest for understanding molecular structures at a fundamental level due to its highly symmetric nature and investigating electron-molecule interactions. The literature on the excitation of SF₆'s vibration levels and resonances, particularly with low-energy electrons is relatively extensive (Fabrikant *et al.* 2005, Fedus 2022, Winstead and McKoy 2004).

In recent years, remarkable research has been conducted using electron momentum spectroscopy (EMS) technique to measure electron momentum profiles of SF₆ molecules (Wang *et al.* 2018, Wang *et al.* 2020, Watanabe *et al.* 2016, Watanabe *et al.* 2019, Zhao *et al.* 2015). These studies aim to investigate the interference effects of the molecule's orbital structure on the electron momentum profile. Due to the nature of EMS technique, these investigations have been performed using high-energy electrons (>1 keV).

The literature on differential cross-section measurement studies in this area is rather limited. While Nixon *et al.* 2016 and Giardini-Guidoni *et al.* (2008) conducted triple-differential cross-section measurements, the DDCS measurements, which are the focus of this study as well, were only performed in a few spectra in specific sections of the studies conducted by Al-Nasir *et al.* (1996) and Pal *et al.* (2004).

In this study, we present the experimental measurement of double differential cross sections (DDCS) for the electron impact ionization of SF₆ molecules that covers a range of incident electron energies from 50 eV to 350 eV. The obtained data provides crucial insights into the ionization dynamics of SF₆ and its applications in various fields. The results contribute to the fundamental understanding of electron-molecule interactions and can facilitate the development of improved models, simulations, and practical implementations involving SF₆.

2. Materials and Methods

The experimental setup used for electron-molecule collision studies is an electron collision spectrometer. This setup consists of an electron gun, a Faraday cup, a target gas, and two rotatable electrostatic hemispherical deflector energy analyzers equipped with a channel electron multiplier (Dogan *et al.* 2013, Yavuz *et al.* 2014). The whole system is housed in the vacuum chamber which has base pressure of 8.10^{-8} mbar and during the experiment it reaches to $5.5.10^{-6}$ mbar.

The electron gun is responsible for generating a well-controlled and focused electron beam. It typically employs cylindrical lenses to control the electron beam parameters, such as energy and focus and it is employed a thermal cathode design and a Wehnelt electrode. The energy of electrons is controlled by adjusting the voltage applied to the cathode, allowing for precise variations of 100 eV in the range of 50 eV to 350 eV with in desired increments. The current of the electron beam, typically ranging from 3 to 4 μ A, is measured using a Faraday cup positioned downstream of the gun.

The molecular beam, composed of the target molecules, is produced using a nozzle. The molecular beam is directed towards the interaction region where it intersects with the 2 mm afocal electron beam. In the interaction region, the electron beam collides with the molecules, leading to various processes such as ionization, excitation, and dissociation.

The detection system typically includes electron energy analyzers, which can measure the energy and angular distributions of the scattered or ejected electrons. These analyzers are hemispherical deflector analyzers equipped with channel electron multipliers to amplify electron signals. The electron energy analyzer and Faraday cup are positioned on separate concentric tables outside of the vacuum chamber, allowing them to be rotated independently within the horizontal plane. The channel electron multipliers at the exit of the electron analyzers produce measurable signals, which are amplified and processed to distinguish

the true signal from noise. The processed signal is then counted using a dual counter or timer.

Overall, the electron collision spectrometer provides a controlled environment to investigate the dynamics and outcomes of electron-molecule collisions. It enables researchers to study various processes and interactions, contributing to our understanding of molecular physics and chemical reactions.

In this study, we measured the Differential Double Differential Cross Sections (DDCSs) of SF₆ molecules at ranges from 50eV to 350eV electron impact energies for detection angles ranging from 25° to 130°. The energy resolution was below 0.8 eV, and the angular resolution was better than $\pm 1^\circ$. To gather data, a series of runs were conducted at various incident electron energies (E_0), ranging from 50eV to 350eV with in 100eV increments. In each run, the DDCSs were measured, considering the energy and angle of the scattered or ejected electrons. Different detection energies were chosen at different E_0 values to examine the homogeneous variation in the experimental accessible energy scale. The data were recorded in counts per second and determined as relative cross section.

3. Results and Discussion

This study focuses on observing the variation in the angular distributions of detected electrons at different energies relative to each other in DDCS measurements. Since the structural changes in the cross section are investigated, the measurements have been normalized with respect to their maximum value for each set. In order to observe the variation smoothly, the data points have been connected using B-Spline interpolation.

The only comparable measurements to this study were performed as part of the study conducted by al-Nasir *et al.* (1996). The comparison demonstrates structurally good agreement except for angular displacement, which can be considered insignificant in terms of examining the variation of cross sections with energy (Figure 1). This comparison serves as a

validation of our experimental setup and methodology.

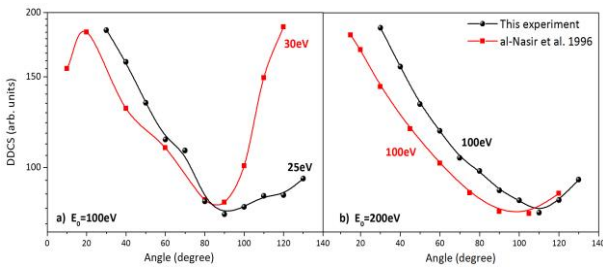


Figure 1. DDCS measurements compared to al-Nasir et al. 1996 for available results.

DDCS measurements for the electron impact ionization of SF₆ molecule for 50eV incident energy are shown in Figure 2.

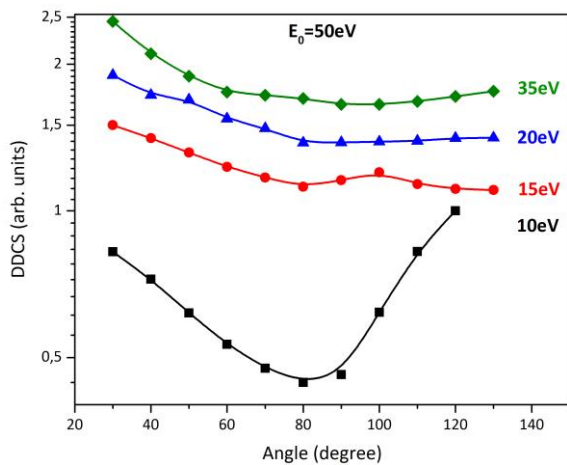


Figure 2. DDCS measurements for 50eV incident energy.

A general decreasing trend is observed in the DDCS values for $E_0=50\text{eV}$ as the scattering angle is increased. This trend signifies a decrease in the probability of electron detection at larger angles. This behavior can be explained by the diminished interaction between the incident electrons and the SF₆ molecules, resulting in a lower likelihood of ionization events. It indicates that the scattering process dominates in this region. However, an exception is observed for the detected electrons at 10eV energy, where a minimum is observed at an angle of 80°. This minimum is interpreted as a result of complex ionization events caused by the longer interaction time for slow electrons.

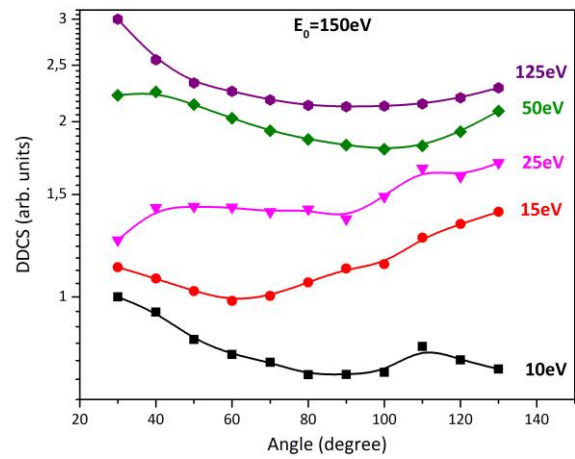


Figure 3. DDCS measurements for 150eV incident energy.

It is worth noting that the electrons detected in the experiment may have undergone scattering or ionization processes. Due to the inherent indistinguishability of these electrons, the measured DDCS values encompass a combined contribution arising from both scattered and ionized electrons. The DDCS results obtained at $E_0=150\text{eV}$ exemplify this phenomenon (Figure 3), wherein lower-energy detected electrons exhibit complex variations with increasing scattering angles, while higher-energy electrons demonstrate scattering behavior.

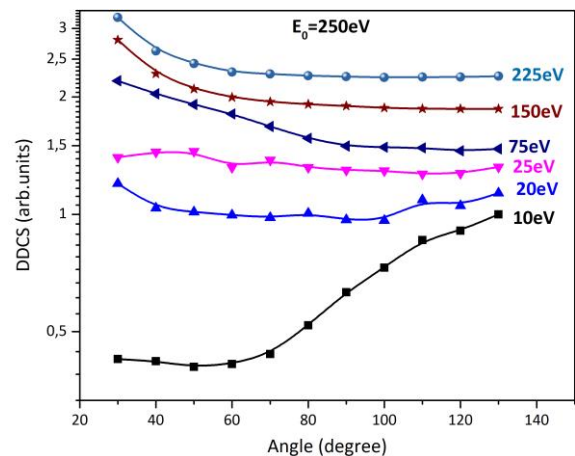


Figure 4. DDCS measurements for 250eV incident energy.

Comparing the DDCS values at $E_0=250\text{eV}$ (Figure 4), at higher energies, the cross sections show a smooth decreasing trend, indicating a higher probability of electron scattering. Conversely, as the detection energy decreases, the structure of the DDCS indicates an increasing probability of ionization event.

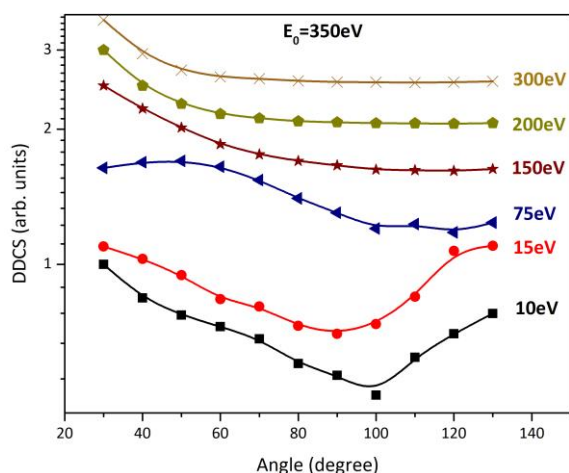


Figure 5. DDCS measurements for 350eV incident energy.

Figure 5 shows the present measurements of DDCS at 350eV incident energy, for various detected electron energies. The dependence of the DDCS values on the detection energy is evident. At lower energies (10eV, 15eV, and 75eV), the cross section values present maxima and minimums, indicating a higher probability of ionization and post collision effects. As the detection energy increases, the DDCS values decrease smoothly with increasing scattering angle, implying probability of scattering process for detected electrons.

4. Conclusion

The DDCS experiments provide crucial insights into the ionization processes occurring in atoms and molecules. These findings are expected to enhance our understanding of the underlying ionization processes and their implications in the broader field of atomic and molecular physics, as well as industries depending on this.

The results of this study contribute to our knowledge of the electron-molecule interaction processes and have implications for various scientific and technological applications. Understanding the ionization behavior of SF₆ is crucial for fields such as plasma physics, gas discharges, and environmental research.

Overall, the DDCS measurements for electron impact ionization of SF₆ molecules shed light on the underlying physics and offer valuable information for developing accurate models and simulations.

They contribute to the broader understanding of electron-molecule interactions and pave the way for advancements in various research areas.

Acknowledgment

The authors wish to thank Dr. Zehra Nur Özer for their invaluable contributions and support throughout the entirety of the research.

5. References

- Al-Nasir, A. H., Chaudhry, M. A., Duncan, A. J., Hippler, R., Campbell, D. M. and Kleinpoppen, H., 1996. Doubly differential cross sections for the ionization of the molecule by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **29(9)**, 1849–1859.
- Christophorou, L. G. and Olthoff, J. K., 2000. Electron Interactions With SF₆. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **29(3)**, 267–330.
- Dogan, M., Ulu, M., Ozer, Z. N., Yavuz, M. and Bozkurt, G., 2013. Double Differential Cross-Sections for Electron Impact Ionization of Atoms and Molecules. *Journal of Spectroscopy*, **2013**, 1–16.
- Fabrikant, I. I., Hotop, H. and Allan, M., 2005. Elastic scattering, vibrational excitation, and attachment in low-energy electron-SF₆ scattering: Experiment and effective range theory. *Physical Review A*, **71(2)**, 022712.
- Fedus, K., 2022. Low-energy electron elastic scattering by SF₆—Modified effective range analysis. *The European Physical Journal D*, **76(3)**, 55.
- Giardini-Guidoni, A., Fantoni, R., Tiribelli, R., Vinciguerra, D., Camilloni, R. and Stefani, G., 2008. Study of electronic properties of the SF₆ molecule by (e,2e) spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, **71(8)**, 3182–3188.
- Goswami, B. and Antony, B., 2014. Electron impact scattering by SF₆ molecule over an extensive energy range. *RSC Advances*, **4(58)**, 30953–30962.
- Joshiyura, K. N., Vinodkumar, M., Limbachiya, C. G. and Antony, B. K., 2004. Calculated total cross sections of electron-impact ionization and excitations in tetrahedral (XY₄) and SF₆ molecules. *Physical Review A*, **69(2)**, 022705.

- Nixon, K. L., Murray, A. J., Chaluvadi, H., Ning, C. G., Colgan, J. and Madison, D. H., 2016. Sulphur hexafluoride: Low energy (e,2e) experiments and molecular three-body distorted wave theory. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **49(19)**, 195203.
- Pal, S., Kumar, J. and Märk, T. D., 2004. Differential, partial and total electron impact ionization cross sections for SF₆. *The Journal of Chemical Physics*, **120(10)**, 4658–4663.
- Park, Y., Choi, Y. R., Kim, D.-C., Kim, Y., Song, M.-Y., Kim, Y.-W., Cho, H., Jang, H.-J., Oh, Y.-H. and Song, K.-D., 2022. Total electron scattering cross section of C₃F₆O at the intermediate-energy region for developing an alternative insulation gas to SF₆. *Current Applied Physics*, **41**, 111–115.
- Rabie, M. and Franck, C. M., 2018. Assessment of Eco-friendly Gases for Electrical Insulation to Replace the Most Potent Industrial Greenhouse Gas SF₆. *Environmental Science & Technology*, **52(2)**, 369–380.
- Wang, C., Cooper, B., Wu, Y., Sun, H. and Tennyson, J., 2021. Why SF₆ eats electrons: Identifying high electrical strength molecules from their electron collision properties. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **54(2)**, 025202.
- Wang, C., Ma, X., Shi, T., Wang, M. and Yang, C., 2020. Effects of Adiabatic Approximation on The Electron Momentum Spectroscopy of Partially Spherically Symmetric Molecules. *Journal of the Physical Society of Japan*, **89(7)**, 074301.
- Wang, X., Xu, S., Ning, C., Al-Hagan, O., Hu, P., Zhao, Y., Xu, Z., Deng, J., Wang, E., Ren, X., Dorn, A. and Madison, D., 2018. Dynamic effects in electron momentum spectroscopy of sulfur hexafluoride. *Physical Review A*, **97(6)**, 062704.
- Wang, Y., Huang, D., Liu, J., Zhang, Y. and Zeng, L., 2019. Alternative Environmentally Friendly Insulating Gases for SF₆. *Processes*, **7(4)**, Article 4.
- Watanabe, N., Hirayama, T. and Takahashi, M., 2019. Vibrational effects on electron-impact valence excitations of SF₆. *Physical Review A*, **99(6)**, 062708.
- Watanabe, N., Yamazaki, M. and Takahashi, M., 2016. Relationship between interference pattern and molecular orbital shape in (e, 2e) electron momentum profiles of SF₆. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **209**, 78–86.
- Winstead, C. and McKoy, V., 2004. Low-energy electron collisions with sulfur hexafluoride, SF₆. *The Journal of Chemical Physics*, **121(12)**, 5828–5835.
- Yavuz, M., Isik, N., Ozer, Z. N., Ulu, M., Dogan, M., Sahlaoui, M., Benmansour, N. E. H., Lasri, B. and Bouamoud, M., 2014. Comprehensive experimental and theoretical study of double-differential cross sections for CH₄ at 300 and 350 eV incident electron energies. *Canadian Journal of Physics*, **92(12)**, 1676–1680.
- Yavuz, M., Ozer, Z. N., Ulu, M., Champion, C. and Dogan, M., 2016. Experimental and theoretical double differential cross sections for electron impact ionization of methane. *The Journal of Chemical Physics*, **144(16)**, 164305.
- Zhao, M., Shan, X., Yang, J., Wang, E., Niu, S. and Chen, X., 2015. Observation of Interference Effects in (e, 2e) Electron Momentum Spectroscopy of SF₆. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **28(5)**, 539–544.

Araştırma Makalesi / Research Article

Sulu Çözeltilerden Alizarin Sarısı GG Gideriminde *Gypsophila arrostii var nebulosa*'dan Elde Edilen Biyökömürün KullanılmasıOkan BAYRAM^{1*}, Emel MORAL², Fethiye GÖDE³¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Isparta.²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Isparta.³Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta.

Sorumlu yazar e-posta*: okan.bayram.32@gmail.com.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1748-9354>

e-posta: emel32moral@gmail.com.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8158-5797>

e-posta: okan.bayram.32@gmail.com.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3008-1353>

Geliş Tarihi: 30.04.2022

Kabul Tarihi: 13.06.2023

Öz**Anahtar kelimeler**Gypsophila a.v.n;
Adsorpsiyon;
Alizarin Sarısı GG;
Langmuir;
Freundlich.

Endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan boyar maddeler su kirliliğine sebep olmaktadır. Kirliliğin giderilmesi çevre ve canlılar için önem kazanmıştır. Bu çalışmada, anyonik bir boyar madde olan ve zararlı etkileri bulunan alizarin sarısı GG (AS) giderimi için adsorpsiyon yöntemi ile *Gypsophila arrostii var nebulosa* (GAVN) bitkisinin köklerinden elde edilen biyökömür kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda adsorpsiyon işleminin 60 dakikada doygunluğa ulaştığı bulunmuştur. Adsorban miktarı, pH, sıcaklık, zaman ve AS konsantrasyon değişiminin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4.097 mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesinin Langmuir adsorpsiyon izotermine ($R^2=0.995$) uygun olduğu, yalancı ikinci dereceden gerçekleştiği ($R^2=0.981$) ve negatif ΔG° değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda biyökömür haline getirilen GAVN'ın AS giderimi için kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Using Biochar from *Gypsophila arrostii var nebulosa* for Alizarin Yellow GG Removal from Aqueous Solutions**Abstract****Keywords**Gypsophila a.v.n;
Adsorption;
Alizarin yellow GG;
Langmuir;
Freundlich.

Dyes, which are widely used in the industrial field, cause water pollution. Removal of pollution has gained importance for the environment and living things. In this study, biochar obtained from the roots of *Gypsophila arrostii var nebulosa* (GAVN) plant by adsorption method was used for the removal of alizarin yellow GG (AS), which is an anionic dye and has harmful effects. In the obtained results, it was found that the adsorption process reached saturation in 60 minutes. The effects of adsorbent amount, pH, temperature, time and AS concentration changes on adsorption were investigated. The maximum adsorption capacity was found to be 4.097 mg/g. It was found that the adsorption process was suitable for the Langmuir adsorption isotherm ($R^2=0.995$), took place in the pseudo-second order ($R^2=0.981$) and had negative ΔG° values. In line with the results obtained, it was concluded that GAVN, which was turned into biochar, could be used for AS removal.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Latince adı *Gypsophila* olan çöven bitkisi, çok yıllık, kazık köklü bir bitkidir. *Gypsophila* jipsli toprakları seven, jipsli topraklarda yetişen anlamına

gelmektedir. Bu cins ilk defa Linne tarafından 1751 yılında tanımlanmıştır (Koyuncu vd. 2006). Bu bitki, *Caryophyllaceae* familyasındadır. *Gypsophila*'nın ülkemizde 59 taksonu mevcuttur. Saponin bakımından zengin ve ekonomik önemi olan

taksonları halk arasında 'Çöven' ve 'Çövenotu' olarak bilinmektedir (Özçelik ve Yıldırım, 2011).

Bu bitkinin bir türü olan *Gypsophila arrostii* var *nebulosa* (GAVN) bitkisi çok yıllık, kökleri kalın; gövdesi genellikle 30-60 cm aralığında yayvan dallanmış bir bitkidir. Çiçek açma zamanı genellikle haziran ve temmuz ayları olup taşlık ve rakımı yüksek yerlerde yetişmektedir. Bitkinin yayılışı genellikle Beyşehir, Afyon, Ankara, Burdur ve Isparta çevreleridir. GAVN bitkisinin bileşimindeki ham saponozit oranı %19.000 ve %22.000 aralığında olup kaliteli bir çövendir (Koyuncu vd., 2006).

Hızla artan sanayileşme nedeniyle boyar maddeler, tekstil başta olmak üzere birçok endüstri alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyar maddelerin, plastik, tekstil, kâğıt, kauçuk, kozmetik endüstrilerinde yaygın olarak kullanımı çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Boyar madde içeren atık sular, insanlara, suda yaşayan canlılara ve çevreye zararlıdır. Solunum yollarında tahriş, ciltte kaşıntı, yara, gözlerde alerjik reaksiyon gibi ciddi etkilere sebep olabilirler (Srivatsav *et al.* 2020). Birçoğu toksik olan bu boyalar, çok düşük konsantrasyonlarda bile suyu kirletmektedirler. Karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle boya bileşiklerinin biyolojik olarak parçalanması çok zordur. Bu nedenle, endüstriyel atık sular çevreye boşaltılmadan önce uygun şekilde arıtılmalıdır. Kullanılan birçok yöntem olmasına rağmen, boyları atık sulardan ayırmak için sıklıkla tercih edilen yöntemlerden biri adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon, boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması için ekonomik ve yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir (Al Rubaye *et al.* 2016). Adsorpsiyon yönteminde son zamanlarda düşük maliyetli biyosorbentler yaygın olarak kullanılmaktadır. Organik maddelerin az oksijen varlığında piroliziyle elde edilen biyokömürler bunlardan birisidir (Kaya ve Uzun, 2020). Biyokömürler, yüksek karbon içeriği, geniş yüzey alanı ve farklı fonksiyonel gruplar içermesi ve ekonomik olmaları sebebiyle adsorpsiyon için tercih edilmektedir (Wu *et al.* 2020).

Alizarin sarısı GG (AS), anyonik bir boyar maddedir. Kompleks aromatik yapısı nedeniyle kanserojen bir etkiye sahiptir. Biyolojik olarak parçalanmaya dirençli bu boyar maddeler çevre için ciddi sorunlar oluşturabilmektedir. (Al-Salihi *et al.* 2021).

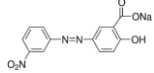
Bu çalışmada doğal bir madde olan GAVN bitkisinin kökleri 450 °C ve az oksijen varlığında piroliz edilmiş ve düşük maliyetli biyokömür elde edilmiştir. Elde edilen biyokömür halindeki GAVN, AS boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Hazırlanan biyokömürler AS ile temas etmeden önce ve temas ettikten sonra Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak karakterize edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Boyanın Özellikleri

Deneylerde kullanılan AS, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve deneylerde kullanılmıştır. Boyar maddenin özellikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. AS boyar maddesinin özellikleri

AS Özellikleri	
Adı	Alizarin sarısı GG
Molekül Formülü	C ₁₃ H ₈ N ₃ NaO ₅
Molekül Ağırlığı	309.210 g/mol
λ _{max}	355 nm
Yapısı	

2.2 Deneylerin Yapılışı

GAVN kökleri Isparta bölgesinde yerel bir satıcıdan temin edilmiştir. Kökler musluk suyuyla birkaç kez yıkanarak topraktan arındırılmış daha saf su ile de yıkanıp Nüve FN500 marka etüvde 60 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan GAVN kökleri Carbolite ELF 11/6B marka kül fırında 450°C sıcaklıkta 4 saat boyunca karbonize edilerek biyokömür elde edilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen biyokömür porselen havanda dövülerek toz haline getirilmiş, kesikli sorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı ortamda saklanmıştır. Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır. pH deneylerinde gerekli olan ayarlamalar 0.100 M HCl ve 0.100 M NaOH

çözeltileri kullanılarak yapılmıştır ve Hanna HI2020-02 edge® marka pH metre ile ölçülmüştür.

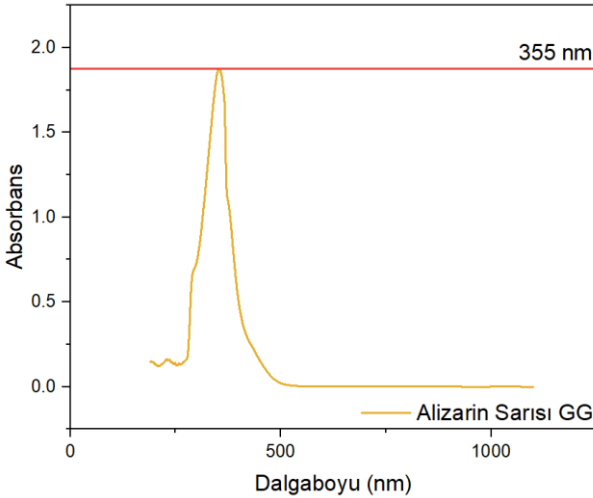
Adsorpsiyon deneyleri zaman, sıcaklık, adsorban madde miktarı, pH, konsantrasyon parametreleri, literatürdeki benzer çalışmalar yardımıyla yapılmıştır (Parlayıcı and Pehlivan 2019, Bayram *et al.* 2022). GAVN-AS adsorpsiyon kapasitesi (q_e) denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Denklemdaki C_0 (mg/L) başlangıç boya konsantrasyonu, C_e (mg/L) dengedeki boya konsantrasyonunu göstermektedir. V (L) boya çözeltisinin hacmini ve w (g) adsorban miktarını belirtmektedir.

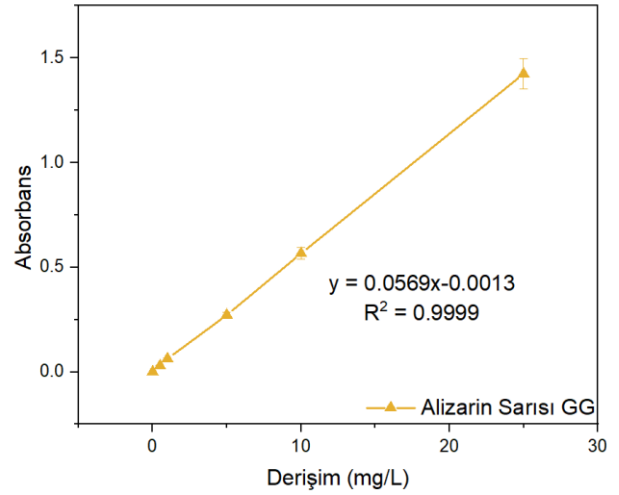
2.3 Kalibrasyon Setinin Hazırlanması

AS için dalga boyu taraması grafiği Şekil 1'de gösterilmiştir. 10.000 mg/L'de yapılan taramada en yüksek absorbans değeri 355 nm'de bulunmuştur. Tüm deneylerin sonucunda elde edilen çözeltiler UV/VIS cihazında 355 nm'de okunarak elde edilen absorbans değerleri yardımıyla tüm hesaplamalar yapılmıştır. Deneylerde Peak Instruments C-7100 UV/VIS marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 1. AS için dalga boyu taraması

Deneylerde kullanılan AS için 0.500 mg/L, 1.000 mg/L, 5.000 mg/L, 10.000 mg/L ve 25.000 mg/L derişimlerinde hazırlanan boya çözeltileri yardımıyla kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 2'de gösterilmiştir. Elde edilen grafikte $R^2=0.999$ bulunmuştur.



Şekil 2. AS için hazırlanan kalibrasyon grafiği

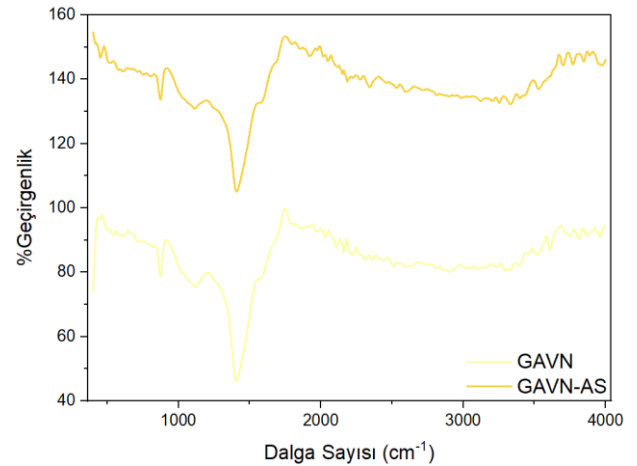
2.4 FT-IR Taraması

Ham haldeki GAVN ve AS ile temas etmiş GAVN-AS için FT-IR taramaları JASCO FT/IR-4700typeA model cihaz ve ATR PRO ONE aksesuarı ile yapılmıştır. Cihazın dedektörü; TGS, birikimi; 32, çözünürlüğü 4 cm^{-1} 'dir.

3. Bulgular

3.1. FT-IR Sonuçları

GAVN ve GAVN-AS için FT-IR sonuçları Şekil 3'te gösterilmiştir.



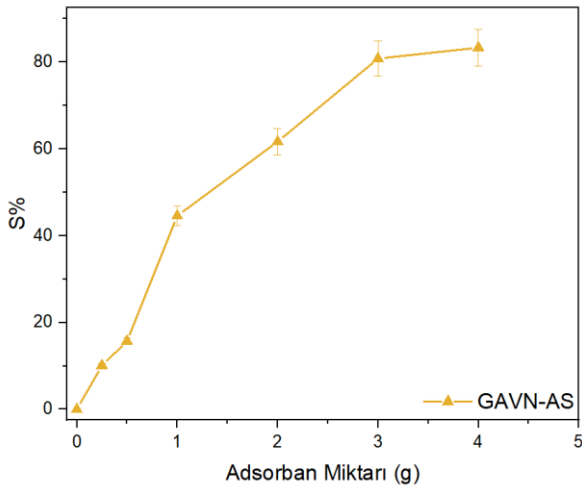
Şekil 3. GAVN ve GAVN-AS için FT-IR grafiği

FT-IR spektrumları ile adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Analizler 4000-400 cm^{-1} aralığında yapılmıştır. GAVN adsorbanının ısı parçalanması sonucu yüzeyinde karboksil, hidroksil, karbonil gibi fonksiyonel grupların ve aromatik yapıların olduğu düşünülmektedir (Weber and Quicker, 2018). Elde edilen

biyokömürde (GAVN) 2911 cm^{-1} civarında alifatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. Ayrıca 1400 cm^{-1} civarında C-H eğilme titreşim bandı gözlenmektedir. 1650 civarında görülen bantlar alkenlerde C=C gerilme titreşimini göstermektedir. 1116 cm^{-1} civarında görülen C-O gerilme titreşimi bandı karboksilli asitin varlığına işaret etmektedir (Fatombi *et al.* 2019). 1700 cm^{-1} 'de gözlenen bant karboksilik asitlerin C=O (karbonil) varlığına işaret etmektedir. 3300 cm^{-1} civarında gözlenen bant hidrojen bağına ait O-H gerilmesini gösterirken, 3609 cm^{-1} civarında gözlenen keskin bir bant alkol ve fenollerdeki serbest O-H gerilmesini işaret etmektedir. GAVN-AS FT-IR spektrumunda 3527 cm^{-1} civarında görülen bant adsorbe edilen suyun O-H gerilme titreşimine karşılık geldiği düşünülmektedir. 1113 cm^{-1} civarında görülen bant C-O gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir (Abd-Elhamid *et al.* 2020). GAVN'a ait spektrumda 1116 cm^{-1} 'de gözlenen bandın GAVN-AS de bir miktar kayması, 1921 cm^{-1} 'de belirgin bir bant oluşması, 1700 cm^{-1} 'de gözlenen bandın şiddetini kaybetmesi boyanın biyokömür üzerinde adsorbe olduğu ihtimalini kuvvetlendirmektedir.

3.2. Adsorban miktarının etkisi

GAVN ile AS gideriminde GAVN miktarının etkisini belirleyebilmek için adsorban miktarı (g) ve %S (%Sorption) grafiği Şekil 4'te verilmiştir.



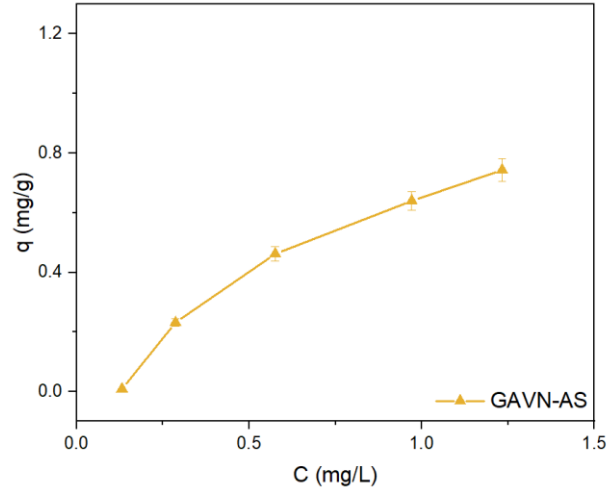
Şekil 4. Adsorban madde miktarı değişiminin GAVN-AS adsorpsiyonu üzerine etkisi (Deney koşulları: adsorban miktarı: 0.250 g, 0.500 g, 1.000 g, 2.000 g, 3.000 g, 4.000g; boya konsantrasyonu: 50.000 mg/L; etkileşim zamanı: 60.000 dk.;

sıcaklık: 25.000±1.000 °C; pH: AS çözeltisi için pH 6.600–6.800)

Adsorpsiyon prosesi üzerine adsorban madde miktarı etkisini incelemek için her bir reaksiyon kabına 0.250 g, 0.500 g, 1.000 g, 2.000 g, 3.000 g, 4.000 g GAVN sırasıyla tartılmış, 50.000 mg/L AS çözeltisinden her bir reaksiyon kabına 30 mL eklenmiştir. 25.000 °C de 250.000 rpm hızla 1.000 saat süreyle çalkalanmıştır. Daha sonra çözeltiler mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzölmüş, kalan çözelti ultra saf su ile 50.000 mL hacme tamamlanmıştır. Çözeltide GAVN tarafından adsorplanmayan boya miktarını hesaplamak için UV/VIS cihazında absorbans değerleri ölçümü yapılmıştır.

3.3. Konsantrasyon değişiminin etkisi

2.000 g GAVN ile farklı derişimlerde kullanılan AS boyasının adsorpsiyonu sonucu elde edilen C (mg/L) ve q (mg/g) grafiği Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Konsantrasyon değişiminin GAVN-AS adsorpsiyonu üzerine etkisi (Deney koşulları: adsorban miktarı: 2.000 g; boya konsantrasyonu: 5.000 mg/L, 25.000 mg/L, 50.000 mg/L, 75.000 mg/L, 100.000 mg/L; etkileşim zamanı: 60.000 dk.; sıcaklık: 25.000±1.000 °C; pH: AS çözeltisi için pH 6.600–6.800)

Öncelikle her derişim için ayrı ayrı GAVN tartılmış ve üzerine 5.000 mg/L, 25.000 mg/L, 50.000 mg/L, 75.000 mg/L, 100.000 mg/L boya çözeltisinden her bir reaksiyon kabına 30.000 mL eklenmiştir. 25 °C'de 250.000 rpm hızla 1.000 saat süreyle çalkalanmıştır. Daha sonra çözeltiler mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzölmüş, kalan çözelti 50.000 mL hacme tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda boya

konsantrasyonu arttıkça q değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Şekil 5 yardımıyla elde edilen değerlerden hesaplanan Langmuir (1916), Freundlich (1907), Dubinin ve Raduskevich (1947), Scatchard (1949), Temkin (1940) izotermelerinin sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

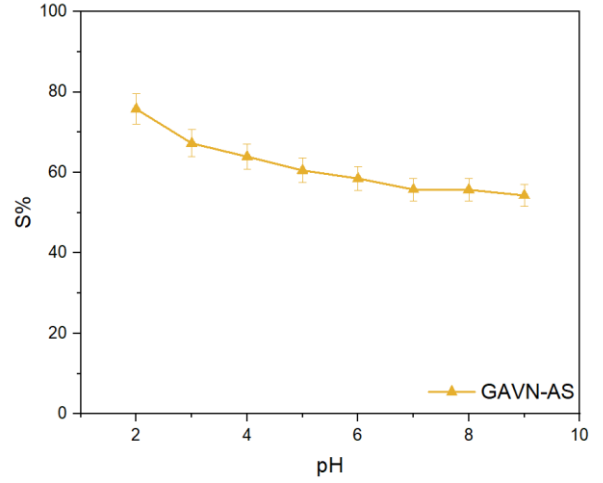
Çizelge 2. İzoterm sonuçları

İzotermeler				
Langmuir	q_{maks}	K_L	R^2	R_L
	4.097	0.211	0.995	0.087
Freundlich	K_f	n	R^2	
	0.709	1.137	0.989	
DR	q_m	β	R^2	
	0.577	3E-08	0.966	
Scatchard	Q_s	K_s	R^2	
	2.998	0.298	0.817	
Temkin	BT	K_t	R^2	
	0.415	5.706	0.946	

Adsorpsiyon sürecinde elde edilen denge verileri kullanılarak adsorpsiyon izotermeleri incelenmiştir. R^2 değerleri kıyaslandığında sürecin Langmuir adsorpsiyon izotermine ($R^2=0.995$) uygunluk gösterdiği görülmektedir. Langmuir izotermine adsorpsiyon tek katmanlı ve homojen bir yüzeyde gerçekleşmektedir (Praveen *et al.* 2022). Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini doğrulamak için R_L değeri hesaplanmıştır. R_L değerinin (0.087) 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun boyar madde sorpsiyonu için uyumlu olduğunu göstermektedir (Demissie *et al.* 2021). Langmuir modeli tarafından hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_{maks}=4.097$ mg/g bulunmuştur.

3.4. pH Değişiminin Etkisi

GAVN yardımıyla sulu çözeltilerden AS gideriminde ortamın pH değerinin etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonucu Şekil 6'da pH ve %S grafiği ile verilmiştir.

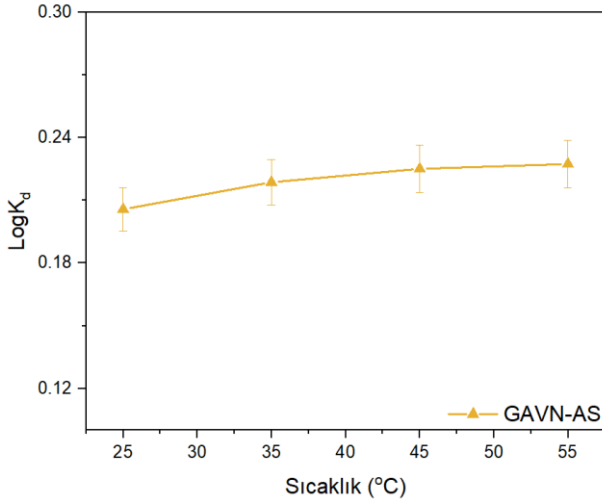


Şekil 6. pH değişiminin GAVN-AS adsorpsiyonu üzerine etkisi (Deney koşulları: adsorban miktarı: 2.000 g; boya konsantrasyonu: 50.000 mg/L; etkileşim zamanı: 60.000 dk.; sıcaklık: 25.000±1.000 °C, pH: AS çözeltisi için pH: 2.000–9.000)

Adsorpsiyon süreci üzerine pH değişiminin etkisini incelemek için her bir reaksiyon kabına 2.000 g GAVN sırasıyla tartılmış ve üzerine 50.000 mg/L boya çözeltisinden her bir reaksiyon kabına 30.000 mL AS eklenmiştir. AS'nin pH değerleri 0.100 M HCl ve 0.100 M NaOH çözeltileri yardımıyla ayarlanmıştır. 25.000 °C'de 250.000 rpm hızla 1.000 saat süreyle çalkalanmıştır. Daha sonra çözeltiler süzülüş, kalan çözelti 50.000 mL hacme tamamlanmıştır. Çözeltilerden elde edilen absorbans değerleri yardımıyla pH ve %S grafiği çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar yorumlandığında anyonik bir boya olan alizarin sarısı GG'nin asidik bölgede daha iyi bir tutulum gösterdiği ve bazik bölgeye doğru azaldığı gözlenmiştir.

3.5. Sıcaklık Değişiminin Etkisi

GAVN adsorban maddesinin AS gideriminde kullanılması için sıcaklığa bağlı olarak $\log K_d$ değerlerinin değişimi Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Sıcaklık değişiminin GAVN-AS adsorpsiyonu üzerine etkisi (Deney koşulları: adsorban miktarı: 2.000 g; boya konsantrasyonu: 50.000 mg/L; etkileşim zamanı: 60.000 dk.; sıcaklık: 25.000±1.000 °C, 35.000±1.000 °C, 45.000±1.000 °C, 55.000±1.000 °C; pH: AS çözeltisi için pH 6.600–6.800)

25.000 °C ve 55.000 °C aralığında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarda sıcaklık arttıkça LogK_d değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Tepkimenin endotermik olduğu sonucuna varılmıştır (Bayram *et al.* 2022). Şekil 7'de gösterilen sıcaklık değişimi yardımıyla GAVN adsorbanı ile AS boyar maddesinin gideriminde ΔS° , ΔH° ve ΔG° değerleri hesaplanarak Çizelge 3'te verilmiştir.

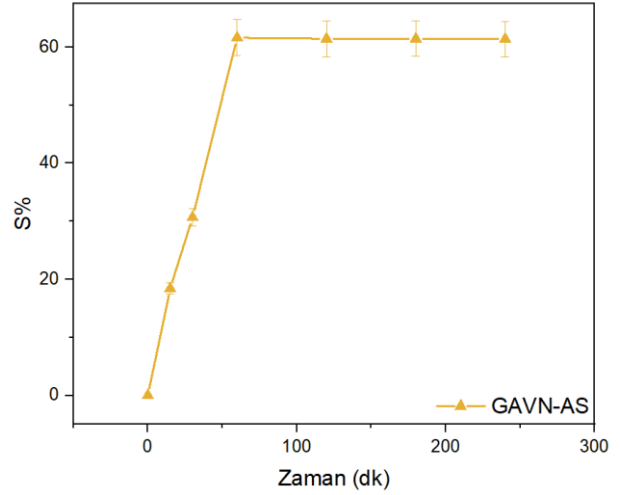
Çizelge 3. GAVN ile AS giderimi için termodinamik parametreler

T (K)	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)
298.150	-1.174	8.509	1.348
308.150	-1.290		
318.150	-1.371		
328.150	-1.429		

Çizelge 3 incelendiğinde negatif ΔG° değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif ΔH° değerleri, AS boyar maddesinin GAVN adsorbanı üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değerleri, adsorpsiyon işlemi sırasında düzensizliğin arttığını ifade etmektedir (Kaya ve Uzun 2020).

3.6. Etkileşim zamanı değişiminin etkisi

GAVN adsorban maddesinin AS gideriminde kullanılması için zamana bağlı olarak değişimi Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Zaman değişiminin GAVN-AS adsorpsiyonu üzerine etkisi (Deney koşulları: adsorban miktarı: 2.000 g; boya konsantrasyonu: 50.000 mg/L; etkileşim zamanı: 15.000 dk., 30.000 dk., 60.000 dk., 120.000 dk., 180.000 dk., 240.000 dk.; sıcaklık: 25.000±1.000 °C, pH: AS çözeltisi için pH 6.600–6.800)

Deneysel sonuçlar 15.000 dk., 30.000 dk., 60.000 dk., 120.000 dk., 180.000 dk. ve 240.000 dk. etkileşim zamanlarında yapılmıştır. İlk 60.000 dakikada maksimum tutunma gerçekleşmiş, 60.000 dakikadan sonra adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaştığı gözlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik model (Çizelge 4) uygulanarak araştırılmıştır. R² değerleri kıyaslandığında adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modele (R²=0.981) daha uygun olduğu bulunmuştur. Çizelge 4'te q_{e-hes.}=hesaplanan (mg/g), q_{e-den.}=deneysel olarak bulunan q_e (mg/g), k₁ (1/dk.), k₂ (g/mg.dk.) değerleridir.

Çizelge 4. GAVN-AS için yalancı birinci ve ikinci derece hız sabitleri

Derece	q _{e-hes.}	k ₁ (k ₂	q _{e-den.}	R ²
Birinci	0.184	7.38x10 ⁻⁵	-	0.462	0.765
İkinci	0.512	-	8.18x10 ⁻²	0.460	0.981

3.7. Sulu çözeltilerden AS giderimi ile benzer çalışmalar

Literatürdeki AS giderimi çalışılan bazı çalışmaların maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. AS giderimi yapılan benzer çalışmalar

Adsorban Adı	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Polypyrrole-Fe ₃ O ₄	113.600	Gholivand <i>et al.</i> 2015
Çam kozalağı kömürü	3.450	Kaya ve Yıldız 2020
Aktif karbon	12.730	Kaya ve Yıldız 2020
Ceviz kabuğu	4.920	Albatrni <i>et al.</i> 2022
GAVN	4.097	Şimdiki çalışma

4. Tartışma ve Sonuç

Atık sulardaki boyar madde kirliliğinin giderilmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon ucuz ve etkili bir yöntem olmasıyla öne çıkmaktadır. Çalışmalarımız için seçilen GAVN, AS ile 50.000 mg/L derişimde etkileştirilerek elde edilen sonuçlar çalışmamızda paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlarda GAVN ve AS 60.000 dakika sonunda maksimum yüzde sorpsiyon (%S) değerine ulaşmıştır. Sıcaklık değişimine göre tepkime endotermik olup, negatif ΔG° değerleri elde edilmiştir. Bu değerler GAVN maddesinin adsorpsiyon işleminin kendi kendine gerçekleştiğini ve adsorpsiyon için uygun olduğunu göstermektedir (Bayram *et al.* 2022). Hesaplanan izoterm modelleri arasında en yüksek R² değeri Langmuir izoterminde bulunmuştur. Buradan hesaplanan GAVN-AS için maksimum adsorpsiyon kapasitesi $q_{maks}=4.097$ mg/g bulunmuştur. Bulunan adsorpsiyon kapasitesi değeri Çizelge 5 yardımıyla literatürdeki bazı benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. GAVN ile AS giderimi için bulunan maksimum adsorpsiyon kapasitesi çalışmaların bir kısmından yüksek bir kısmından ise düşük değerde olduğu tespit edilmiştir. Gholivand *et al.* (2015) yaptıkları çalışmada bu değeri 113.600 mg/g, Kaya ve Yıldız (2020) yaptıkları çalışmada çam kozalağı için 3.450 mg/g ve aktif karbon için 12.730 mg/g, Albatrni *et al.* (2022) yaptıkları çalışmada bu değeri 4.920 mg/g olarak bulmuşlardır. Bu değer yüksek olması iyi olmakla birlikte elde edilen adsorban maddenin maliyeti, kolay temin

edilebilmesi de büyük bir etkindir. Bu çalışmada kullanılan GAVN'ın maliyeti oldukça düşüktür ve bu açıdan kullanılabilirliği yüksektir. Çalışma sonucunda biyökömür haline getirilen GAVN köklerinin AS gideriminde kullanılması ekonomik ve kolay erişebilir olmasından dolayı önerilmektedir.

5. Kaynaklar

- Abd-Elhamid, A.I., Emran, M., El-Sadek, M.H., El-Shanshory, A.A., Soliman, H., Akl, M.A. and Rashad, M., 2020. Enhanced removal of cationic dye by eco-friendly activated biochar derived from rice straw. *Applied Water Science*, **10**, 1-11.
- Albatrni, H., Qiblawey, H. and Al-Marri, M.J., 2022. Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application. *Journal of Water Process Engineering*, **45**, 102527.
- Al-Rubayee, W.T., Abdul-Rasheed, O.F. and Ali, N.M., 2016. Preparation of a modified nanoalumina sorbent for the removal of alizarin yellow R and methylene blue dyes from aqueous solutions. *Journal of Chemistry*, **2016**.
- Al-Salihi, K.J. and Alfatlawi, W.R., 2021. Synthesis and characterization of low-cost adsorbent and used for Alizarin yellow GG and alizarin Red S dyes removal from aqueous solutions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **1094**, 012175.
- Bayram, O., Köksal, E., Göde, F. and Pehlivan, E., 2022. Decolorization of water through removal of methylene blue and malachite green on biodegradable magnetic Bauhinia variagata fruits. *International Journal of Phytoremediation*, **24**(3), 311-323.
- Demissie, H., An, G., Jiao, R., Ritigala, T., Lu, S. and Wang, D., 2021. Modification of high content nanocluster-based coagulation for rapid removal of dye from water and the mechanism. *Separation and Purification Technology*, **259**, 117845.
- Dubin, M.M., 1947. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **55**, 327-329.
- Fatombi, J.K., Idohou, E.A., Ossen, S.A., Agani, I., Neumeyer, D., Verelst, M., Mauricot, R. and Aminou, T., 2019. Adsorption of indigo carmine from aqueous

- solution by chitosan and chitosan/activated carbon composite: Kinetics, isotherms and thermodynamics studies. *Fibers and Polymers*, **20(9)**, 1820-1832.
- Freundlich, H., 1907. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **57(1)**, 385-470.
- Gholivand, M.B., Yamini, Y., Dayeni, M., Seidi, S. and Tahmasebi, E., 2015. Adsorptive removal of alizarin red-S and alizarin yellow GG from aqueous solutions using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3(1)**, 529-540.
- Kaya, N. and Yıldız Uzun, Z., 2020. Investigation of effectiveness of pyrolysis products on removal of alizarin yellow GG from aqueous solution: a comparative study with commercial activated carbon. *Water Science and Technology*, **81(6)**, 1191-1208.
- Koyuncu, M., Kılıç, C.S. ve Güvenç, A., 2008. Doğu Anadolu'da Çöven Elde Edilen Bitkiler ve Bunların Doğadaki Potansiyeli. *Turkish Journal of Botany*, **32(6)**.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, **38(11)**, 2221-2295.
- Özçelik, H. ve Yıldırım, B., 2011. Türkiye çövenlerinin (*Gypsophila* L. ve *Ankyropetalum* Fenzl spp.) ekonomik önemi, kullanım olanakları ve korunması üzerine düşünceler. *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi Seri: A*, **12(1)**, 57-61.
- Parlayıcı, Ş. and Pehlivan, E., 2019. Comparative study of Cr (VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic. *Journal of Analytical Science and Technology*, **10(1)**, 1-8.
- Praveen, S., Jegan, J., Bhagavathi Pushpa,T., Gokulan, R. and Bulgariu, L., 2022. Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. *Biochar*, **4(1)**, 1-16.
- Scatchard, G. D., 1949. The attractions of proteins for small molecules and ions. *Ann. NY Acad. Sci.*, **51**, 660-672.
- Srivatsav, P., Bhargav, B.S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K.P. and Bhatnagar, A., 2020. Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*, **12(12)**, 3561.
- Temkin, M.J. and Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms.
- Weber, K. and Quicker, P., 2018. Properties of biochar. *Fuel*, **217**, 240-261.
- Wu, J., Yang, J., Feng, P., Huang, G., Xu, C. and Lin, B., 2020. High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. *Chemosphere*, **246**, 125734.

Araştırma Makalesi / Research Article

Koçpınar/Siirt Kili Kullanarak Atık Sulardan Kristal Violet Boyar Maddesinin Uzaklaştırılmasında Adsorpsiyon Yönteminin İzoterm ve Termodinamik Hesaplamaları

Ali Rıza KUL^{1*}, Veysel BENEK²¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye²Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Van, TürkiyeSorumlu yazar e-posta: alirizakul@yyu.edu.tr
e-posta: vbenek@gmail.comORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9331-775X>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8523-6922>

Geliş Tarihi: 08.09. 2022

Kabul Tarihi: 02.05.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Adsorpsiyon;
Boyar madde;
İzoterm;
Kil;
Termodinamik

Araştırmamızda, kanserojen etkisi de bilinen boyar maddelerden biri olan kristal vियोletin sulu çözeltilerden Siirt/Koçpınar kili ile uzaklaştırılması çalışıldı. Birinci aşamada kil modifikasyona maruz bırakılmadan doğal şekliyle (KO) kullanıldı, ikinci aşamada ise aynı işlemler HNO₃ ile aktifleştirilen Siirt/Koçpınar kili (KA) ile tekrar edildi. Adsorpsiyon neticesinde veriler D-R, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. Hesaplamalar sonucunda en iyi verim, 0.4 g adsorbent dozajı ile pH 5 ortamında elde edildi. Çalışma neticesinde optimum koşullarda KO adsorbenti için % 59.48, KA adsorbentin de % 83.97 giderim sağlandı. Korelasyon katsayısının 0.99'dan büyük olarak hesaplandığı Freundlich izoterm modeli, çalışmamızın uygun olduğu izoterm modeli oldu. Ayrıca D-R izoterm modeli için bulunan D-R adsorpsiyon serbest enerjisi, hem doğal hem de aktifleştirilmiş kil için 8 kJ/mol değerinden küçük bulundu. Bu sonuç adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu gösterdi. Termodinamik hesaplamalar neticesinde hesaplanan Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan küçük çıkması bizlere çalışmamızın istemli meydana geldiğini gösterdi.

Isotherm and Thermodynamic Calculations of Adsorption Method for Removal of Crystalline Violet Dyestuffs from Wastewater Using Koçpınar/Siirt Clay

Abstract

Keywords

Adsorption;
Clay;
Dyestuff;
Isotherm;
Thermodynamic

In our research, it was tried to remove crystal violet, one of the dyestuffs known to be carcinogenic, from aqueous solutions with Siirt/Koçpınar clay. In the first stage, the clay was used in its natural state (KO) without being modified, and in the second stage, the same processes were repeated with Siirt/Koçpınar clay (KA) activated with HNO₃. As a result of adsorption, the data were applied to D-R, Langmuir and Freundlich isotherm models. As a result of the calculations, the best efficiency was obtained in pH 5 environment with 0.4 g adsorbent dosage. As a result of the study, 59.48% removal was achieved for KO adsorbent and 83.97% for KA adsorbent. The Freundlich isotherm model, in which the correlation coefficient was calculated as greater than 0.99, showed that our adsorption study was suitable for this model. In addition, the D-R adsorption free energy found for the D-R isotherm model was found to be less than 8 kJ/mol for both natural and activated clay. This result showed that the adsorption process is physical. The negative Gibbs free energy values calculated as a result of thermodynamic calculations showed us that our work occurred spontaneously.

1. Giriş

Biz insanlar çevremiz ile her an etkileşim içindeyiz fakat bu etkileşimin tüm zamanlarda olumlu bir seyir izlediğini söylemek maalesef mümkün değildir. Bizlerin bilinçli veya bilinçsiz bir şekilde doğaya bıraktığı atık maddeler toprağa, suya ve havaya karışarak oralarda kirliliğe neden olmakta böylece canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakabilmektedir (Galip 2006). Elbette çevrenin kirlenmemesi bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması yolunda önemlidir fakat kirlenen çevrenin etkin yöntemler ile temizlenmesi de bir o kadar gereklidir. Bu olumsuz etkilerin azaltılması amacıyla bilim insanları birçok yöntem geliştirmek adına çalışmalarını halen devam ettirmektedirler (Cakmak 2004; Chen 2004; Ece 2021). Örneğin kumaş ya da elyaf gibi tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılan boyar maddelerin kirlendiği tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan adsorpsiyon (Teğin *et al.* 2022), bilim insanları tarafından yürütülen çalışmalar neticesinde geliştirilmiştir. Akif çamur (Cakmak 2004), kaolin (Riza *et al.* 2011), aktif karbon (Depci *et al.* 2011), pomza (Kul *et al.* 2017), diatomit (Kul *et al.* 2010) ve bitki atığı (Kul *et al.* 2018) gibi porlu yapıların kullandığı adsorpsiyon işlemi, ortamdaki kirleticilerin Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle uzaklaştırılması prensibine dayanır (Alacabey 2014). Adsorpsiyonun çokça kullanılmasının nedeni bu yöntemin etkili olması kadar maliyet bakımından da uygun olmasından kaynaklanmaktadır (Demir and Yalçın 2014). Çünkü su arıtımı gibi işlemlerin etkili ve uygun maliyetle gerçekleştirilmesi, yöntemin sürdürülebilirliği açısından gereklidir.

Yılda yaklaşık 7×10^4 ton tekstil boyar maddesinin üretildiği ve bunun da büyük bir kısmının atık sulara deşarj edildiği tahmin edilmektedir (Önal and Tantekin 2018). Bu boyar maddeler anyonik veya katyonik olabilen ve suda çok iyi çözünen bileşiklerdir. Kanser gibi hastalıklara neden oldukları bilinen bu bileşikler (Srivastava 2004) canlılar için zararlıdır. Tüm canlılar hayatta kalabilmek için suya ihtiyaç duyarlar (Atasoy *et al.* 2011), bu durum kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılmasının ne kadar elzem olduğunu göstermektedir. Çalışmamızda kullandığımız kristal vyolet (KV), sözü

edilen kirleticilerden biri olup, trifenilmetan grubunda yer alan katyonik bir boyar maddedir (Alacabey 2022a). İpek ve pamuk gibi ürünlerin boyanması, boya ve mürekkep imalatı, veteriner hekimlikte bakteriyostatik ajan olarak kullanma, kümes hayvanlarında parazit ve mantar önleyici olarak besin takviyesi, insan derisinde dezenfektan olarak tüketilme gibi oldukça geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Bu kadar kullanım alanlarına karşın KV, kanserojendir. Ayrıca katyonik bir yapıya sahip olduğu için de gözde tahrişlere ve korneada kalıcı hasarlara yol açabilmektedir. Aşırı durumlarda ise solunum sorunlarına ve böbrek yetmezliğine neden olabilmektedir (Chakraborty *et al.* 2011).

Adsorpsiyon işlemlerimizde Siirt il sınırları içine yer alan Koçpınar köyünden temin edilen kil kullanılmıştır. Temin edilen adsorbent öncelikle doğal şekli ile (KO) adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmış sonrasında da işlemler nitrik asit ile yüzey aktivasyonu yapılan kil (KA) ile tekrar edilmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinin yürütülmesi sırasında pH, temas süresi, adsorbent dozajı, derişim ve sıcaklığın etkisi incelenerek veriler izoterm ve termodinamik hesaplamalara uygulanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasallar

Adsorpsiyon işleminde Sigma – Aldrich firması tarafından temin edilen kristal vyolet ($C_{25}H_{30}ClN_3$), HCl, NaOH ve HNO_3 analitik saflıkta kullanılmıştır.

2.2. Karakterizasyonda kullanılan cihazlar

KO ve KA killerinin yapısal özellikleri, literatürde rapor edildiği şekilde hazırlandı (Riza *et al.* 2011). KO ve KA killerinin yapısal grupları belirlenirken fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisinde $500 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ aralığı kullanıldı. Adsorbentlerin morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM, Zeiss model taramalı elektron mikroskopundan yararlanıldı. Yüzey alanının hesaplanması, Brunauer–Emmett–Teller (BET, Nova 2200e Quantachrome Instruments) cihazı ile gerçekleştirildi. Çözelti ortamındaki boyar madde konsantrasyonu UV-Vis. spektrofotometresi (Pg instruments, T80+ için $\lambda_{max}=590 \text{ nm}$ 'lik) kullanılarak hesaplandı.

2.3. Deneylerde kullanılan cihazlar

Selecta, pH-2005 marka pH metre, Julabo, Model ED marka ısıtmalı su banyosu, Thermo Scientific, Telesystem 15.07 with Telemodul 15 marka manyetik karıştırıcı ve Nüve Nf 200 marka santrifüj cihazı.

2.4. KO kilinin özellikleri

2.4.1. XRF analizi

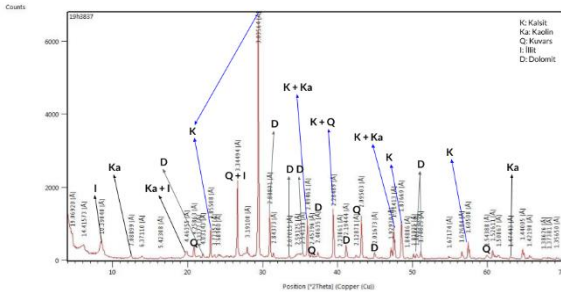
Çalışmalarda kullanılan doğal kil, Siirt ilinin Koçpınar köyünden temin edildi. Köyün 3 km doğusunda ve yüzey kabuğunun 10 cm derininden alınan adsorbent bileşimlerinin belirlenmesi için X-ışınları Floresans spektrometresi (XRF) analizine tabi tutularak analiz sonuçları tablo 1'de sunuldu.

Çizelge 1. KO kilinin XRF analizi sonucunda bulunan bileşenlerin % değerleri

A.Za	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
27.00	0.6	1.2	31.7	3.7	0.1	4.9	0.1	6.3	24.0	0.2

2.4.2. XRD analizi

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan KO kilinin yapısında bulunan minerallerin tespit edilmesi amacıyla adsorbent XRD analizi yapıldı. Elde edilen XRD şeması şekil 1'de sunuldu.



Şekil 1. KO kiline ait XRD grafiği

KO adsorbentine ait XRD grafiğine baktığımız zaman kilimizin saf olmadığı birden fazla kil minerali içerdiği görülmüştür. Kaolinit mineraline ait difraksiyon pikleri yaklaşık 12.4° (7.08 Å), 19.8° (4.46 Å), 37° (2.49 Å), 46.9° (1.91 Å) ve 63° (1.47 Å) görülmüştür (Gülcan et al., 2017; Meroufel et al., 2013). Kalsit mineraline ait pikleri ise 23° (3.85 Å), 29.4° (3.03 Å), 39.4° (2.28 Å), 48.5° (1.87 Å) civarlarında görmekle beraber yaklaşık 37° (2.49 Å) ve 47° (1.92 Å) piklerinde de kaolinit ile beraber görülmektedir (Altay et al., 2017; Deng et al., 2010; Doğan, 2018). İllit pikleri yaklaşık olarak 8.73° (10.39 Å) seviyelerinde pik verdiği gibi 19.8° (4.46 Å) civarlarında kaolinit ile 26.9° (3.34 Å) seviyesinde de kuvars ile pik vermiştir (Wachowiak et al., 2012). Kuvars kilimizin yapısında bulunan bir diğer

mineraldir. Bu mineral yaklaşık 21° seviyelerinde 4.25 Å, 36.5° civarında 2.45 Å, 42.1° civarında 2.12 Å ve 60° civarında ise 1.54 Å pik vermiştir (Özbay, 2014; Şen and Yakupoğlu, 2022; Tahiri et al., 2014; Zuo et al., 2016). Adsorbentin yapısında bulunan başka bir kil minerali dolomittir. Dolomit minerali 4.03 Å ile 22°, 2.88 Å ile 31°, 2.67 Å ile 33.5°, 2.54 Å ile 34.5°, 2.19 Å ile 41° ve 2.01 Å ile 46° seviyelerinde görülmüştür (Deng et al., 2010; Kalinkin et al., 2021). Verilen pikler ve elde edilen sonuçlar literatür verileri ile uyum arz etmektedir.

2.5. KA kilinin hazırlanması

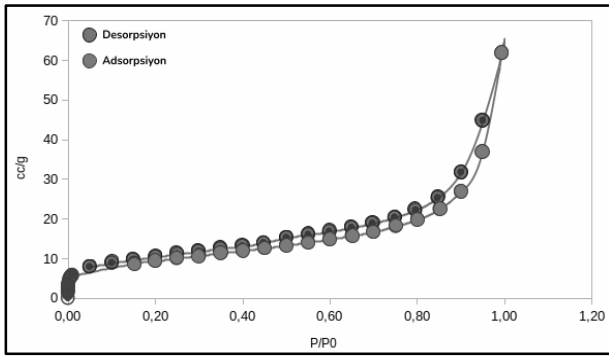
İlk aşamada KO adsorbentinden 10 g tartılarak 1.7 L distile su içinde 12 saat süreyle 150 rpm karıştırma hızı ile yıkanarak safsızlıklar giderildi (Alcabey 2006; Erol et al. 2019; Alcabey 2022c). Ardından karışımımız sıvı ve katı fazların birbirinden ayrılmasına kadar oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Ayırma işleminin ardından süzülen kil, bir hafta süresince oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı (Alcabey 2006). Kurutma işleminin sonrasında adsorbentler desikatörde saklandı.

3. Bulgular ve tartışma

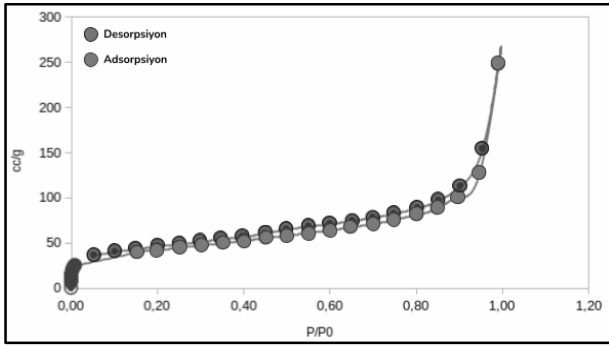
3.1. KO ve KA kilerinin karakterizasyonu

3.1.1. BET analizi

KO ve KA kilerinin yüzey alanları N₂ gazında BET yöntemi ile tespit edilerek elde edilen sonuçlar şekil 2, şekil 3 ve tablo 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. KO kilinin adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği



Şekil 3. KA kilinin adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği

Çizelge 2. KO ve KA adsorbentlerine ait BET analizleri

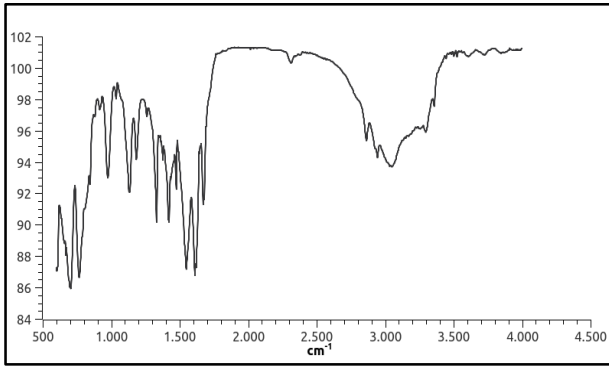
	KO	KA
Mikro gözenek hacmi (cc/g)	0.002	0.014
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	4.275	29.637
Dış yüzey alanı (m ² /g)	28.751	118.321
Toplam gözenek hacmi (cc/g)	0.009575	0.3844
Ortalama gözenek yarıçapı (Å)	57.98	51.96
Toplam yüzey alanı (m ² /g)	33.026	147.957

Verilen sonuçlar değerlendirildiğinde KO kilinin yüzey alanı 33.026 m²/g olarak hesaplanmasına karşın KA adsorbenti için bu değer 147.957 m²/g olarak bulunmuştur. Bu artışın, asit ile modifikasyon sonrasında adsorbentin yapısında yer alan karbonat gruplarının CO₂ olarak ayrılmasının sonrasında meydana gelen gözeneklerden oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 1 ve şekil 2’de verilen desorpsiyon ve adsorpsiyon grafiklerinde de görüldüğü gibi adsorbent izotermelerinin IUPAC sınıflandırmasına göre tip II b izoterm tipine uyduğunu söyleyebiliriz (Alacabey *et al.* 2020;

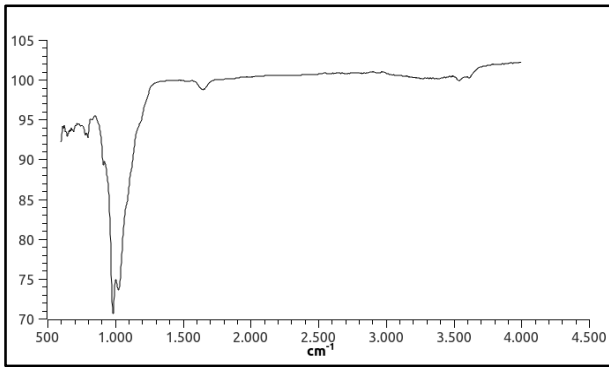
Alacabey 2022c). Bununla beraber adsorbentlerin gözenekleri hakkında bilgilerin yazıldığı Tablo 2’den mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek alanlarının yaklaşık olarak 7, dış yüzey alanlarının ise yaklaşık 4 kat arttığı söylenebilir. Ayrıca toplam gözenek hacminin artış gösterdiği fakat ortalama gözenek çapının ise azaldığı görülmüştür. Adsorbentlerin ortalama gözenek çaplarının 500 Å ile 20 Å arasında olmaları killerin mezo gözenek yapılı olduklarını göstermiştir.

3.1.2. FTIR analizi

KO ve KA killeri için verilen FTIR grafiklerinin yer aldığı Şekil 4 ile Şekil 5’i incelediğimizde yayvan ve geniş 3026 cm⁻¹deki pikin karakteristik OH grubuna işaret ettiği söylenebilir. 2307 cm⁻¹de çizilen pik atmosferik CO₂’yi göstermekle beraber 1611 cm⁻¹deki keskin pik adsorbent içinde adsorbe edilen su moleküllerine aittir. Kalsit titreşimini işaret eden pik 1416 cm⁻¹de seviyelerinde iken, Si-O’ya ait pikse 1128 cm⁻¹ seviyelerinde görülmüştür. Al-OH-Al deformasyonlarını, 970 cm⁻¹ bölgesinde görmek mümkündür. 696 cm⁻¹ ve 760 cm⁻¹ titreşimleri Si-O-Al ve farklı Si-O kuvars tepe noktalarını göstermektedir. Bunlara ek olarak 2940 ve 2857 cm⁻¹ bölgelerinde kilin yapısında yer alan kuartner amonyum tuzunun organik zincirindeki CH₂ gruplarının simetrik ve asimetrik uzamasını gösteren bantların görüldüğü söylenebilir. KO kilinin FTIR spektrumunda kalsit titreşimlerini gösteren pikler KA spektrumunda görülmemektedir. Bu durum KO kilinin nitrik asit ile aktivasyonu sonucunda kildeki karbonatların CO₂ olarak parçalanıp ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca elde edilen veriler karşılaştırıldığında ise KO adsorbentinin KA malzemesine göre daha fazla nem içerdiği anlaşılmaktadır. Bulgular literatüre uygundur (Rezende *et al.* 2018; Ece 2021).



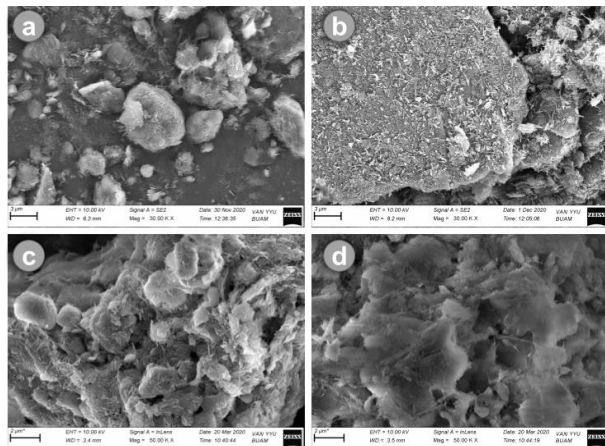
Şekil 4. KO kiline ait FTIR grafiği



Şekil 5. KA kiline ait FTIR grafiği

3.1.3. SEM analizi

KO ve KA adsorbentlerinin adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyon sonrasında alınan SEM görüntüleri Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. KO ve KA adsorbentlerine ait SEM görüntüleri (a. KO adsorbenti, b. KA adsorbenti c. KV boyar maddesi ile muamele edilmiş KO adsorbenti, d. KV boyar maddesi ile muamele edilen KA kili)

Adsorpsiyondan önce, heterojen bir görünüm arz eden kil yüzeylerinin kısmen küresel gözeneklere

sahip olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon ardından ise bu gözeneklerin boyar madde tarafından işgal edildiği böylece daha homojen bir yüzey gösterdiği söylenebilir.

3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları 298 K, 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıkları, 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g ve 1 g adsorbent miktarları ile 50 ppm, 80 ppm, 100 ppm, 120 ppm ve 150 ppm çözelti derişimlerinde çalışılmıştır. İşlemler neticesinde adsorplanan boyar maddenin yüzde miktarı (% adsorpsiyon), denge sırasında birim kil yüzeyinde adsorplanan madde miktarı (q_e) ve t anında birim kil yüzeyinde tutunan madde miktarı (q_t) 1, 2, 3 eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ ads.} = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i} \quad (1)$$

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

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (3)$$

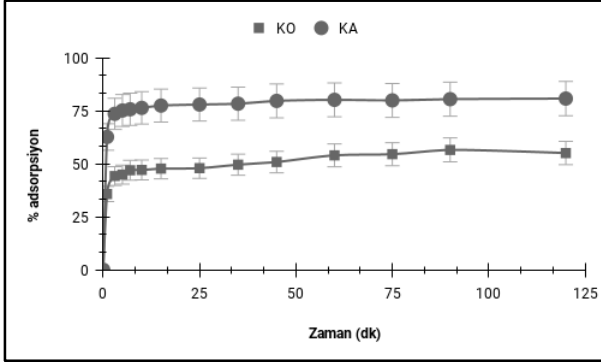
Eşitliklerde; C_e : adsorpsiyon işleminin ardından çözelti ortamında artı kalan boyar madde derişimini (ppm), C_i : KV boyar maddesinin başlangıç derişimini (ppm), V: çözeltinin hacmini (L), m: KO ve KA adsorbentlerinin kütlesini (g) göstermektedir.

3.2.1. Temas süresinin KV adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon işleminde çözeltinin dengeye ulaştığı sürenin bulunması için stok çözeltiden uygun seyreltme ile hazırlanan 250 mL hacim ve 100 ppm derişimlerde 2 adet KV çözeltisi, su banyosuna bırakıldı. Ardından 400 rpm karıştırma hızında 303 K sıcaklığa kadar bekletildi. Sıcaklık dengesi sağlandığında boyar madde çözeltilerinden ilkinde 0.5 g KO, ikincisine ise aynı miktarda KA kili ilave edildi. Çalışma boyunca çözeltilerden 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 90, 120. dakikalarda 1.5 mL numune alındı. Son aşamada ise 2000 rpm dönme hızında 3 dakika boyunca santrifüj edilen numuneler

590 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrofotometre cihazında okundu.

Her iki adsorbentler üzerine KV boyar madde adsorpsiyonu ile temas süresi arasındaki ilişkiyi gösteren çalışma sonuçları şekil 7'de gösterilmiştir.



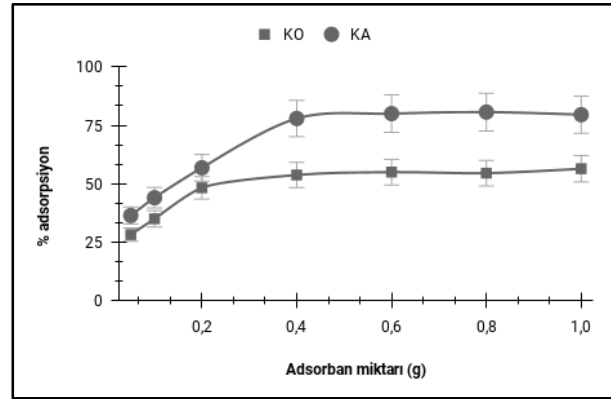
Şekil 7. KO ve KA kili üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon denge noktası çalışması (C_0 : 100 ppm, V : 0.25 L, m : 0.5 g, T : 303 K)

Zaman - boyar madde giderim oranı arasındaki ilişkiyi gösteren şekil 7'ye baktığımızda, KO kilinin yüzeyine tutunan boyar madde miktarının ilk zaman aralığında hızlı bir şekilde meydana gelmesine rağmen ilerleyen zaman dilimlerinde yavaşlayan bir seyir izlediği ve yaklaşık 25. dakikadan sonra grafiğin yatay bir pozisyon seyrettiğini görülmektedir. Benzer durum KA kili için çizilen grafikte de görülmektedir. Bu seyir 60. dakika civarına kadar az bir yükselme kaydetmesine karşın 60. dakikadan sonra gözle görülür bir yükselme göstermemiştir. Bu durum kil gözeneklerinin başlangıçta hızlı bir biçimde dolmasından ve bu zaman zarfında doyuma ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu süreye denge süresi denilmektedir (Öztürk *et al.* 2020) bundan dolayı çalışmamızda kullandığımız KO ve KA adsorbentleri için 60. dakika denge noktası olarak belirlenmiştir.

3.2.2. Adsorbent miktarının KV adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon işleminde optimum adsorbent dozajının belirlenmesi için KO kilinden; 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g ve 1 g kütlelerde yedi adet numune tartıldı. Daha sonra stok çözeltiden uygun

seyretme yöntemi ile 100 mL hacim ve 100 ppm derişimlerde yedi farklı çözelti hazırlanarak 400 rpm karıştırma hızında denge sıcaklığına ulaşması için bekletildi. Çözeltiler ile ortam arasındaki sıcaklık sabit bir değere ulaştıktan sonra tartılan farklı kütleli killer bu çözeltilere eklendi. Denge süresinde çözeltilerin her birinden alınan 1.5 mL'lik numuneler 2000 rpm dönme hızında 3 dakika boyunca santrifüj edildikten sonra 590 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrofotometre cihazında okundu. Böylece adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (C_e) hesaplandı. İşlem KA kili kullanarak da tekrar edildi. Adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi şekil 8'de gösterilmiştir.



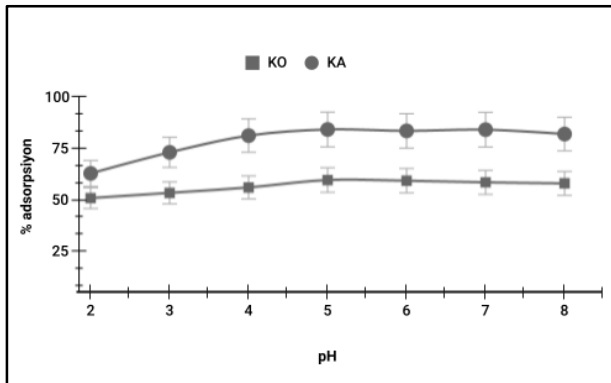
Şekil 8. KO ve KA kili üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon adsorbent miktarı çalışması (V : 0.1 L, C_0 : 100 ppm, T : 303 K, t : 60 dk.)

Düşük adsorbent miktarından daha yüksek adsorbent miktarına doğru gidildikçe adsorpsiyon miktarında artış gözlenmiştir ama bu artış, belirli dozaj sonrasında killerin birbiri üstüne yığılmalarından kaynaklı olarak azalma eğilimi sergilemektedir. Bundan kaynaklı olarak çalışmamızda 0.4 g kil miktarına kadar artış görüldüğü halde bu miktardan fazla adsorbent ortamında yükseliş gözlemlenmemiştir. Bu nedenle çalışmamızda optimum adsorbent miktarı 0.4 g olarak belirlenmiştir. Benzer durum (Padmavathy *et al.* 2016; Öter 2021) çalışmalarında da rapor edilmiştir.

3.2.3. Başlangıç pH değerlerinin KV adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Başlangıç pH değerlerinin tutunma işleminde etkinliğini bulmak için başlangıç pH değerleri 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 olan (100 ppm derişim ve 100 mL hacimlerde) yedi adet çözelti hazırlandı. Adsorbent dozu olarak 0.4 g KO kilinin kullanıldığı çalışmamızda çözeltiler, 303 K denge sıcaklığında ve 400 rpm karıştırma hızında denge süresine (60 dk.) kadar bekletildi. Son aşamada ise ortamlardan alınan 1.5 mL'lik numuneler 2000 rpm dönme hızında 3 dakika boyunca santrifüj edildi. Santrifüj sonrasında numuneler, 590 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrofotometre cihazında okundu böylece adsorplanmadan arta kalan boyar madde derişimi (Ce) hesaplandı. Başlangıç pH değerlerinin tutunma işleminde etkinliğini bulmak için yapılan çalışma KA kili kullanarak da tekrar edildi.

Başlangıç pH değerleri ile boyar madde giderimi arasındaki ilişkiyi ifade eden Şekil 9'a baktığımızda KO ve KA killeri için pH 5 ortamında % 59.48 ve % 83.97 oranındaki giderimle en yüksek adsorpsiyon oranı elde edildiği görülmektedir. Buna karşın bu oran pH 5 değerinden az ve yüksek değerlerde ise azalma eğilimi göstermiştir.



Şekil 9. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin pH çalışması (V: 0.1 L, Ci: 100 ppm, T: 303 K, m: 0.4 g, t: 60 dk.)

pH 5 değerinden yüksek çözeltilerde verimin düşmesi, ortamdaki OH⁻ fazlalığından kaynaklandığı ve bu durumun katyonik yapıli boyar maddenin tutunmasını engellediği düşünülmektedir. Düşük pH değerlerinde ise adsorbent üzerindeki negatif yük

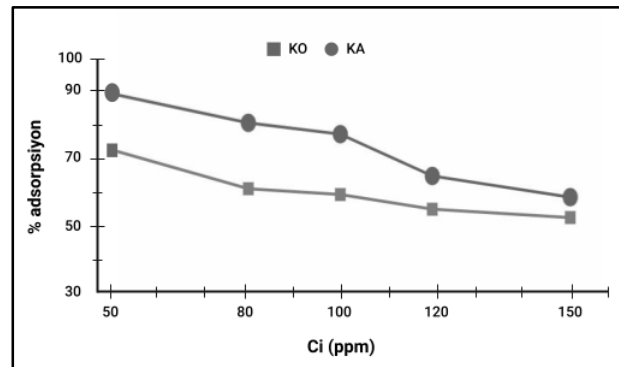
bölgelerinin azalmasına bağlı olarak yüzeydeki pozitif yüklü alanların artması sonucunda elektrostatik itme ile katyonik yapıdaki boyar maddenin daha az tutunmasına neden olduğu ifade edilebilir. Bu durumlar pH 5 değerinden küçük ve büyük ortamlarda tutunmanın azalan bir seyir izlemesine neden olduğu söylenebilir.

3.2.4. KV adsorpsiyonu üzerinde derişimin etkisi

Derişimin, adsorpsiyon üzerindeki etkisini bulmak amacıyla ilk olarak 50 ppm, 80 ppm, 100 ppm, 120 ppm ve 150 ppm derişimlerde ve 100 mL hacimlerde beş adet çözelti hazırlandı. Daha sonra 303 K sabit sıcaklık altında çözeltiler 400 rpm karıştırma hızında bekletildi. Sıcaklık dengeye ulaştıktan sonra her bir çözeltiliye 0.4 g KO adsorbenti eklendi. 60 dakika sonunda çözelti ortamından 1.5 mL'lik numune alındı. Son aşamada 2000 rpm dönme hızında 3 dakika süreyle santrifüj edilerek UV-Vis. spektrofotometre cihazında 590 nm dalga boyunda okundu. Çalışma ayrıca KA kili kullanılarak da tekrar edildi.

KV adsorpsiyonunun derişimin ile etkileşimini gösteren grafik Şekil 10'da verilmiştir.

Çalışma sonuçları bizlere, KV derişiminin artması ile killerin yüzeyinde tutunma kapasitesinin azaldığını böylece verimin düşmesine neden olduğunu göstermiştir (Gürkan and Çoruh 2017; Kopaç and Elvan 2019; Demir and Kalpaklı 2020) çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 10. KO ve KA adsorbentleri ile KV boyar madde gideriminde derişimin etkisi (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L, T: 303 K)

3.2.5. İzoterm çalışmaları

Denge sırasında kil üzerinde adsorplanan KV konsantrasyonu ile adsorpsiyona uğramayan KV derişimi arasındaki bağlantıyı görmek için veriler; 303 K sıcaklık, 0.4 g adsorbent miktarı ve pH 5 çözelti ortamında Freundlich, D-R ve Langmuir izoterm modellerinde test edilerek elde edilen sonuçlar tablo 4'te gösterilmiştir. Bu hesaplamalarda tablo 3'te verilen eşitlikler kullanılmıştır. Eşitliklerdeki; C_e :

denge sırasında çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimini (ppm), T : sıcaklığı (K), K_L : Langmuir izoterm sabitini (L/mg), q_m : adsorbent yüzeyinde tutunan maksimum madde miktarını (mg/g), R : İdeal gaz sabitini (8.314 j/mol), D : D-R izoterm sabitini (mol^2/kJ^2), E : D-R adsorpsiyon serbest enerjisini (kJ/mol), q_e : denge sırasında adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarını (mg/g), ϵ : Polanyi potansiyelini göstermektedir.

Çizelge 3. Hesaplamalarda yararlanılan izoterm bağlantıları

İzoterm	Lineer bağlantı	Grafik	Eşitlik	Ref.
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right)$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e	(4)	(Behnamfard and Salarirad 2009)
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$	(5)	(Acet et al. 2018)
D-R	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = \left[\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \right]$	$\ln q_e$ vs ϵ^2	(6)	(Kireç et al. 2021)

Çizelge 4. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyonu için bulunan izoterm hesaplamaları (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.4 g, T: 303 K)

		KO	KA
Langmuir	K_L	0.0209	0.0533
	q_m	79.5367	52.1246
	R^2	0.9115	0.9847
Freundlich	n	1.3409	1.6458
	$1/n$	0.7458	0.6076
	K_F	2.4699	4.3319
	R^2	0.9974	0.9906
D-R	q_m	26.6922	27.1160
	E	0.2376	0.3286
	D	8.8597	4.6299
	R^2	0.8641	0.8956

izoterm çalışmasında hangi modelin daha iyi sağladığını ifade eden korelasyon katsayısı (R^2), Freundlich izoterm hesaplamalarında 0.99'dan büyük bulunmuştur. Bu yüzden çalışmamızın Freundlich izoterm modeline diğer modellere göre daha fazla uyduğu söylenebilir. Freundlich izoterm modeli bizlere çok tabakalı bir tutunmanın ve bu tutunmanın killerin tüm yüzeyinde farklı olduğunu söylemektedir. Çalışma neticesinde Freundlich izoterm sabitlerinden olan n değerleri ve $1/n$ değerlerinin 1-10 ve 0-1 arasında bulunması tutunmanın Freundlich izoterm modeline uygunluğunu düşündüren diğer bir sonuçtur (Alcabey 2022b).

Hesaplanan D-R adsorpsiyon serbest enerjisinin (E) tüm killerde 8 kJ/mol'dan düşük bulunması fiziksel bir adsorpsiyon meydana geldiğini göstermiştir.

3.2.6. Termodinamik çalışmalar

ΔH° (kJ/mol), ΔG° (kJ/mol) ve ΔS° (kJ/mol.K) verilerinin hesaplanması adsorpsiyonun nasıl işlediği hakkında bize yol göstermesi açısından önemlidir.

ΔG° Gibbs serbest enerji olarak tanımlanır. Gibbs serbest enerji değerinin sıfırdan küçük bir değer alması adsorpsiyon mekanizmasının kendiliğinden meydana geldiğini ifade eder.

ΔG° değerini hesaplamak için öncelikle K_c değerinin hesaplanması gerekir. K_c değeri eşitlik 7 kullanılarak bulunabilir.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

Ardından bulunan K_c değeri, 8 numaralı bağıntıda gerekli yere yazılarak ΔG° hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$\ln K_c = \left[\frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{T} \right] \frac{1}{R} \quad (9)$$

Son basamakta ise 9 numaralı eşitlikteki $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı çizilen grafiğin eğiminden ΔH° 'ı ve kesişim noktasından ise ΔS° 'yi bulabiliriz. Hesaplama basamakları kullanılarak hesaplanan parametreler Tablo 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. KO ve KA killeri ile KV boyar maddesinin uzaklaştırılmasında hesaplanan termodinamik parametreler (C_i : 50 ppm)

	T, (K)	ΔG° , (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
KO	298	-0.4312	
	303	-1.0546	20.8342
	313	-1.9341	0.0720
	323	-2.0202	
KA	298	-1.5017	
	303	-1.9872	14.0082
	313	-2.4617	0.0525
	323	-2.6151	

Hesaplanan termodinamik verilere baktığımızda KO ve KA killeri ile yapılan adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini ΔG° değerlerinin negatif değerlerinde anlaşılmıştır (Alkan *et al.* 2014). Ayrıca pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyonun ısı alan bir proses olduğunu (Depci *et al.* 2011), ΔS° verilerinin sıfırdan büyük olması ise düzensizliğin arttığını göstermiştir. ΔH° değerlerinin 40 kJ/mol'dan küçük olması prosesin fiziksel olduğuna işaret etmiştir (Kul *et al.* 2010; Caliskan *et al.* 2011; Akpomie *et al.* 2015). Adsorpsiyon işlemi, fiziksel mekanizma yoluyla kendiliğinden gerçekleşir (Alacabey *et al.* 2021).

4. Sonuçlar

KO ve KA killeri ile KV boyar maddesinin uzaklaştırılması 298 K, 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıkları, 50 ppm, 80 ppm, 100 ppm, 120 ppm ve 150 ppm çözelti derişimleri, 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g ve 1 g şeklinde farklı adsorbent miktarları ve başlangıç pH değerleri pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7 ve pH 8 olan yedi farklı başlangıç pH değerlerinde araştırıldı. KV'nin killer üzerindeki adsorpsiyonu ile zaman arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, tutunan KV miktarının doyuma ulaşması için gerekli zaman yaklaşık 60 dakika olduğu tespit edildi.

BET yöntemi ile hesaplanan gözenek yapılarına baktığımızda, KO kili için mikro ve mezo gözenekleri sırasıyla 4.275 m²/g, 28.751 m²/g olarak hesaplanmış iken, KA kili için bu değerler sırasıyla 29.637 m²/g, 118.321 m²/g olarak hesaplandı.

Kil dozajı ve KV adsorpsiyonu arasındaki bağıntıyı görmek için icra ettiğimiz çalışma sonucunda 0.4 g kil miktarının her iki adsorbent için de optimum dozaj miktarı olduğu görüldü.

KV boyar maddesinin arıtılmasında araştırdığımız diğer bir yöntem ise pH çalışmasıdır. Bu çalışmada 0.4 g kil kullanılarak KO ve KA killeri en iyi giderimin hangi başlangıç pH değerinde olduğu araştırıldı. Çalışma neticesinde pH 5 değerine sahip çözelti ortamında meydana gelen giderimin her iki kil için de diğer pH değerlerine göre daha fazla

olduğu hesaplandı. 303 K sıcaklık ve 100 ppm derişimde icra edilen bu çalışma sonucunda KO ve KA adsorbentleri için sırasıyla % 59.48 ve % 83.97 giderim elde edildi.

İzoterm hesaplamaları bizlere her iki adsorbentin adsorpsiyon işlemlerinin Freundlich izoterm modeline uyduğunu gösterdi. Bu hesaplamalar sonucunda n değeri 1-10, 1/n değeri ise 0-1 arasında hesaplandı. Bizler elde edilen veriler ışığında adsorpsiyon çalışmamızın heterojen bir şekilde meydana geldiğini ve tutunmanın ise multi tabakalı olduğunu söyleyebiliriz.

Termodinamik hesaplamalar neticesinde ise bütün ΔG° değerlerinin sıfırdan küçük bulunması, adsorpsiyonun istekli bir şekilde meydana geldiğini gösterdi. Ek olarak hesaplanan tüm ΔH° değerlerinin pozitif olması çalışmamızın ısıtılan bir çalışma olduğunu, ΔS° hesaplamalarının sıfırdan büyük olması ise adsorpsiyonun entropisinin arttığını ifade etti.

Teşekkür

Bu araştırma makalesi "Bazı Boyar Maddelerin Doğal Ve Modifiye Edilmiş Kil Minerali Koçpınar/Siirt Üzerindeki Adsorpsiyonunun İzoterm Kinetik ve Termodinamik Analizi" isimli tez çalışmadan derlenmiştir. Ayrıca bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2018-7334 No'lu proje olarak desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı ilgili kuruma teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Acet, Ö., Baran T., Erdönmez, D., Aksoy, N. H., Alacabey, I., Menteş, A., Odabaşı, M., 2018. O-carboxymethyl chitosan Schiff base complexes as affinity ligands for immobilized metal-ion affinity chromatography of lysozyme. *Journal of Chromatography A*, **1550**, 21-7.

Akpmie, 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), 757-67.

Alacabey, İ., 2006. Bazı ağır metallerin (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 134.

Alacabey İ., 2014. Doğal ve aktive edilmiş Van Gölü sediment (dip çamuru) örneklerinin bazı ağır metallerle adsorpsiyonunun izoterm ve termodinamik analizi, Doktora tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 163.

Alacabey, İ., 2022a. Adsorptive Removal of Cationic Dye From Aqueous Solutions using Bardakçı Clay. *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*, **6**(1), 80-90.

Alacabey, İ., 2022b. Antibiotic Removal from the Aquatic Environment with Activated Carbon Produced from Pumpkin Seeds. *Molecules*, **27**(4), 1380.

Alacabey, İ., 2022c. Endosulfan Elimination Using Amine-Modified Magnetic Diatomite as an Adsorbent. *Frontiers in chemistry*, **10**, 1-11.

Alacabey, İ., Acet Ö., Önal B., Dikici E., Karakoç V., Gürbüz F., Alkan H., Odabaşı M., 2021. Pumice particle interface: a case study for immunoglobulin G purification. *Polymer Bulletin*, **78**(10), 5593-607.

Alacabey, İ., Kul A. R., Şakir E., Alkan H., 2020. Van gölü doğal sediment ve modifiye sediment üzerine krom (III) adsorpsiyonu (izoterm ve termodinamik analiz çalışması). *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **11**(3), 1225-32.

Alkan, S., Kul, A. R., Alacabey, İ., Necmi, E., 2014. Polifenol Oksidaz Enziminin Aktif Karbonla Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **3**(1), 69-78.4

Atasoy, N., Mercan, U., Alacabey, İ., Kul A. R., 2011. Levels of heavy metals and certain macro elements in potable and tap water at Van City Center. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **39**(4), 391-6.

Altay, T., Yağmurlu, F., Şentürk, M., Murat, A., 2017. Temelli (Ankara) Neojen Havzasındaki Sedimanter Birimlerin Jeolojisi ve Mineralojisi ile ilgili İlk Verilerin

- Değerlendirilmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **17**, 1096–1108.
- Behnamfard, A., Salarirad, M. M., 2009. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **170**(1), 127-133.
- Cakmak, M., 2004. Basic blue 41 boyar maddesinin anaerobik ve aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 73.
- Caliskan, N., Kul, A. R., Alkan, S., Sogut, E. G., Alacabey İ., 2011. Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, **193**, 27-36.
- Chakraborty S., Chowdhury S. and Saha P. D., 2011. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, **86**(4), 1533-41.
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, **38**(1), 11-41.
- Demir, B., Kalpaklı, Y., 2020. İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **10**(1), 309-319.
- Demir, E., Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, **7**(2), 70-79.
- Deng, S., Dong, H., Lv, G., Jiang, H., Yu, B., Bishop, M.E., 2010. Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China. *Chemical Geology*, **278**, 151–159.
- Depci, T., Alkan, S., Kul, A., Önal, Y., Alacabey, İ., Dişli, E., 2011. Characteristic properties of adsorbed catalase onto activated carbon based adiyaman lignite. *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**(9), 2371-2378.
- Doğan, Ö., 2018. Kalsiyum Karbonat Polimorflarının Oluşumuna Yaşlandırma Süresinin Etkisi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **8**, 227–236.
- Ece, M. Ş., 2021. Synthesis and characterization of activated carbon supported magnetic nanoparticles (Fe₃O₄/AC@ SiO₂@ Sulfanilamide) and its application in removal of toluene and benzene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **617**(2021), 126231.
- Erol, K., Yıldız, E., Alacabey, İ., Karabörk, M., Uzun L., 2019. Magnetic diatomite for pesticide removal from aqueous solution via hydrophobic interactions. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**(32), 33631-41.
- Galip, A., 2006. Küresel ısınma, nedenleri ve sonuçları. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, **46**(2), 29-43.
- Gülcan, M., Özcan, Y., Küçükuysal, C., 2017. An Experimental Study on the Mineralogical Characterization of the Sarıbeyli Kaolin Deposit (Çanakale, NW Turkey). *Mugla Journal of Science and Technology*, **3**, 4–8.
- Gürkan, E. H., Çoruh, S., 2017. Atık döküm kumu ile katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyon çalışmaları. *Celal Bayar University Journal of Science*, **13**(2), 515-521.
- Kalinkin, A.M., Gurevich, B.I., Kalinkina, E.V., Chislov, M.V., Zvereva, I.A., 2021. Geopolymers Based on Mechanically Activated Fly Ash Blended with Dolomite. *Minerals* **2021**, **11**(7), 700-715.
- Kireç, O., Alacabey, İ., Erol, K., Alkan, H., 2021. Removal of 17β-estradiol from aqueous systems with hydrophobic microspheres. *Journal of Polymer Engineering*, **41**(3), 226-234.
- Kopaç, T., Elvan, S., 2019. Bazik Kırmızı 46 tekstil boyasının Zonguldak kömüründen elde edilen farklı aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon davranışının karşılaştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **34**(3), 1227-1240.

- Kul, A., Alacabey, İ., Kılıç, N. Ç., 2010. Removal of Cobalt Ions from Aqueous Solution by Diatomite. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **38**(2), 85-93.
- Kul, A. R., Benek, V., Kaptanoğlu, S., 2018. Alkan S. and Vedat A. *Pyrus communis* Atığının Üzerine Sulu Çözeltilerdeki Metilen Mavisinin Adsorpsiyon İzoterm ve Termodinamik Çalışmaları. *Van Sağlık Bilimleri Dergisi*, **11**(1), 24-27.
- Kul, A. R., Benek, V., Selçuk, A., Onursal, N., 2017. Using natural stone pumice in van region on adsorption of some textile dyes. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, **4**(2), 525-536.
- Meroufel, B., Benali, O., Mohamed, B., Zenasni, M.A., Merlin, A., George, B., 2013. Removal of Zn (II) from Aqueous Solution onto Kaolin by Batch Design. *Journal of Water Resource and Protection*, **05**(07), 669-680.
- Önal, Y., Tantekin, T., 2018. Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyaalarının adsorpsiyonu. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **9**(2), 837-847.
- Öter, Ç., 2021. Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **9**(1), 480-492.
- Özbay, O., 2014. Malkara (Tekirdağ) Yöresindeki Kömüraltı Killerinin Mineralojik-jeokimyasal İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 113.
- Öztürk, M., Yıldız, S., Aslan Ş., 2020. Nikel (II) İyonlarının Atık Çay'a Biyosorpsiyonu: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmaları. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, **8**(4), 985-998.
- Padmavathy, K., Madhu, G., Haseena, P., 2016. A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. *Procedia Technology*, **24**, 585-594.
- Rezende, J., Ramos, V., Oliveira, H., Oliveira, R. M. P. B. and Jesus E., 2018. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using clay from Calumbi geological formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil. *Materials Science Forum*, **912**, 1-6.
- Kul, A. R., Depçi, T., Alacabey, İ., Alkan, S., Önal, Y., 2011. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of nickel adsorption onto natural and modified kaolinites. *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**(5), 1155-1166.
- Srivastava, S., Sinha, R., Roy, D., 2004. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, **66**, 319-329.
- Şen, G., Yakupoğlu, T., 2022. Mineral Assemblages and Clay Minerals Distribution in the Surface Sediments Around the Moralli Stream Drainage Basin and the East Coast of the Lake Van: Source, Transport and Paleoclimatological Approaches (Tuşba, Van/Turkey). *EJONS International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences*, **21**, 68-83.
- Tahiri, N., Khouchaf, L., Elaammani, M., Louarn, G., Zegzouti, A., Daoud, M., 2014. Study of the Thermal Treatment of SiO₂ Aggregate. *Materials Science and Engineering*, **62**, 1-8.
- Teğin, İ., Demirel, M. F., Alacabey, İ., Yabalak, E., 2022. Investigation of the effectiveness of waste nut shell-based hydrochars in water treatment: a model study for the adsorption of methylene blue. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **1**, 1-14.
- Wachowiak, J., Pawlikowski, M., Wilkosz, P., 2012. Lithostratigraphy of Zechstein evaporites of the central and north-western parts of the Mogilno Salt Diapir, based on boreholes Z-9 and Z-17. *Geology, Geophysics & Environment*, **38**, 115.
- Zuo, R.-F., Du, G.-X., Yang, W.-G., Liao, L.-B., Li, Z., 2016. Mineralogical and chemical characteristics of a powder and purified quartz from Yunnan Province. *Open Geosciences*, **8**(1), 607-611.

Araştırma Makalesi / Research Article

Synthesis and Spectroscopic Properties of Newly Tetrapyrazinoporphyrazine Containing Gadolinium(III) Acetate

Mehmet PİŞKİN^{1*}, Zafer ODABAŞ², Mahmut DURMUŞ³¹Çanakkale Onsekiz Mart University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Food Processing, Çanakkale, Turkey²Marmara University, Science Faculty, Department of Chemistry, Istanbul, Turkey³Gebze Technical University, Faculty of Basic Sciences, Department of Chemistry, Kocaeli, Turkey.

Corresponding author e-mail*: mehmetpiskin@comu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4572-4905>
zodabas@marmara.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0647-0404>
durmuş@gtu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0440-7345>

Geliş Tarihi: 22.03. 2023

Kabul Tarihi: 14.06.2023

Öz

A new tetrakis-(2-methylpyrazino)porphyrazinato gadolinium(III) acetate complex was synthesized. Elemental analysis, Fourier-Transform Infrared, Ultraviolet-visible, and fluorescence spectroscopy techniques clarified its structure. It can dissolve very well without aggregation in both Dimethyl sulfoxide and N, N-Dimethylformamide, which have high dielectric constant and high dipole moment from polar aprotic solvent type. Its aggregation property was also investigated in dimethyl sulfoxide at different concentrations, and it was determined to contain monomeric species. In addition, its fluorescence properties were investigated in Dimethyl sulfoxide, and the effect of gadolinium(III) acetate metal ion as a heavy rare earth element was determined. According to the findings in this study, it may be used as an electronic and optical material and in various technological applications such as photocatalytic applications. In addition, these findings may be useful for systems that include changes in pyrazinoporphyrazine-like forms.

Anahtar kelimeler

Tetrapyrazinoporphyrazine;
Gadolinium(III) acetate;
Synthesis; Aggregation;
Spectroscopic

Gadolinium(III) Asetat İçeren Yeni Tetrapirazinoporfirazinin Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri

Abstract

Yeni tetrakis-(2-metilpirazino)porfirazinato gadolinium(III) asetat kompleksinin sentezlenip, saflaştırılmasının ardından yapısı element analiz, Fourier-Transform Kızılötesi, Ultraviyole görünür ve Floresan spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Polar aprotik solvent olan ve yüksek dielektrik sabitine ve yüksek dipol momente sahip olan hem Dimetil sülfoksit hem de N,N-Dimetilformamid solventlerinde agregasyon yapmadan iyi bir şekilde çözünebilmektedir. Dimetil sülfoksitte hazırlanan belirli farklı konsantrasyon aralıklarındaki çözeltilerindeki agregasyon özelliği araştırılarak çoğunlukla monomerik türler içerdiği de belirlenmiştir. Ayrıca; dimetil sülfoksitte hazırlanan çözeltisinin floresan özellikleri incelenerek merkezinde ağır bir nadir toprak elementi olarak gadolinium(III) asetat metal iyonunun etkisi belirlenmiştir. Tetrakis-(2-metilpirazino)porfirazinato gadolinium(III) asetat, elektronik ve optik malzeme olarak ve fotokatalitik uygulamalar gibi çeşitli teknolojik uygulama alanlarında kullanılabilir ve pirazinoporfirazin benzeri formlardaki değişiklikleri içeren sistemler için de faydalı olabilir.

Keywords

Tetrapirazinoporfirazinin;
Gadolinium(III) asetat;
Sentez; Agregasyon;
Spektroskopisi

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

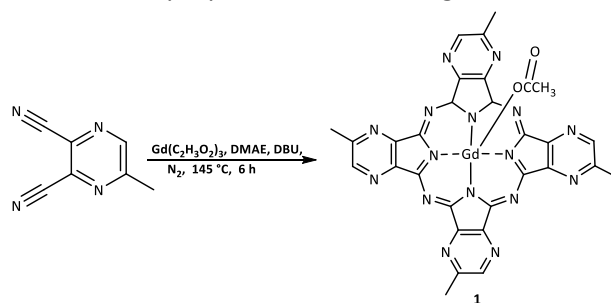
1. Introduction

Tetrapyrazinoporphyrazines (TPyzPzs), commonly known as "aza phthalocyanine or aza-phthalocyanine", are structures formed by the condensation of four pyrazine rings into the porphyrin skeleton. TPyzPzs are phthalocyanine aza

analogs with stronger acceptor properties due to the presence of four acceptor pyrazine fragments instead of phenylene groups. (Novakova *et al.* 2018, Faraonov *et al.* 2020) Azaphthalocyanines (AzaPcs) are aza analogs of phthalocyanines (Pcs), which are formed by replacing some carbons in macrocycle

systems with nitrogen (Donzello *et al.* 2016). Compared to Pcs, the additional eight nitrogen atoms in TPyzPzs cause large electronic effects in the structure. TPyzPzs form a separate class of Pc aza-analogs. Both metal-free TPyzPzs and metal complexes have shown interesting optical and electrochemical properties as well as potential applications in technology and medicine (Kolarova *et al.* 2023, Park *et al.* 2015, Donzello *et al.* 2016, Novakova *et al.* 2018, Donzello *et al.* 2008, Park *et al.* 2005, Donzello *et al.* 2010, Tomachynskiy *et al.* 2011, Lee *et al.* 2005, Kopecky *et al.* 2011). Like Pc, TPyzPzs exhibit comparable abilities to generate singlet oxygen (Kostka *et al.* 2006, Park *et al.* 2015). Unsubstituted TPyzPz's generally have extremely low solubility in organic solvents (Donzello *et al.* 2016). Substituted TPyzPz's are of great interest and importance because only the appropriate substituent groups can increase macrocyclic compound solubility in organic solvents or water and fine-tune the physicochemical properties necessary for a particular application (Donzello *et al.* 2016). Lanthanide(III) mono-AzaPcs generally show good solubility and low aggregation tendency due to the steric effect of an axial ligand and the high solubility of the central lanthanide ion (Donzello *et al.* 2022, Kosov *et al.* 2019, Tikhomirova *et al.* 2018). The incorporation of rare earth metal ions into the AzaPc cavity helps to improve the photophysical and photochemical properties, as well as to overcome their aggregation in solutions (Donzello *et al.* 2022, Kosov *et al.* 2019, Tikhomirova *et al.* 2018) Intramolecular heavy atom effect can induce relaxation through fluorescence or singlet oxygen generation. The presence of heavy atoms in the molecule can increase the intersystem crossing of the compound. Thus, it can lead to higher singlet oxygen production and a reduction in other competitive relaxation pathways, such as fluorescent emission (Svec *et al.* 2015). Despite promising properties and unique structural features, little attention has been paid to pyrazinoporphyrazine complexes of rare earth elements (Botnar, *et al.* 2022). Therefore, it is essential to develop an efficient synthesis and characterization of novel pyrazinoporphyrazine complexes containing rare earth metal ions. For this

purpose, in this study, a new tetrapyrazino porphyrazine complex (Gd(OAc)TPyzPz) 1 containing rare earth metal ion Gadolinium(III) acetate in its cavity and methyl groups as tetra from its peripheral positions was designed, synthesized, purified and isolated (Scheme 1). Its structure was characterized by widely known spectroscopic techniques and its spectroscopic, aggregation, and fluorescence properties were investigated in DMSO.



Scheme 1. Synthesis of newly Gd(OAc)TPyzPz 1

2. Experimental

Gadolinium(III) acetate and 2,3-Dicyano-5-methyl pyrazine were acquired from Fisher Scientific. The solvents were purified, dried, and retained in molecular sieves, 4Å. All reactions were carried out under a dry nitrogen atmosphere. It was purified by successive washings with various solvents using a Soxhlet apparatus. The purity of the product was tested by thin-layer chromatography after washing with each solvent and drying. FTIR Spectra and electronic spectra were recorded on a Shimadzu FTIR-8300 (ATR) and a Shimadzu UV-1601 spectrophotometer, respectively. TUBITAK Ankara Instrumental Analysis Laboratory carried out elemental analysis using LECO CHN 932. Fluorescent excitation and emission spectra were recorded on a Varian Eclipse spectrofluorometer using 1 cm path length cuvettes at 25 °C.

2.1 Synthesis of tetrakis-(2-methylpyrazino) porphyrazinato gadolinium(III) acetate [Gd(OAc)TPyzPz] 1

2,3-Dicyano-5-methyl pyrazine (0.10 g, 0.69 mmol), gadolinium(III) acetate (0.06 g, 0.18 mmol), and a catalytic amount of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) in 1.50 mL of 2-Dimethylaminoethanol (DMAE) was heated with stirring at 145 °C in a leakproof glass tube for 6 hours under nitrogen

atmosphere. The resulting suspensions were cooled to room temperature and then poured into 25 ml of ethanol. The precipitates were filtered and washed sequentially with each of the solvents of water, methanol, ethyl acetate, acetonitrile, hexane, toluene, acetone, and diethyl ether and dried over phosphorus pentoxide in a vacuum desiccator. Mp: >300 °C. Yield: 45.29 mg (28.65%). The Elemental analysis result calculated for $C_{30}H_{21}GdN_{16}O_2$ is C, 45.33; H, 2.66; N, 28.20%. Its elemental analysis findings are C, 44.78%; H, 2.48; N 28.67%. FTIR (ATR) λ_{max}/cm^{-1} : 1090, 950 (C–H bend.), 1201 (C–N str.), 1276 (C–O str.), 1358, 1425 (symmetrical C–H bend), 1508 (C=N- str.), 1574 (asymmetric aliphatic -CH₃), 1675 (C=C str.), 1728 (–C=O str. acetate), 2953, 2898, 2840 (>CH₂ str.), 3052(=C–H str.). UV–vis [Dimethyl sulfoxide (DMSO), 1.00×10^{-5} M]: λ_{max} (nm), (log ϵ): 346 (4.84), 586 (4.20), 615 (4.30), 643 (5.02). UV–vis [N, N-dimethylformamide (DMF), 1.00×10^{-5} M]: 343 (4.72), 590 (4.18), 614 (4.29), 643 (4.91)

3. Results and discussion

3.1 Synthesis and characterization

The Gd(OAc)TPyzPz **1** was synthesized by the cyclotetramerization reaction of 2,3-Dicyano-5-methyl pyrazine, and gadolinium(III) acetate, in the presence of a catalytic amount of DBU as a strong non-nucleophilic base, in a dried high boiling solvent, and, under an inert atmosphere (Scheme 1). Since it adsorbed strongly to the silica and alumina stationary phases in the column, chromatographic isolation methods could not be used in this case. It was purified by washing at reflux in polar and non-polar solvents, respectively, using the soxhlet apparatus, until the colour of the solvent resulting from the interaction of these solvents with it became clear. Its structure was elucidated by elemental analysis, FTIR, UV–vis, and fluorescence spectroscopy techniques, and the data and results obtained were determined to be compatible with the proposed structure. In its FTIR spectrum, no sharp peak belonging to the nitrile group at 2220 cm^{-1} was monitored after the conversion of 2,3-Dicyano-5-methyl pyrazine to Gd(OAc)TPyzPz **1** as

evidence of cyclotetramerization reaction. The band monitored at 3052 cm^{-1} corresponds to the characteristic aromatic =C–H stretching vibration. Stretching vibrations of its aliphatic CH groups were monitored as sharp and intense absorption bands at 2953–2840 cm^{-1} . In the FTIR spectrum, strong and sharp vibration of the carbonyl (–C=O) group of acetate of Gadolinium(III) metal, which is the central metal ion, was observed at approximately 1728 cm^{-1} . The bands at 1358, and 1425 cm^{-1} observed in the FTIR spectrum are attributed to symmetrical C–H bending vibrations, while the band at 1574 cm^{-1} is attributed to asymmetric C–H bending vibrations. Bands of stretching vibrations for aromatic –C=C– and Ar–O–CH₂ were monitored at 1675 cm^{-1} and 1276 cm^{-1} , respectively. A band of CH₃ bending vibration was monitored at 1425 cm^{-1} .

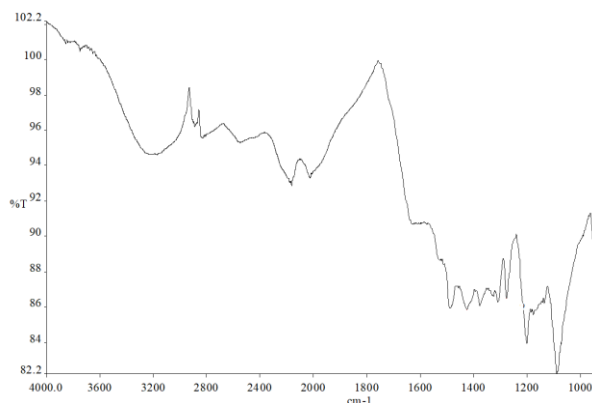


Figure 1. FTIR spectrum of Gd(OAc)TPyzPz **1**.

The Q band at 643 nm resulting from the π - π^* electronic transitions typical for metal-containing phthalocyanine and AzaPc is monitored in the UV–vis spectrum of its solution in both DMSO and DMF at 1.00×10^{-5} M, one of the two absorption bands. Its Q band is 8 nm more redshifted than unsubstituted TPyzPz in DMSO. This may be due to the inclusion of methyl groups from alkyl substituents in the π system as an electron donors. Because methyl groups activate the aromatic ring by increasing the electron density on the ring through an inductive donor effect (Kudrevich and Van Lier 2005).

The shoulder peak of its Q band was monitored at 586 nm in DMSO and at 590 nm in DMF. Its Q band at 643 nm was determined to have a high molar extinction coefficient of 85800 $M^{-1}.cm^{-1}$ in DMSO

and $81020 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in DMF. The Soret and other B bands were monitored at 346 nm in DMSO and at 343 nm in DMF.

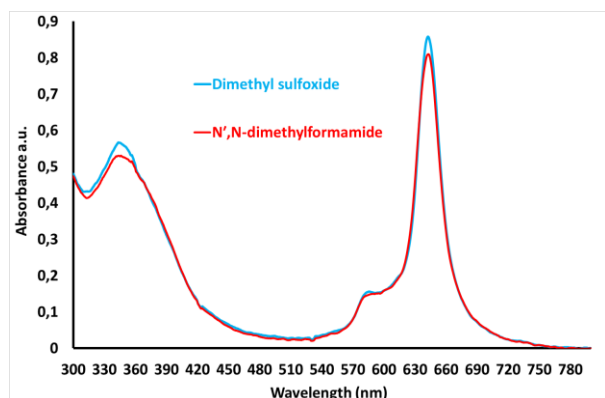


Figure 2. UV-vis absorption spectra of Gd(OAc)TPyzPz 1 in DMSO and DMF.

3.2 Aggregation studies

Aggregation is known for incorporating monomers, dimers, and rings into higher-order complexes in different types of solvents. The aggregation behavior of Gd(OAc)TPyzPz 1 in DMSO and DMF, which are polar non-protic solvents with high dielectric constant and dipole moment values, was investigated. It has been determined to easily dissolve in its solutions in these solvents without aggregation and contains monomeric species. (Fig. 2). Its aggregation behaviour was also determined by investigating whether it obeyed Lambert-Beer's law at decreasing concentration ranges from $1.20 \times 10^{-5} \text{ M}$ to $2.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ in DMSO (Fig. 3). It was investigated by performing a linear regression analysis between the intensity and concentration of its Q-band. It has been determined to obey the Lambert-Beer law and contains monomeric species. It was also monitored that the absorbance of the Q band augmented depending on the augment in its concentration, and no novel band formation was monitored. These results confirm that it does not tend to aggregate and does not include aggregated species.

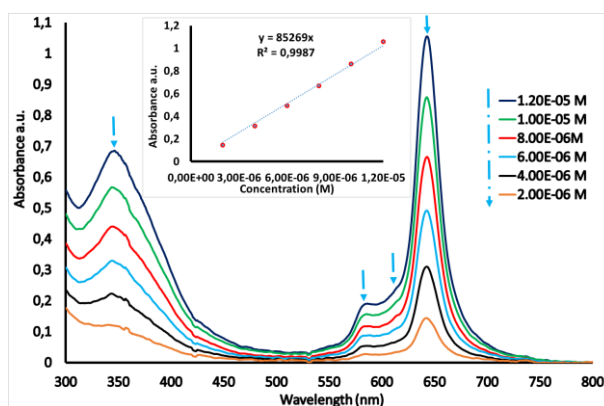


Figure 3. Aggregation demeanor of Gd(OAc)TPyzPz 1 in DMSO at particular concentrations (Inner: Concentration vs. absorbance diagrams).

3.3 Fluorescence spectra

To determine Gd(OAc)TPyzPz 1's fluorescence properties in DMSO, fluorescence emission, absorption, and excitation spectra were investigated (Figure 4). Its bands with maximum intensity in the fluorescence spectrum were monitored at 643 nm for excitation and 648 nm for emission, respectively. It has a Stokes shift of 5 nm, which is characteristic of TPyzPz (Zimcik et al. 2012). Its fluorescent emission in DMSO is low intensity and characteristic due to the presence of the heavy rare earth metal gadolinium(III) acetate. Its fluorescent emission spectrum has a typical shape for AzaPc (Zimcik et al. 2012). Its excitation spectrum is like the absorption spectrum, and both of its spectra are optical isomerism of the fluorescence spectrum. This indicates that the nuclear configurations of the ground and excited state are similar and unaffected by excitation. Furthermore, it contains only monomeric species, and the matching of absorption and fluorescence excitation spectra indicates no aggregation. The slight difference in the excitation spectrum from the absorption spectrum may be due to the presence of the heavy rare earth metal gadolinium(III) acetate in its cavity.

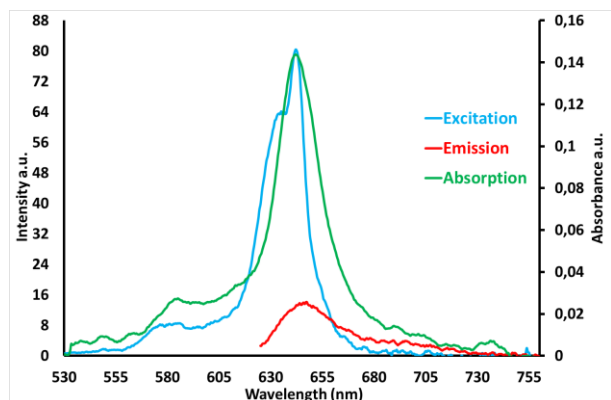


Figure 4. Excitation, emission, and absorption spectra of Gd(OAc)TPyzPz 1 in DMSO. Excitation wavelength= 615 nm.

4. Conclusions

In this research study, a novel tetrapyrazino porphyrazine containing Gadolinium as the heavy rare earth metal ion, which is tetrakis-(2-methyl pyrazino)porphyrinato gadolinium(III) acetate was synthesized. Its structure was illuminated and confirmed using elemental analysis, FTIR, UV-vis, and fluorescence spectroscopic techniques. It has been reported to dissolve very well in both dimethyl sulfoxide and *N, N*-dimethylformamide without aggregation, with a high molar extinction coefficient and absorption at long wavelengths. As a metal ion species, it has been reported to show low fluorescence emission due to the presence of gadolinium(III) acetate metal ion, which is heavy and has a high coordination number in its cavity. Due to its good solubility without aggregating in solvents and favorable fluorescent properties, it can be used in various technological applications. It may be useful for systems containing changes in forms like the tetrapyrazinoporphyrazine studied.

Acknowledgments

This work was supported by Çanakkale Onsekiz Mart University the Scientific Research Coordination Unit, Project number: FHD-2021-3364.

5. References

Botnar, A.A., Bychkova, A.N., Domareva, N.P. Tikhomirova, T. V., and Vashurin A.S., 2022. Directed synthesis and study of their spectroscopic behavior in the solution of rare-earth phthalocyanines substituted by benzyloxy- and methyl phenyl ethyl

phenoxy-groups. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **102**, 303–311.

Donzello, M.P., Capobianco, G., Pettiti, I., Ercolani, C., and Stuzhin, P.A., 2022. Tetra-2,3-Pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings 22 Synthesis, Physicochemical and Photoactivity Studies on In(III) Mono- and Heteropentanuclear Complexes. *Molecules*, **27**, 849-866.

Donzello, M.P., Ercolani, C., Novakova, V., Zimcik, P., and Stuzhin, P.A., 2016. Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part I: Synthesis and basic structural information. *Coordination Chemistry Reviews*, **309**, 107–179.

Donzello, M.P., Viola, E., Bergami, C., Dini, D., Ercolani, C., Giustini, M., Kadish, K.M., Meneghetti, M., Monacelli, F., and Rosa, A., 2008. Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. Chemical and Redox Properties and Highly Effective Photosensitizing Activity for Singlet Oxygen Production of Penta- and Monopalladated Complexes in Dimethylformamide Solution. *Inorganic Chemistry*, **47**, 8757–8766.

Donzello, M.P., Viola, E., Cai, X., Mannina, L., Ercolani, C., and Kadish, K.M., 2010. Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. Central (ZnII, CuII, MgII(H₂O), CdII) and Exocyclic (PdII) Metal Ion Binding in Heteropentametallc Complexes from Tetrakis-2,3-[5,6-di(2-pyridyl)pyrazino]porphyrazine. *Inorganic Chemistry*, **49**, 2447–2456.

Faraonov, M.A., Romanenko, N.R., Kuzmin, A.V., Konarev, D.V., Khasanov, S.S., and Lyubovskaya, R.N., 2020. Crystalline salts of the ring-reduced tin(IV) dichloride hexadecachloro phthalocyanine and octachloro- and octa-cyano tetra pyrazinoporphyrazine macrocycles with strong electron-withdrawing ability. *Dyes and Pigments*, **180**, 108429.

Kolarova, M., Zimcik, P., Ivanova, S., Miletin M., and Novakova, V., 2023. Synthesis of peripherally substituted aza-analogs of Si(IV) phthalocyanines by complexation method. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **27**, 444-451.

Kopecky, K., Šatinský, D., Novakova, V., Miletin, M., Svoboda, A., and Zimcik, P., 2011. Synthesis of mono, di-, tri-, and tetracarboxy-azaphthalocyanines as

- potential dark quenchers. *Dyes and Pigments*, **91**, 112–119.
- Kosov A.D., Dubinina T. V., Borisova, N. E., Ivanov, A. V., Drozdov, K. A., Trashin, S. A., De Wael, K., Kotova, M.S., and Tomilova, L.G., 2019. Novel phenyl-substituted pyrazinoporphyrazine complexes of rare-earth elements: optimized synthetic protocols and physicochemical properties. *New Journal of Chemistry*, **43**, 3153–3161.
- Kostka, M., Zimcik, P., Miletin, M., Klemnera, P., Kopecky, K., and Musil, Z., 2006. Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of phthalocyanines and azaphthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **178**, 16–25.
- Kudrevich, S.V., and van Lier, J.E., 1996. Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties. *Coordination Chemistry Reviews*, **156**, 163–182
- Lee, B.H., Jaung, J.Y., Jang, S.C., and Yi, S.C., 2005. Synthesis and optical properties of push–pull type tetrapyrazinoporphyrazines. *Dyes and Pigments*, **65**, 159–167.
- Novakova, V., Donzello, M.P., Ercolani, C., Zimcik, P., and Stuzhin, P.A., 2018. Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part II: Electronic structure, electrochemical, spectral, photophysical, and other application-related properties. *Coordination Chemistry Reviews*, **361**, 1–73.
- Park, J.M., Song, C.J., Yao, W., Jung, C.Y., Hyun, I.H., Seong, D.H., and Jaung, J.Y., 2015. Synthesis of carbohydrate-conjugated aza-phthalocyanine complexes for PDT. *Tetrahedron Letters*, **56**, 4967–4970.
- Park, J.M., Jung, C.Y., Song, C.J., and Jaung, J.Y., 2015. Synthesis and photophysical properties of axially substituted silicon(IV) tetrapyrazinoporphyrazines. *Inorganic Chemistry Communications*, **62**, 64–66.
- Svec, J., Zimcik, P., Novakova, L., Rakitin, O.A., Amelichev, S.A., Stuzhin, P.A., and Novakova, V., 2015. 1,2,5-Chalcogenadiazole-Annulated Tripyrazinoporphyrazines: Synthesis, Spectral Characteristics, and Influence of the Heavy Atom Effect on Their Photophysical Properties. *European Journal of Organic Chemistry*, **3**, 596–604.
- Tikhomirova, T.V., Filippova, A.A., Govorova, D.K., Shaposhnikov, G.P., and Vashurin, A.S., 2018. Sandwich-Type Complexes of Erbium(III) and Gadolinium(III) with R-Phenoxy-Substituted Phthalocyanines. *Macroheterocycles*, **11**, 35–40.
- Tomachynskiy, S., Korobko, S., Tomachynski, L., and Pavlenko, V., 2011. Synthesis and spectral properties of new tetrakis-2,3-{5,7-bis[(E)-2-(4-methylphenyl)vinyl]pyrazino}porphyrazine metal complexes. *Optical Materials*, **33**, 1553–1556.
- Zimcik, P., Novakova V., Kopecky K., Miletin M., Uslu Kobak R.Z., Svandrlíkova E., Váňková L., and Lang K., 2012. Magnesium Azaphthalocyanines: An Emerging Family of Excellent Red-Emitting Fluorophores. *Inorganic Chemistry*, **51**, 4215–4223.

Araştırma Makalesi / Research Article

The Coupling of Dihydroxybenzene Derivatives to MWCNT and Electrochemical NADH Oxidation

İzzet KOÇAK¹¹Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Zonguldake-posta:kocakizzet@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8044-2041>

Geliş Tarihi: 04.10.2022

Kabul Tarihi: 02.05.2023

Abstract

3,4 and 2,5- dihydroxybenzene compounds were separately and covalently coupled to the multiwalled carbon nanotube (MWCNT) deposited on the surface of glassy carbon electrode through electrochemical reduction of diazonium compound of benzylamine bearing Boc protecting group (tert-butylloxycarbonyl). Following the removal of the Boc group, an amide bond was formed between the amine-terminated surface and the acyl group of the dihydroxybenzene derivatives. The electrochemical properties of dihydroxybenzene-modified MWCNT and the influence of the sweep rate on the voltammogram were elucidated by cyclic voltammetry (CV). Electron transfer kinetics of modified MWCNT by dihydroxybenzene derivatives was also studied using Laviron's theory. As evidenced by an improvement in the anodic peak current and a negative shift in the overpotential of NADH oxidation when compared to the bare MWCNT, 3,4 and 2,5- dihydroxybenzene modified MWCNT electrodes were shown to possess catalytic activity toward NADH oxidation.

Keywords

MWCNT;
NADH; Sensor;
Electrode Modification

Dihidroksibenzen Türevlerinin MWCNT Bağlanması ve Elektrokimyasal NADH Oksidasyonu

Öz

3,4 ve 2,5-dihidroksibenzen bileşikleri, Boc (tert-bütilloksikarbonil) koruyucu grubunu taşıyan benzilaminin diazonyum bileşiğinin elektrokimyasal indirgenmesi yoluyla camı karbon elektrotun (GC) yüzeyinde biriktirilen çok duvarlı karbon nanotüpe (MWCNT) ayrı ayrı ve kovalent olarak bağlanmıştır. Boc grubunun çıkarılmasının ardından, amin uçlu yüzey ile dihidroksibenzen türevlerinin açıl grubu arasında bir amit bağı oluşturulmuştur. Dihidroksibenzen ile modifiye edilmiş MWCNT'nin elektrokimyasal özellikleri ve tarama hızının voltamogram üzerindeki etkisi dönüşümlü voltametri (CV) ile aydınlatılmıştır. Dihidroksibenzen türevleri tarafından modifiye edilmiş MWCNT'nin elektron transfer kinetiği de Laviron teorisi kullanılarak incelenmiştir. Modifiye edilmemiş MWCNT ile karşılaştırıldığında anodik pik akımındaki artış ve NADH oksidasyonunun aşırı-potansiyelindeki negatif kayma ile kanıtlandığı gibi, 3,4 ve 2,5-dihidroksibenzen ile modifiye edilmiş MWCNT elektrotlarının NADH oksidasyonuna karşı katalitik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler

MWCNT; NADH;
Sensör; Elektrot
Modifikasyonu

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Over the last few decades, carbon nanotubes or carbon-based nanoparticles have been considered a hot research topic among researchers due to their exceptional electronic features (Iijima 1991, Iijima and Ichihashi 1993). Therefore, carbon nanotubes are at the center of many scientific and nano-technological types of research. Besides its

extraordinary properties, one of the instinctively most encountered drawbacks of carbon nanotubes is its poor solubility in water. In order to get rid of this problem, the surface of the MWCNT is modified through two methods, non-covalent adsorption and covalent binding of the regarding molecules to the MWCNT (Downard 2000, Karousis *et al.* 2010, Kharisov *et al.* 2009, Marcoux *et al.* 2004). For the

covalent modification of MWCNT, chemical or electrochemical reduction of diazonium has widely been utilized for sensor and bioelectronics applications due to its capability to manipulate surface coverages of the components to be coupled and flexibility to bind the wide variety of the compounds to aromatic ring bonded to MWCNT surface (Abiman *et al.* 2008, Barbier *et al.* 1990, Marcoux *et al.* 2004). Bartlett *et al.* (2008) proposed a novel method for the functionalization of carbon electrodes with diamine derivatives to form C-C or C-N bonds through electrochemical oxidation or reduction of the corresponding diamine or diazonium compounds bearing the Boc protecting group. After the deprotection of the amine from the Boc group, it was shown that anthraquinone, nitrobenzene, and dihydroxybenzene compounds could be coupled to the free amino group by applying basic experimental methods designed for solid-phase synthesis (Chrétien *et al.* 2008, Ghanem *et al.* 2008, Ghanem *et al.* 2012). We have also used this mentioned method to obtain functionalized MWCNT in order to form a chemical bond between dihydroxybenzene and the free amino group on the MWCNT surface.

It is well-established in the literature that nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) bears a vital role in the electron transfer events that take place in a living organism (Baradoke *et al.* 2019, Carlson and Miller 1985). NADH is therefore considered one of the most significant biomolecules and detection of this corresponding biological compound is extremely important. Consequently, the construction of electrodes with the ability to interchange NADH with NAD^+ has drawn extensive attention in the biosensor field. However, there are two difficulties required to be taken into account for an NADH biosensor. These are the large overpotential belonging to the NADH oxidation triggered by electrochemical inducement and fouling taking place in the electrode surface due to the adsorption of NADH oxidized form, NAD^+ (Jiménez *et al.* 2014, Koçak and Alici 2020). If this fouling issue is not overcome, a lack of sensitivity, selectivity, reproducibility, and stability in the biosensor system could be observed. In order to dispose of the above-mentioned drawbacks, numerous types of the mediator to be coupled to the conductive surfaces have extensively been utilized to

accelerate electron transfer kinetic between the related surface and NADH. For this purpose, quinone derivatives, (Carlson and Miller 1985), (poly(cafeic acid), Rebiš *et al.* 2021), nitroaromatic compounds, (Contreras *et al.* 2020), Porphyrazine (Rebiš *et al.* 2020) were utilized as mediator.

We have reported here the functionalization of MWCNT immobilized on GC via electrochemical reduction of $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHBoc}$ linker, followed by the covalent attachment of 3,4 and 2,5 dihydroxybenzene to an amine-terminated MWCNT surface obtained after removal of Boc group through the formation of an amide bond by employing synthesis approach designed for solid surface. Electrochemical properties of dihydroxybenzene-modified MWCNT and their impact on the NADH oxidation were investigated by CV, considering the oxidation potential of NADH at the bare GC and MWCNT deposited on GC.

2. Materials and Method

2,5 and 3,4 dihydroxybenzene chloride, 1,4-dioxane, and dimethylformamide (DMF) were obtained from TCI Chemicals. Tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB), acetonitrile (ACN), HCl (%37), dichloromethane, pyridine, and 1 M BBr_3 in dichloromethane were purchased from Sigma Aldrich. Ethanol and NaOH, Na_2HPO_4 , and NaH_2PO_4 were also purchased from Fisher Scientific. Multiwall carbon nanotubes with bamboo-like structures (CNTs) with a diameter of 20–30 nm and length of 10–30 μm was purchased from NanoLab (Boston, MA). As previously mentioned (Chrétien *et al.* 2008, Ghanem *et al.* 2008, Ghanem *et al.* 2013), 4-(N-Boc-aminomethyl) aniline was converted into 4-(NBoc-aminomethyl) benzene diazonium tetrafluoroborate salt in two processes. Ultra-pure water (18 $\text{M}\Omega$ cm) from New Human Power System was used to prepare all solutions.

Glassy carbon was manually fabricated into the working electrodes (GC). Here are the steps for creating a homemade GC. The GC rod was first divided into segments and placed within a glass tube (0.071 cm^2 , HW-Germany). Copper wires were joined to glass-working electrodes made of glassy carbon using indium (Aldrich). Each electrode's conductivity was measured to assume each experiment in order to

provide a good electrical connection. Before electrochemical analysis, we initially polished the glassy carbon electrodes with silicon carbide polishing paper, followed by 1 μm and 0.3 μm alumina (Buehler), sonication in acetonitrile and a thorough cleaning procedure with ethanol and ultrapure water, Finally, the surface of the resulting electrode was dried under an argon stream.

All electrochemical measurements stated in this work were performed by employing the SP-50 model Biologic Science Instruments Potentiostat/Galvanostat. A three-electrode system was used and Ag/AgCl electrodes are utilized as reference electrodes, platinum wire, and GC/MWCNT electrodes were employed as counter and working electrodes, respectively. The deposition of MWCNT to a glassy carbon electrode (GC) was performed as follows; 10 mg of carbon nanotube is added to 10 ml of dimethylformamide. The resulting suspension was sonicated for 30 minutes and 5 μL of obtained aliquot was then dropped onto the GC, which was permitted to evaporate at ambient circumstances. The resulting electrode is noted as GC/MWCNT. Electrochemical grafting of diazonium compound to GC/MWCNT was carried out by electrochemical reduction of $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHBoc}$ in ACN comprising 0.1M tetrabutylammonium tetrafluoroborate at 50 mV s^{-1} through sweeping potential toward negative potential values. Afterward, detachment of the Boc was fulfilled by inserting the functionalized GC/MWCNT in 4M HCl in dioxane, followed by washing the modified electrodes with ethanol and plenty of water. The covalent attachment of 3,4 and 2,5 acetyl chloride at modified MWCNT with free amine group was done by the following method. Acetyl chloride (1 mmol) was added into the solution consisting of dichloromethane-pyridine (1:1). Resulting functionalized GC/MWCNT electrode was inserted into the solution for 16 hours at ambient conditions to react. The alteration of the methoxy to hydroxyl groups was fulfilled by using 1 M of BBr_3 for 1 hour.

3. Results and Discussion

3.1. The Functionalization of MWCNT

Electrochemical grafting of $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHBoc}$ linker onto MWCNT immobilized GC and plain GC was performed via reduction of 10 mM of diazonium compound of the above-mentioned linker in acetonitrile containing 0.1 M TBATFB at 50 mV s^{-1} . As clearly seen in Figures 1 a and b, a quite large cathodic peak at -600 mV was acquired during the first scan, which could be associated with electrochemical reduction of $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHBoc}$ and generation of radical that couples to either GC or MWCNT surface to form C-C bond. However, in the case of the following scan, the corresponding peak becomes absent, indicating that the surface is covered by the $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHBoc}$ linker (Ghanem *et al.* 2012, Ghanem *et al.* 2013). When it comes to GC immobilized with MWCNT, the story slightly differentiates. As shown in Fig. 1b, contrary to GC, two cathodic peaks are appearing at the peak potential of 105 mV and -420 mV. Similar to the modification of bare GC surface as stated above, these two peaks can be associated with electrochemical reduction of $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHBoc}$ and formation of radical attacking to the carbon surface. The reason for the appearance of two cathodic peaks at the MWCNT surface rather than one may be linked to the discrepancy in the reactivity towards generated aromatic radical of the different surfaces of MWCNT. It is well documented that MWCNT consists of two surfaces with edge and basal sites and the MWCNT used in our work possesses a bamboo-like structure where the density of edge sites is ampler than basal sites (Banks and Compton 2006, Banks *et al.* 2005). It is also widely accepted that edge sites exhibit more reactivity than basal sites for many electrochemical reactions. Based on all these explanations, it can therefore be drawn that peaks that come into view at 105 mV and -420 mV could be assigned to electrochemical reduction of edge and basal location, respectively (Ghanem *et al.* 2012, Kocak *et al.* 2013). In the case of the modification of GC immobilized with MWCNT, related cathodic peaks are diminished on the third scan.

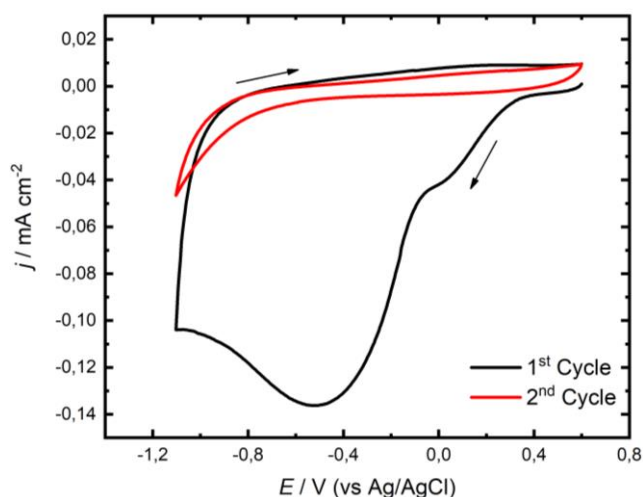


Figure 1 a. The CV of the 5 mM $-C_6H_4CH_2NHBoc$ recorded for GC in ACN containing 0.1M TBATFB at 50 mV s^{-1} .

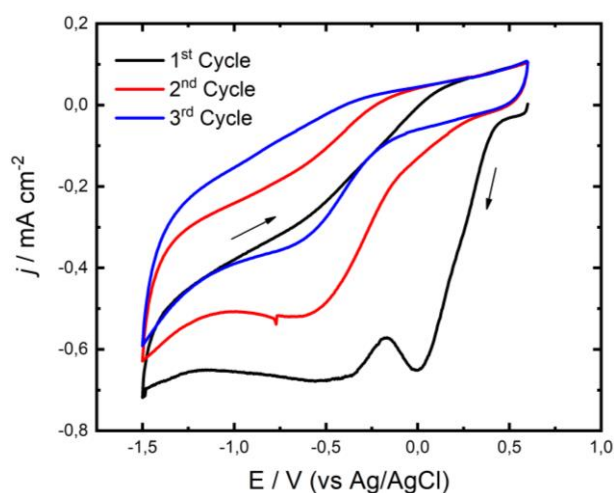


Figure 1 b. The CV of the 5 mM $-C_6H_4CH_2NHBoc$ recorded for GC/MWCNT in ACN containing 0.1M TBATFB at 50 mV s^{-1} .

To confirm whether the covalent attachment of the $-C_6H_4CH_2NHBoc$ linker onto the MWCNT surface is achieved, CV experiments were fulfilled in 1 mM of $Fe(CN)_6^{4-}$ comprising 0.1M KCl as supporting electrolyte for bare and modified MWCNT electrode through $-C_6H_4CH_2NHBoc$ as illustrated in Fig.2. In Fig.2, reversible electrochemical process with the redox potential of 230 mV was attained for the plain MWCNT. However, the CV recorded for modified MWCNT through $-C_6H_4CH_2NHBoc$ shows no either an anodic or cathodic peak, which means the reversible electrochemical process obtained for unmodified GC is completely surpassed. This certainly suggests a successful covalent binding of $-C_6H_4CH_2NHBoc$ to the MWCNT.

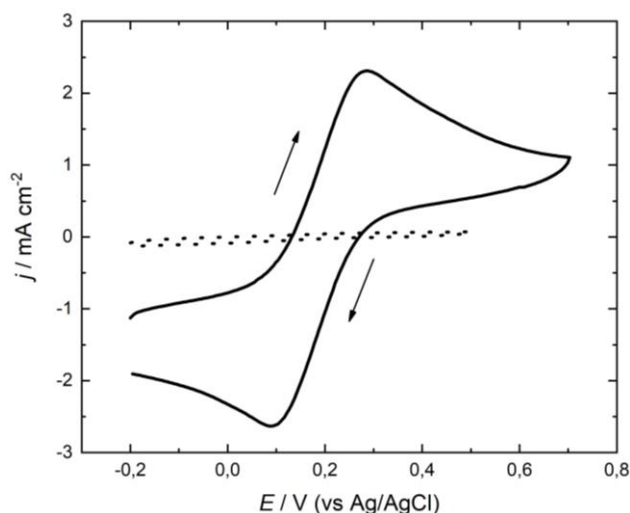


Figure 2. The CV recorded at the sweep rate of 50 mV s^{-1} for 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ containing 0.1 M KCl as a supporting electrolyte. The solid line and dotted line represent bare and $-C_6H_4CH_2NHBoc$ modified MWCNT, respectively.

After the achievement of the covalent attachment of the $-C_6H_4CH_2NHBoc$ linker to MWCNT, deprotection of the amine group was fulfilled by the removal of Boc in 4M HCl solution in dioxane. Treatment of the modified MWCNT electrode with this procedure leads to the acquisition of an amine-terminated surface that allows the coupling of any chemical compounds with the generation of an amide bond through the solid phase synthesis methodology. The resulting electrode is then treated with acyl chloride derivatives of 3,4 and 2,5 dimethoxybenzene in the presence of pyridine for 16 hours to give a di-HB (dihydroxybenzene) modified electrode (Figure 3). These two dimethoxybenzene compounds are reacted with 1 M BBr_3 in DCM for 60 min to achieve the conversion of 3,4 and 2,5 dimethoxybenzene compounds to corresponding dihydroxybenzene compounds.

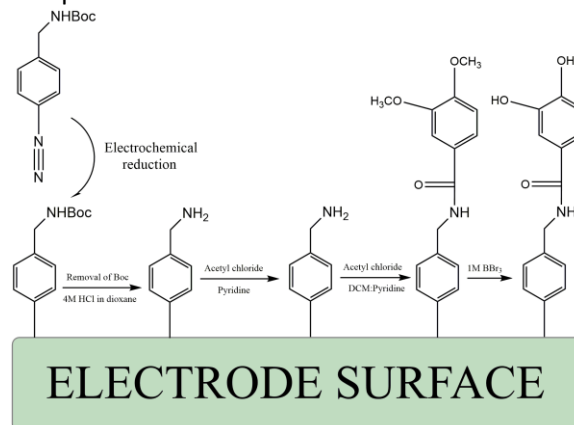


Figure 3. General representation for coupling of dihydroxybenzene compounds to MWCNT deposited on GC.

The FTIR technique was used to better elucidate the respective reactions carried out on the MWCNT surface as illustrated in Figure 4. For this purpose, the self-attachment of the Diazonium salt to the MWCNT surface was carried out. The presence of $C_6H_4CH_2NH-$ linker and 3,4-dihydroxybenzene on the MWCNT was confirmed by FTIR spectroscopy. Infrared spectra of modified-MWCNT through $C_6H_4CH_2NH-$ after removal of the Boc group and dihydroxybenzene-modified MWCNT through $C_6H_5CH_2NH_2$ were represented in Fig.1. For modified MWCNT through $C_6H_4CH_2NH-$ two peaks located at 2930 and 3190 cm^{-1} were assigned to the nitrogen-hydrogen stretching mode of primary amines (Silverstein *et al.* 2005). Strong peaks obtained at 1680 cm^{-1} and 1277 cm^{-1} were assigned to nitrogen-hydrogen bending and carbon-nitrogen stretching vibrations of primary amines. Benzene ring carbon-carbon stretching at 1520 cm^{-1} , and benzene ring C-H out-of-plane bending at 720 cm^{-1} were also observed (G. Giambastini *et al.* 2011). The transmission spectrum of the modified carbon nanotubes also revealed the presence of dihydroxybenzene through $C_6H_5CH_2NH_2$ on the MWCNT. Two other distinct bands at 1430 and 1580 cm^{-1} were also observed, located in the zone related to the ($-CONH-$), corresponding, respectively, to the (C=O) stretching band and to the (N-H) bending vibration band (N. Follain *et al.* 2008), indicating that an amide bond was formed between dihydroxybenzene and $C_6H_4CH_2NH-$. Peaks at 2990 cm^{-1} and 3070 cm^{-1} are characteristic of the oxygen-hydrogen vibration bands for dihydroxybenzene that is hydrogen-bonded. While the out-of-plane bending of the carbon-hydrogen bonds in a phenyl ring is accountable for the other absorption bands at 690 cm^{-1} and 803 cm^{-1} , the other two peaks located at 1250 cm^{-1} and 1280 cm^{-1} can also be assigned to the carbon-oxygen vibration band (Kafi-Ahmadi and Javanpour, 2020). The intense peak appearing at 1695 cm^{-1} could also be associated with the presence of the carbon-carbon vibration band of the aromatic ring.

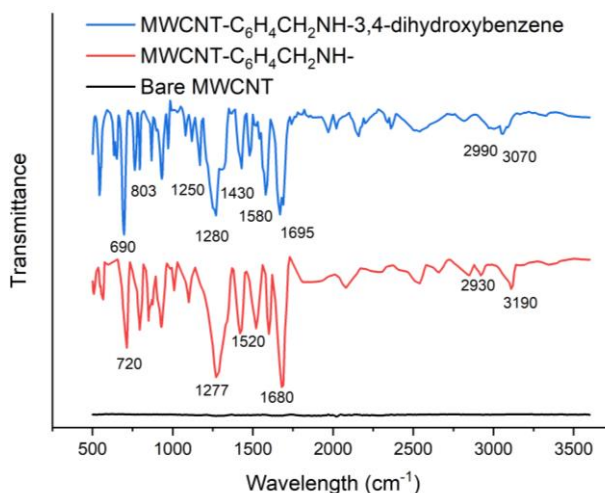


Figure 4. FTIR spectra for bare MWCNT, MWCNT modified by diazonium salt after removal of protecting group (Ghanem *et al.* 2013), and dihydroxybenzene-modified MWCNT via diazonium salt.

After washing the resulting electrode several times with ethanol and water, respectively, electrochemical characterization of MWCNT modified with 3,4, and 2,5 dihydroxybenzene was carried out in PBS (phosphate buffer solution) at 50 $mV s^{-1}$. Figures 5 and 6 show successive cyclic voltammograms for MWCNT electrodes modified with 3,4 and 2,5 dihydroxybenzene derivatives. Both voltammograms clearly demonstrate characteristic and well-defined peaks for MWCNT electrode modified via both dihydroxybenzene compounds with the redox potential of 170 mV for 3,4 dihydroxybenzene and 190 mV for 2,5 dihydroxybenzene, indicating quasi-reversible electrochemical process and successful covalent coupling and conversion of dimethoxybenzene to dihydroxybenzene compounds. CVs also show that there is a merely neglectable loss in the peak current of related dihydroxybenzene compounds even after 30 cycles, referring to the fact that the stability of the resulting electrodes fairly exhibits good performance. It is also noteworthy that peak separation for 3,4 dihydroxybenzene is larger by 20 mV than 2,5 dihydroxybenzene, which suggests faster electron transfer kinetics at the MWCNT electrode modified by 2,5 dihydroxybenzene. This finding is also supported by applying the Laviron theory to be discussed afterward.

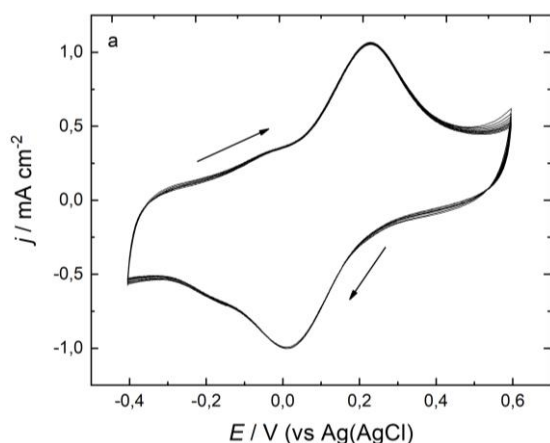


Figure 5. Successive CVs of 3,4-dihydroxybenzene modified GC/MWCNT in PBS buffer at 50 mV s⁻¹.

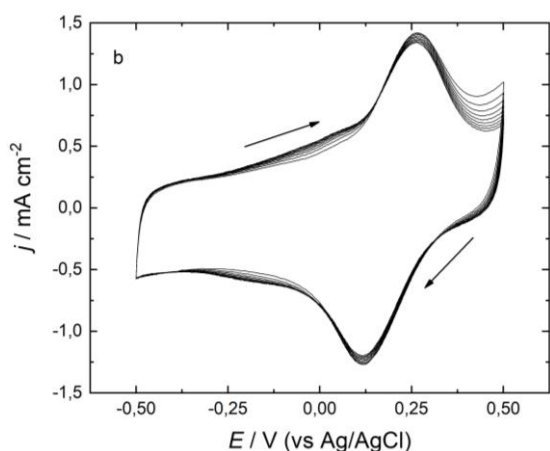


Figure 6. Successive CVs of 2,5-dihydroxybenzene modified GC/MWCNT in PBS at 50 mV s⁻¹.

3.2. The Effect of Scan Rate on Modified MWCNT

Figures 7a and 8a show the CV of the corresponding MWCNT-modified electrode with 3,4 and 2,5 dihydroxybenzene compounds at various sweep rates which range from 5 mV s⁻¹ to 500 mV s⁻¹ in 0.1M PBS. As clearly seen in both Figures, there is an increment in the anodic and cathodic signal upon the increasing scan rate as expected surface-confined dihydroxybenzene derivatives. Also, a linear straight line between the sweep rate and the anodic and cathodic peak current was attained, which could be regarded as further verification of the successful covalent coupling of dihydroxybenzene derivatives as shown in Figure 7b and Figure 8b. It can also be said that increasing the scan rate brings about a shift in the oxidation peak potential to a more positive value and again a shift in the reduction peak potential to a more negative value. This also indicates redox pair of both modified MWCNT electrodes by dihydroxybenzene derivatives exhibit a quasi-reversible electrochemical process.

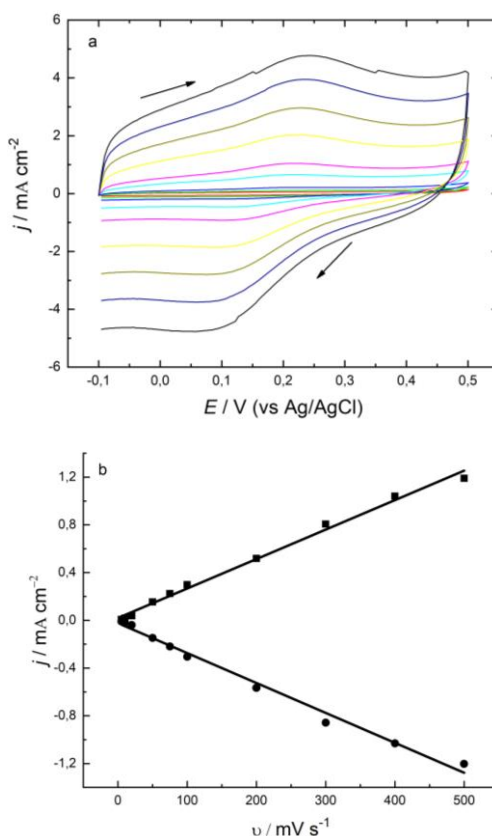


Figure 7. a) CVs of 3,4 -di-HB modified GC/MWCNT in the increasing sweep rate from 5 to 500 mV s⁻¹ b) linear relationship displayed for anodic or cathodic peak current vs sweep rate.

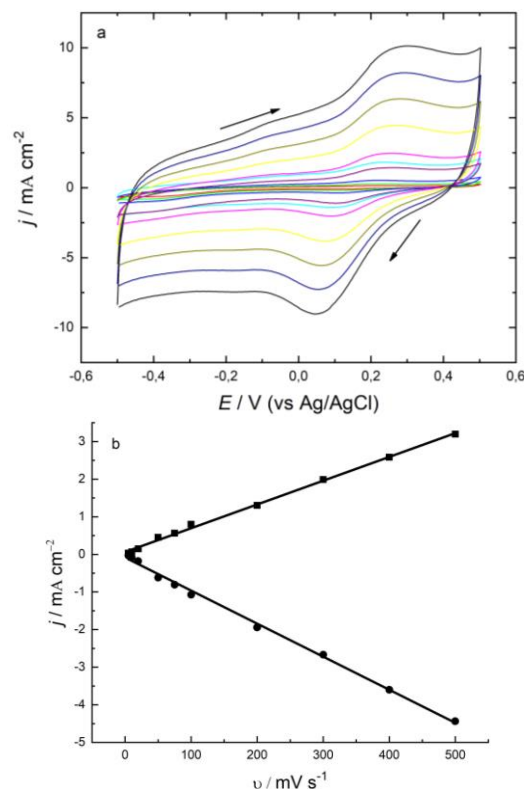


Figure 8. a) CVs of 2,5 -di-HB modified GC/MWCNT in the increasing sweep rate from 5 to 500 mV s⁻¹. b) linear relationship displayed for anodic or cathodic peak current vs sweep rate.

Once the difference between oxidation or reduction peak potential and mid potential is plotted versus the logarithm of sweep rate as illustrated in Figures 9 and 10, a linear relationship is obtained at the relatively higher sweep rates values ($v > 200 \text{ mV s}^{-1}$) for the cathodic and anodic branch of corresponding curves. By following Laviron's theory, the electron transfer coefficient (k_s) and apparent rate constant of charge transfer (α) can be calculated by taking the linear part of the anodic and cathodic curves into account (Laviron, 1979). The slope of both straight lines corresponds to $-2.3RT/\alpha nF$ and $-2.3RT/(1-\alpha)nF$ for the anodic and cathodic regions, respectively. α values for MWCNT electrodes modified by 3,4 and 2,5 dihydroxybenzene were calculated to be 0.34 and 0.28, respectively. electron transfer coefficient (k_s) is calculated by the given equation below

$$\log k_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \left(\frac{RT}{nFv} \right) - \frac{\alpha(1 - \alpha)nF\Delta E_p}{2.3RT}$$

Where R is the ideal gas constant, F is the faraday constant, and n is the number of electrons transferred. k_s values of MWCNT electrodes modified by 3,4 and 2,5 dihydroxybenzene were calculated to be 0.88 and 2.15, which can be considered a further confirmation of faster electron transfer kinetics at MWCNT electrode modified by 2,5 dihydroxybenzene in comparison to 3,4 dihydroxybenzene.

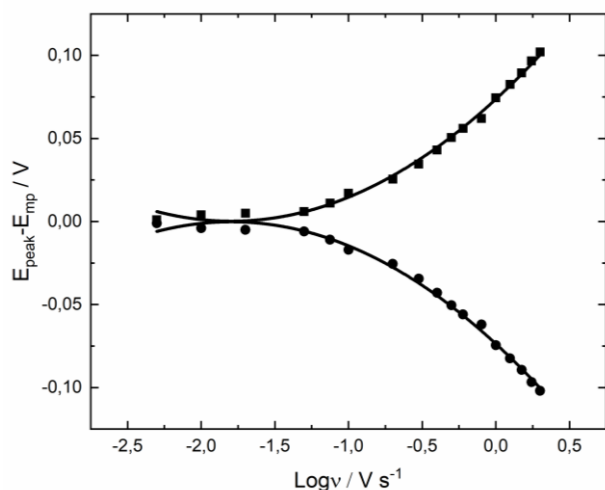


Figure 9. Laviron plot for 3,4- di-HB modified GC/MWCNT.

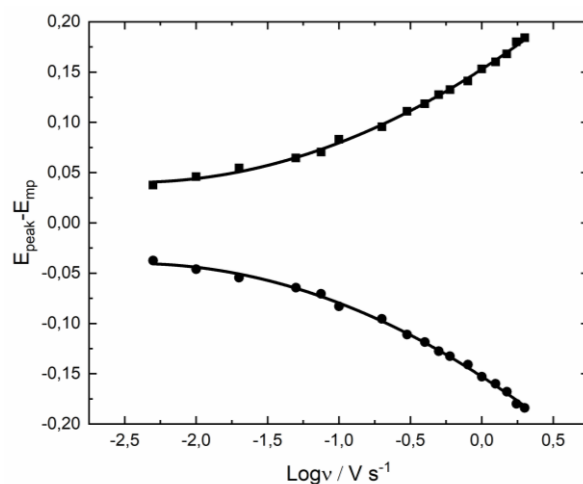


Figure 10. Laviron plot for 2,5- di-HB modified GC/MWCNT. Also, the amount of drop-coated loadings of MWCNT on the GC electrode was investigated. Thus, electrochemical grafting of $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHBoc}$ linker to deposited MWCNT on GC and the coupling of 2,5 dihydroxybenzene through the formation of amide bond using solid phase synthesis methodology were accomplished as previously detailed in experimental sections. As illustrated in Figure 11, oxidation and reduction peaks response inherently rise upon the addition of more MWCNT on the GC surface. It is also attention-grabbing that peak separation enlarges as the amount of the deposited MWCNT increases. This interesting behaviour could stem from pH changes in the vicinity of the modified surface when the buffer capacity is not capable of compensating for the generation or consumption of proton during the electrochemical redox reaction. Another reason for this experimental finding could be attributed to the fact that all dihydroxybenzene molecules attached to the MWCNT surface cannot be accessed by buffer solution as a consequence of the massive surface area of MWCNT, therefore quite a sluggish electron transfer kinetics takes place in the dihydroxybenzene modified MWCNT.

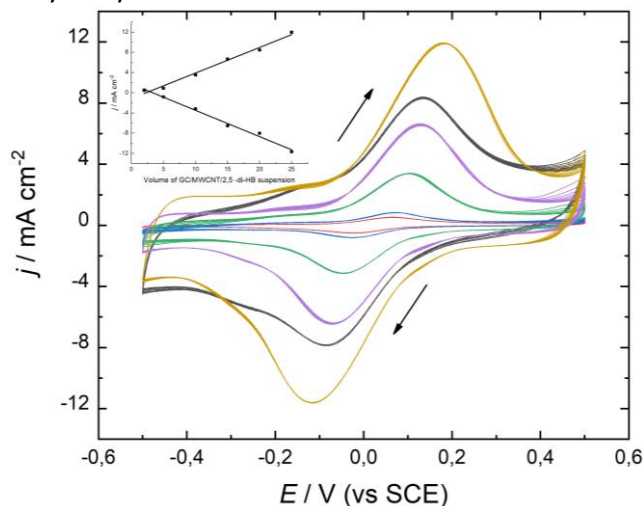


Figure 11. The influence of the amount of MWCNT deposited on GC on the peak current of 2,5 di-HB modified GC/MWCNT. Inset shows a linear relationship obtained for anodic or cathodic peak current and the amount of deposited MWCNT on GC.

3.3. NADH Oxidation at modified MWCNT

The covalent tethering of dihydroxybenzene to the MWCNT surface was considered to have a significant influence on NADH oxidation. As shown in Figures 12 and 13, CV measurements were run in the existence and absence of NADH at 50 mV s^{-1} for 3,4 and 2,5 dihydroxybenzene-modified MWCNT, respectively. As clearly seen on both curves, the introduction of both dihydroxybenzene derivatives to MWCNT leads to an increment in the oxidation peak response and a shift in the oxidation potential of the NADH toward a more negative value for modified-MWCNT electrodes by 2,5 and 3,4 dihydroxybenzene compounds, in comparison to NADH oxidation at plain MWCNT, which makes NADH oxidation happen at 400 mV (not shown). As clearly seen from Fig. 11 and 12, as electrochemical oxidation of NADH occurs at the modified-MWCNT by 2,5 and 3,4 dihydroxybenzene compounds at 230mV and 240 mV (dotted lines), it can be deduced that the overpotential of NADH oxidation is substantially decreased by both the dihydroxybenzene modified MWCNT electrodes by 170 mV and 160 mV for 2,5 and 3,4 dihydroxybenzene, respectively, compared to NADH oxidation at bare MWCNT. This interesting behavior could be assigned to the surface features and morphology of the MWCNT, which suggest that carbon nanotubes are quite abundant in terms of the proportion of edge planes, which mainly comprise oxygenated functional groups such as carboxylate, phenol, and quinone. Because, as the density of the edge sites increases, it can intrinsically be assumed that any electrochemical reactions between biomolecules and surfaces possessing oxygenated organic groups become more facile. Based on all these experimental findings and deductions, it can be said that the covalent attachment of both dihydroxybenzene derivatives to MWCNT gives rise to more effortless interaction between NADH and both modified MWCNT, referring to the appearance of oxidation peak potential of NADH arises at the lower positive value for both modified MWCNT electrodes compared to plain MWCNT. It is also required to state that both modified-MWCNT electrodes with dihydroxybenzene derivatives have a significant catalytic influence on NADH oxidation because of a noticeable increase in the anodic response and a shift

toward negative potential values observed for electrochemical NADH oxidation.

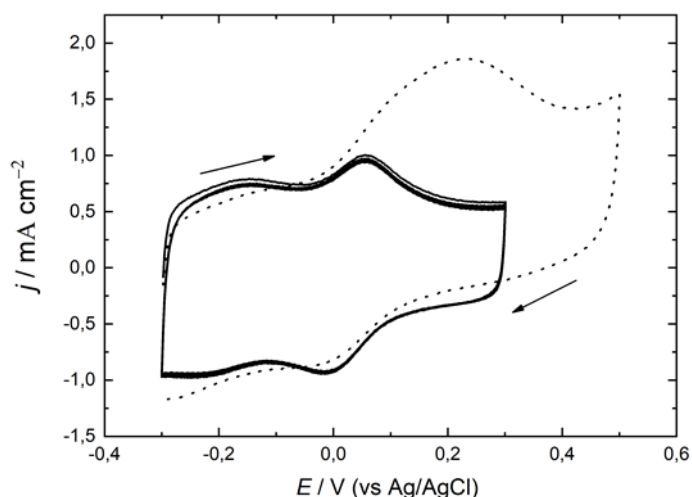


Figure 12. CVs of 2,5- di-HB modified GC/MWCNT in PBS buffer at 50 mV s^{-1} in the absence (solid line) and existence (dotted line) of 1 mM NADH.

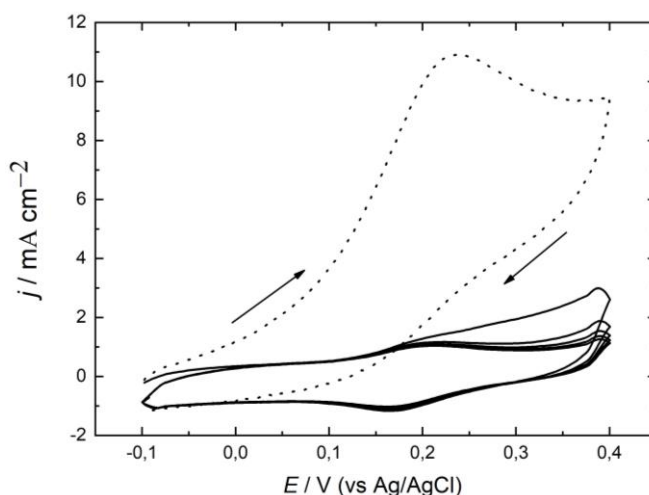


Figure 13. CVs of 3,4- di-HB modified GC/MWCNT in PBS buffer at 50 mV s^{-1} in the absence (solid line) and existence (dotted line) of 1 mM NADH.

4. Conclusion

We have demonstrated that the previously described method for the functionalization of conductive surfaces could be used for the modification of MWCNT with dihydroxybenzene derivatives, For this purpose, coupling of the benzylamine linker via reduction of the corresponding $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHBoc}$ compound followed by the covalent attachment of 3,4 or 2,5 dihydroxybenzene to free amine group obtained after removal of Boc group via formation of amide bond using conventional solid phase synthesis

methodology was accomplished. Both dihydroxybenzene-modified MWCNT electrodes were characterized using cyclic voltammetry and exhibit a quasi-reversible process. di-HB-modified MWCNT electrodes were also shown to have an electrocatalytic activity for NADH oxidation due to an enhancement in the anodic peak response and a negative shift in the anodic peak potential of NADH oxidation. Hence, the proposed modified MWCNT electrodes could be utilized in the detection of NADH in biological samples.

Acknowledgment

The author thanks the Faculty of Pharmacy and the Faculty of Art and Science for Financial and Facility support.

5. References

- Abiman, P., Wildgoose, G., & Compton, R. G., 2008. Investigating the mechanism for the covalent chemical modification of multiwalled carbon nanotubes using aryldiazonium salts. *International Journal of Electrochemical Science*, **3**(2), 104-117.
- Banks, C. E., & Compton, R. G., 2006. New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite. *Analyst*, **131**(1), 15-21.
- Banks, C. E., Davies, T. J., Wildgoose, G. G., & Compton, R. G., 2005. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. *Chemical Communications* **7**, 829-841.
- B Baradoke, A., Pastoriza-Santos, I., & González-Romero, E., 2019. Screen-printed GPH electrode modified with Ru nanoplates and PoPD polymer film for NADH sensing: Design and characterization. *Electrochimica Acta*, **300**, 316-323.
- Barbier, B., Pinson, J., Desarmot, G., & Sanchez, M., 1990. Electrochemical Bonding of Amines to Carbon Fiber Surfaces Toward Improved Carbon-Epoxy Composites. *Journal of Electrochemical Society*, **137**(6), 1757-1764.
- Carlson, B. W., & Miller, L. L., 1985. Mechanism of the oxidation of NADH by quinones. Energetics of one-electron and hydride routes. *Journal of American Chemical Society*, **107**(2), 479-485.
- Chrétien, J.-M., Ghanem, M. A., Bartlett, P. N., & Kilburn, J. D., 2008. Covalent Tethering of Organic Functionality to the Surface of Glassy Carbon Electrodes by Using Electrochemical and Solid-Phase Synthesis Methodologies. *Chemistry – A European Journal*, **14**(8), 2548-2556
- Contreras, G., Barrientos, C., Moscoso, R., Álvarez-Lueje, A., & Squella, J. A., 2020. Electrocatalytic determination of NADH by means of electrodes modified with MWCNTs and nitroaromatic compounds. *Microchemical Journal*, **159**, 105422-1054228.
- Downard, A. J., 2000. Electrochemically Assisted Covalent Modification of Carbon Electrodes. *Electroanalysis*, **12**(14), 1085-1096.
- G. Giambastini, S. Cichi, A. Gianncsi, L. Lucani, A. Rossin, F. Mercuri, C. Bianchini, Brandi, A., M. Melucci, G. Ghini, P. Stagnara, L. Conzatti, E. Passaglia, M. Zappi, T. Mantini, & Farnasiera, P., 2011. Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Cyclic Nitrones for Materials and Composites: Addressing the Role of CNT Sidewall Defects. *Chemistry of Materials*, **23**, 1923-1938.
- Ghanem, M. A., Chrétien, J.-M., Pinczewska, A., Kilburn, J. D., & Bartlett, P. N., 2008. Covalent modification of glassy carbon surface with organic redox probes through diamine linkers using electrochemical and solid-phase synthesis methodologies *Journal of Materials Chemistry*, **18**(41), 4917-4927.
- Ghanem, M. A., Kocak, I., Al-Mayouf, A., AlHoshan, M., & Bartlett, P. N., 2012. Covalent modification of carbon nanotubes with anthraquinone by electrochemical grafting and solid phase synthesis. *Electrochimica Acta*, **68**, 74-80.
- Ghanem, M. A., Kocak, I., Al-Mayouf, A., & Bartlett, P. N., 2013. Solid phase modification of carbon nanotubes with anthraquinone and nitrobenzene functional groups. *Electrochemistry Communications*, **34**, 258-262
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**(6348), 56-58.
- Iijima, S., & Ichihashi, T. 1993. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, **363**(6430), 603-605.
- Jiménez, A., Armada, M. P. G., Losada, J., Villena, C., Alonso, B., & Casado, C. M., 2014. Amperometric biosensors for NADH based on hyperbranched dendritic ferrocene

- polymers and Pt nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **190**, 111-119.
- Kafi-Ahmadi, L., & Javanpour, B., 2020. Synthesis and characterization of new binuclear Co(II) and Ni(II) complexes derived from N, N'-bis(4-dimethylaminobenzylidene)-benzene-1,3-diamine as active catalysts for hydroxylation of phenol and their antibacterial properties. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **130(2)**, 935-954.
- Karousis, N., Tagmatarchis, N., & Tasis, D., 2010. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, **110(9)**, 5366-5397.
- Kharisov, B. I., Kharissova, O. V., Leija Gutierrez, H., & Ortiz Méndez, U., 2009. Recent Advances on the Soluble Carbon Nanotubes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **48(2)**, 572-590.
- Koçak, İ., & Alici, H., 2020. Experimental and theoretical studies of electrochemical oxidation of nicotinamide adenine dinucleotide at the modified SWCNT and graphene oxide. *Journal of Molecular Modeling*, **26(3)**, 51-58.
- Laviron, E., 1979. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial. Electrochemistry*, **101(1)**, 19-28.
- Marcoux, P. R., Hapiot, P., Batail, P., & Pinson, J., 2004. Electrochemical functionalization of nanotube films: growth of aryl chains on single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Chemistry*, **28(2)**, 302-307.
- N. Follain, S. Montanari, I. Jeacomine, S. Gambarelli, & Vignon, M. R., 2008. Coupling of amines with polyglucuronic acid: Evidence for amide bond formation *Carbohydrate Polymers*, **74**, 333-343.
- Rębiś, T., Falkowski, M., Milczarek, G., & Goslinski, T., 2020. Electrocatalytic NADH Sensing using Electrodes Modified with 2-[2-(4-Nitrophenoxy)ethoxy]ethylthio-Substituted Porphyrine/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrids. *ChemElectroChem*, **7(13)**, 2838-2850.
- Rębiś, T., Kuznowicz, M., Jędrzak, A., Milczarek, G., & Jesionowski, T., 2021. Design and fabrication of low potential NADH-sensor based on poly(caffeic acid)@multi-walled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, **386**, 138384-138396.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., Bryce, D. L., 2005. The Spectrometric Identification of Organic Compounds. Hoboken NJ, 98-101.

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation Into The Molecular Stability, Synthesis Mechanism, and Formation of Some Norcantharimide Derivatives Using AcCl or Ac₂O: A Mechanism-Based Study

Aytekin KÖSE¹¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Letters, Aksaray University, Aksaray, TurkeyCorresponding author e-mail*: aytekin@aksaray.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2448-3716>

Geliş Tarihi: 20.11.2022

Kabul Tarihi: 16.06.2023

Abstract

The aim in this study was first to explain, in detail the conversion of diacetates over time into chlorinated monoacetates following ether cleavage with AcCl of norcantharimide derivatives with the help of the NMR technique and second, to verify this conversion theoretically and computationally. Ether cleavage reactions of *N*-methyl, *N*-benzyl, and *N*-acetoxyethyl-substituted norcantharimide derivatives were performed with Ac₂O or AcCl in the presence of H₂SO₄, and the mechanisms of these reactions were elucidated in detail. According to the ¹H NMR analyses of aliquots from the reactions with AcCl, *trans*-1,4-diacetates formed firstly. Upon the continuation of the reaction, *trans*-1,4-diacetates transformed into *trans*-1,2-chloroacetates via an S_N2' mechanism. Additionally, this explanation was further supported by the soft theoretical and physical calculations.

Keywords

Chlorinated products;
Norcantharimide;
Amines; S_N2'
mechanism

AcCl veya Ac₂O Kullanılarak Bazı Norkantarimid Türevlerinin Moleküler Kararlılık, Sentez Mekanizması ve Oluşumlarının İncelenmesi: Mekanizma Tabanlı Bir Çalışma

Öz

Bu çalışmadaki amaç, ilk olarak norkantarimid türevlerinin AcCl ile eter parçalanmasından sonra oluşan diasetatların zamanla klorlu monoasetatlara dönüşümünü NMR tekniği yardımıyla detaylı olarak açıklamak ve ikinci olarak bu dönüşümü teorik ve hesaplamalı olarak doğrulamaktır. *N*-metil, *N*-benzil ve *N*-asetoksietil süstitüe norkantarimid türevlerinin eter parçalanma reaksiyonları Ac₂O veya AcCl ile H₂SO₄ varlığında gerçekleştirildi ve bu reaksiyonların mekanizmaları detaylı olarak açıklandı. AcCl ile yapılan reaksiyonlardan alınan örneklerin ¹H NMR analizlerine göre, önce *trans*-1,4-diasetatlar oluştu. Reaksiyonun devam etmesi ile *trans*-1,4-diasetatlar, S_N2' mekanizması yoluyla *trans*-1,2-kloroasetatlara dönüştü. İlave olarak, bu açıklama teorik ve fiziksel hesaplamalarla daha da desteklendi.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Anahtar Kelimeler

Klorlanmış ürünler;
Norkantarimid;
Aminler; S_N2'
mekanizması

1. Introduction

Cantharidin is a natural compound, and its use as a potential anticancer agent dates back to 1264 (Nickolls and Teare 1954, Wang 1989, Lin *et al.* 1998). This molecule belongs to the terpenoid class, which is used for curative purposes in numerous treatments in traditional Chinese medicine (Wang 1989). Cantharidin and its structural derivatives

norcantharidin (**1**) and, norcantharimide (**2**) and their analogs **3** and **4** (Figure 1) attract biomedical interest due to their small size, easy modifiability, and ability to pass through cell membranes without requiring energy. Although cantharidin is suitable for use for chemotherapeutic purposes, it has limited usage due to its known toxic effects (Tagwireyi *et al.* 2000). Therefore, there is a need for new cantharidin derivatives with increased

therapeutic effect and reduced toxicity. For this purpose, scientists have long focused on the synthesis of these new derivatives and on studies to improve the products' therapeutic index.

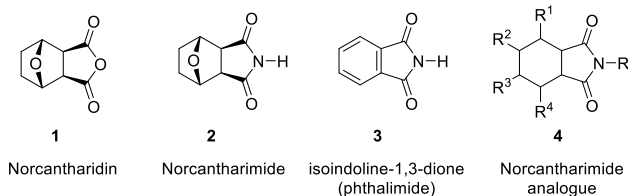


Figure 1. Molecular structures of norcantharidin (**1**), norcantharimide (**2**), isoindoline-1,3-dione (**3**), and norcantharimide analog **4**.

Norcantharidin (**1**), norcantharimide (**2**), isoindoline-1,3-dione (**3**) and its analogs **4** are preferred due to their small molecular structures, ability to be synthesized by short-step syntheses, using cheap and simple chemical methods, and the above mentioned biochemical properties. It is possible to synthesize norcantharimides from cantharidin and norcantharidin, which are structurally anhydrides, using primary aromatic/aliphatic amines and thus the synthesis of norcantharimide derivatives having potentially different bioactivity becomes possible. Recently, Kara and co-workers synthesized norcantharimide analogs containing different functional groups on the cyclohexane ring starting from 3-sulfolene. They also investigated the synthetic routes for norcantharimide derivatives and their photophysical properties (Tan *et al.* 2011 and 2014). In this study, the ether cleavage reaction mechanism of norcantharimide derivatives using Ac₂O and AcCl was examined in detail. The compounds used were synthesized and characterized by the NMR technique previously (Köse *et al.* 2017 and 2020). Here, detailed NMR spectroscopy studies depending on the specified reaction time intervals, conversions between of *trans*-1,4-diacetates and *trans*-1,2-chloroacetates, and detailed and descriptive synthesis mechanisms of the products were discussed and explained, unlike in the previous work (Köse *et al.* 2020). Moreover, the products that formed at specified time intervals were identified and the data from these conversions were graphed. All reactions are solvolysis reactions. In contrast to our previous

work, in this study, soft density functional theory (DFT) studies and computational calculations were performed. Computed energies of the products in the reactions were calculated using theoretical data (Köse *et al.* 2020). Physical and theoretical formation energy calculations were performed to better explain the mechanisms of the products obtained.

2. Materials and Methods

The experimental procedures for all products have been reported in detail in our previous papers (Köse *et al.* 2017 and 2020). The reader is invited to access this information for additional data concerning this article.

2.1 General

All chemical solvents and reagents were used as received (Sigma-Aldrich). NMR spectra were recorded in CHCl₃-d₁ using a 400 MHz Bruker spectrometer for ¹H NMR and a 100 MHz Bruker spectrometer for ¹³C NMR. Thin-layer chromatography (TLC) was visualized using UV light.

2.2 General procedure for the ether cleavage step with Ac₂O

Corresponding tricyclic imides (1.0 g) were dissolved in Ac₂O (5 mL) and 3-4 drops of H₂SO₄ was added at room temperature. The resulting solution was stirred at the times indicated in Figures 5a and 5b at rt. Aliquots were occasionally taken from the reaction medium to determine the consumption of tricyclic imide. Upon completion of diacetate formation, the mixture was concentrated under reduced pressure. The crude product was crystallized from dichloromethane/hexane. The crystals were obtained by filtration.

2.3 General procedure for the ether cleavage step with AcCl

To a stirring solution of corresponding tricyclic imides (1.0 g) in CH₂Cl₂ (10 mL) were added AcCl (4 mL) and 3-4 drops of H₂SO₄ at room temperature. The resulting solution was stirred at the times indicated in Figures 5a and 5b at rt. Aliquots were taken from the reaction medium to determine the

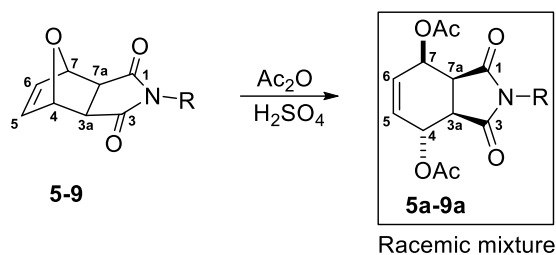
conversion from diacetate to chloroacetate. After the conversion of diacetate (indicated by ^1H NMR), the mixture was filtered and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The residue was diluted with CH_2Cl_2 and crystallized with hexane. The crystals were filtered and washed with fresh hexane.

3. Results and Discussions

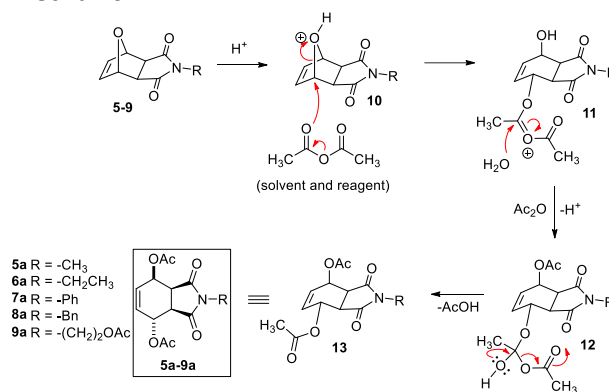
3.1. Overview

The aim in this study was to prove that the chlorinated monoacetate products (**5b-9b**) forming during the ether cleavage reaction with AcCl proceed through the diacetate products (**5a-9a**), which form firstly, and to demonstrate this transformation spectroscopically. In accordance with this purpose, Ac_2O only was firstly used for the ether cleavage of the starting compounds (**5-9**) and it was determined that *trans*-1,4-diacetates were the products. When these starting compounds were treated with AcCl , diacetates, which formed in the previous reaction, were determined first. For this, aliquots were taken from the reaction medium with AcCl at specific times and their NMR spectra were examined. A careful examination of the spectra showed that the diacetate product formed in the reaction medium firstly. As the reaction proceeded, the diacetate transformed into the chloroacetate gradually and then finally was completely consumed. This conversion, which was determined using NMR integration data, was observed with *N*-methyl-, *N*-benzyl- and *N*-acetoxyethyl-substituted norcantharimide derivatives. The other two derivatives (*N*-ethyl and *N*-phenyl) were excluded from this work since they have not been studied.

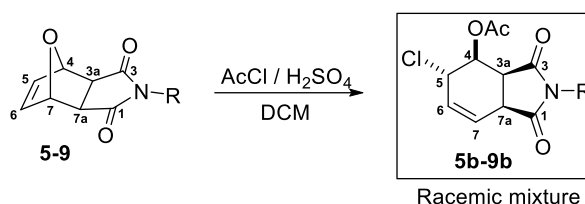
Reaction 1



Mechanism 1



Reaction 2



Mechanism 2

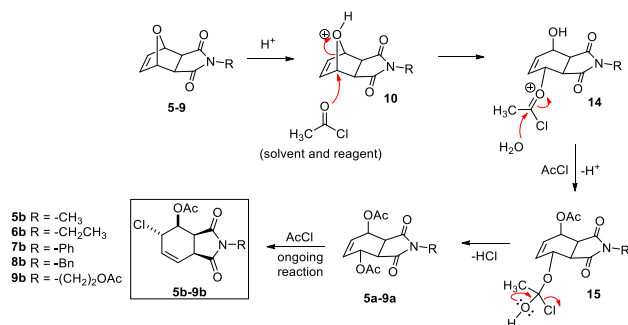


Figure 2. The reaction mechanisms of the formation of racemic *trans*-1,4-diacetates **5a-9a** and racemic *trans*-1,2-chloroacetates **5b-9b** because of stereospecific ether cleavage of *exo*-4,7-epoxyisoindole-1,3-diones **5-9** by using Ac_2O and AcCl , respectively, in the presence of H_2SO_4 .

Baran *et al.* conducted cleavage reactions with internal ethers in an acidic medium. In their research, instead of 1,2-chloroacetates, 1,4-chloroacetates were formed as the sole product. They performed an $\text{S}_{\text{N}}1$ reaction and *cis*-1,4-

chloroacetates were synthesized (Baran *et al.* 2003 and 2004). By application of their methodology, the etheric bonds in norcantharimide derivatives were subjected to cleavage reactions using Ac₂O or AcCl. The products and their formation mechanisms resulting from the ring-opening reactions with Ac₂O and AcCl appear to be as described in mechanisms 1 and 2 in Figure 2. Since the formation of the product in the cleavage reaction with AcCl took a long time, a detailed study was designed to establish how this product formed, unlike in the previous article (Köse *et al.* 2020). Surprisingly, it was found with the help of the ¹H NMR spectra that the *trans*-1,2-chloroacetate formed in this reaction according to the S_N2' mechanism progressed from the *trans*-1,4-diacetate that formed first as in the cleavage reaction with Ac₂O, as well.

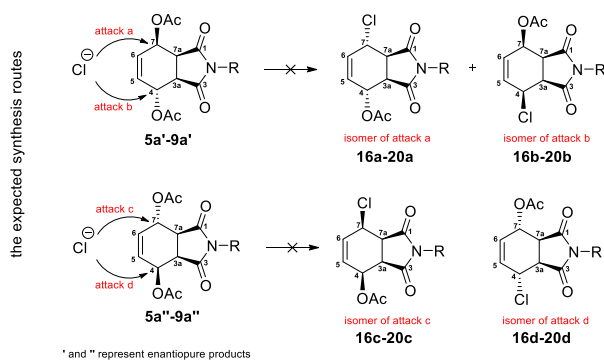


Figure 3. The structure of the expected stereoisomer products **16a-20a**, **16b-20b**, **16c-20c**, and **16d-20d** at the end of the reaction time in the reaction with AcCl.

First, when the NMR results were analysed, it was thought that the reaction mechanism proceeded as in Figure 3 because the NMR results and the expected products were in agreement. However, due to doubt, the structures were crystallized and X-ray analysis was performed (Köse *et al.* 2020). Here, it was seen that the diastereomeric products in Figure 4 were formed instead of the expected diastereomeric products in Figure 3.

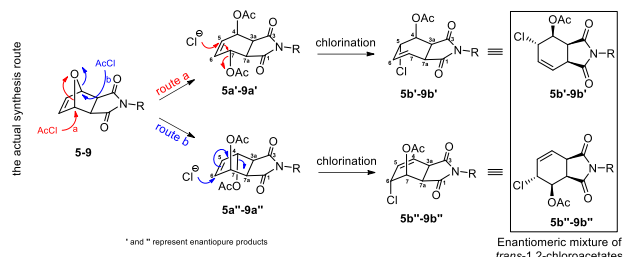


Figure 4. The structures and mechanistically synthetic routes of the enantiomeric final products **5b'-9b'** and **5b''-9b''** at the end of the reaction time in the reaction with AcCl.

Looking at the structures of the products of **5-9** it can be clearly seen that this tricyclic compound has an axis of symmetry and therefore bridgehead carbons and protons are identical and have the same steric area (Figure 4). Due to this feature, AcCl attacked both bridgehead carbons equally and the symmetry was broken. Following the formation of enantiomeric **5a'-9a'** and **5a''-9a''**, a chlorination reaction occurred (Figure 4). If the chloride had attacked the carbons where the acetates were attached according to the expected synthesis routes in Figure 3, the formation of the regioisomers in Figure 3 would have been required. However, the reaction did not progress that way. The chloride ion attacked the olefinic carbons according to the mechanism in Figure 4 and the products were formed as an enantiomeric mixture according to the S_N2' mechanism. The attack direction of the chloride was determined by X-ray analysis in our previous study. Based on the results of that analysis, we proved that the five membered ring and chlorine atom were *trans* in that article. Moreover, the steric hindrance is lower at the *endo*-directed attack of chloride. If chloride had attacked from the *exo* face of **5a'-9a'** and **5a''-9a''**, product **17** would have been formed (for **17** see table 1). There was some information lacking about the detailed mechanism of the formation and conversion from **5a'-9a'** and **5a''-9a''** of these enantiomers (**5b'-9b'** and **5b''-9b''**) in the earlier paper (Köse *et al.* 2020). In this paper, this mechanism was elucidated. The conversion times and quantitative ratios of the *trans*-1,2-chloroacetate products were determined by NMR spectroscopy. Additionally, the reason why the

expected products/isomers in Figure 3 did not occur was proved by DFT analysis.

3.2 Detailed Reaction Tracing

To further clarify the mechanism and conversion, aliquots were taken from the reaction medium at regular periods during the formation of the chloroacetate with AcCl and NMR analyses of these samples were performed. It was seen that the diacetate product formed in the reaction medium firstly. As the reaction continued, the heights of peaks belonging to the diacetate decreased and the heights of peaks belonging to the chloroacetate increased. Because of this conversion, the chloroacetate formed as a single product after consumption of the diacetate. It was deduced that the chloride performed a nucleophilic attack at C5 and C6 on **5a'**-**9a'** and **5a''**-**9a''** in the actual synthetic route instead of at C7 and C4 as in the expected synthetic route and therefore the chloroacetate formed following an S_N2' mechanism as an enantiomeric mixture (Figure 4). Here it is clearly explained when the chloroacetate began to form and how long completion of the conversion took.

In the reaction that used AcCl, the reaction mixture was initially colourless, then turned light green, and after 8-10 h turned dark green under the daylight. This coloration indicated that the reaction was progressing from the diacetate product to the chloroacetate product. The work was carried out with internal ethers **5**, **8**, and **9**.

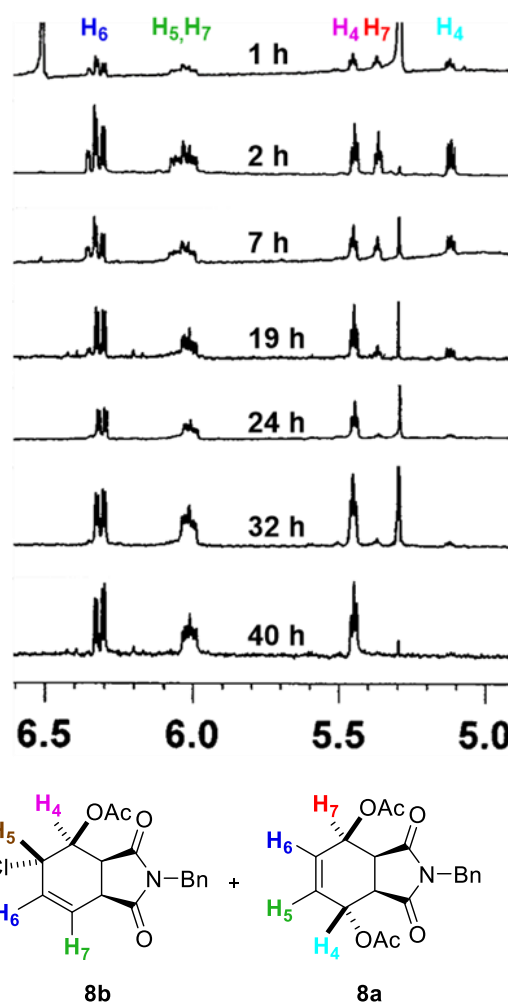


Figure 5a. This column shows ^1H NMR spectra taken from the reaction of **8** with AcCl at 1, 2, 7, 19, 24, 32 and 40 hours.

Figures 5a and 5b show the ^1H NMR spectra of **5a**, **5b** and **8a**, **8b**, respectively, at the specified reaction times. The ^1H NMR spectra seen in the Figure 5a and 5b were obtained from the reactions with AcCl of the two compounds (**5** and **8**) substituted with methyl and benzyl groups on the nitrogen under the same conditions. The spectra seen in the Figure 5a belong to compound **5** at reaction times 1, 7, 24, 32, 44, 67, and 90 hours in the presence of AcCl.

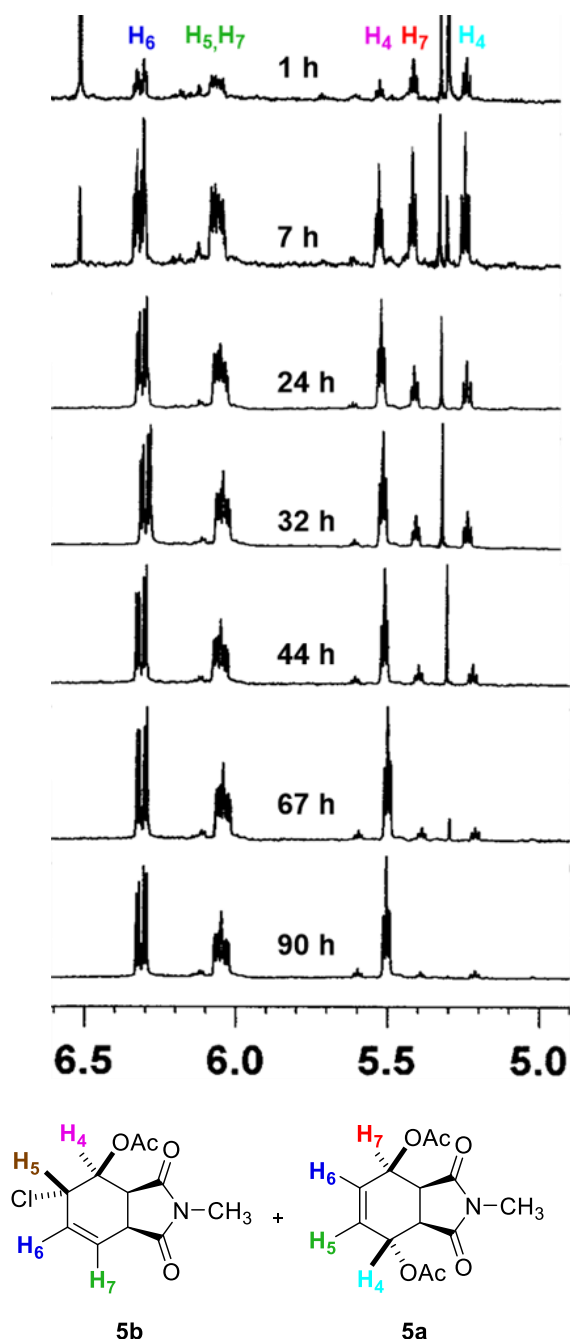


Figure 5b. This column shows ^1H NMR spectra taken from the reaction of **5** with AcCl at 1, 7, 24, 32, 44, 67, and 90 hours.

Those seen in the figure 5a belong to compound **8** at reaction times 1, 2, 7, 19, 24, 32, and 40 hours with AcCl. Before analysing these spectra, it was considered useful to determine which peaks belonged to which protons.

3.3 Analyses of NMR spectra

The signal at 6.3 ppm seen in both columns as a doublet of doublet (*dd*) belonged to the olefinic **H6**

protons for both *trans*-1,2-chloroacetates (**5b** and **8b**) and *trans*-1,4-diacetates (**5a** and **8a**). The other olefinic protons **H5** in **5a** and **8a** and **H7** in **5b** and **8b** resonated at 6.05 ppm as a multiplet (*m*) and the signals overlapped. In the spectra in the left column, the signal at 5.5 ppm belonged to **H4** for **5b**. In the spectra in the right column, the signal of this proton was seen at 5.45 ppm for **8b** (Figures 5a and 5b). This **H4** proton belonged to the *trans*-1,2-chloroacetates (**5b** and **8b**) and was also geminal to the acetate group. The signals seen at 5.4 ppm and 5.2 ppm in the left spectra belonged to **H7** and **H4** protons for **5a** and **8a**, respectively. These signals resonated at 5.37 ppm and 5.12 ppm in the right spectra. It was determined that *trans*-1,4-diacetate and *trans*-1,2-chloroacetate in 4:1 stoichiometry for an hour in the reaction of **9a** and **9b**. As the reaction continued, it was seen that the heights of the signals belonging to *trans*-1,4-diacetate decreased. Simultaneously, the heights of the signals belonging to *trans*-1,2-chloroacetate increased. According to this result, an intermolecular transformation from *trans*-1,4-diacetate to *trans*-1,2-chloroacetate was occurring and it was detected that *trans*-1,2-chloroacetate was synthesized from *trans*-1,4-diacetate. Moreover, based on the integrations in the NMR spectra, the ratio of *trans*-1,4-diacetate to *trans*-1,2-chloroacetate in the reaction mixture was observed to decrease proportionally with the reaction time. Integration bars are not specified in the spectra shown in Figures 5a and 5b. The reader is invited to refer to the spectra with integration provided in the supporting information section of the online version of this article.

As mentioned in detail in the mechanism part, the location of the double bond in **5a-9a** shifted with the intermolecular transformation via the $\text{S}_{\text{N}}2'$ mechanism. In spite of this migration, no substantial chemical shift was observed in the olefinic signals in the NMR spectra during the reaction. The signal at 4.5 ppm belonging to the **H5** proton in **5b** and **8b**, which was in the geminal position with the chlorine atom and is shown in brown, is not specified in Figures 5a and 5b. Nevertheless, it was determined that the height of this signal increased

proportionally with the signal of **H4** at the same time.

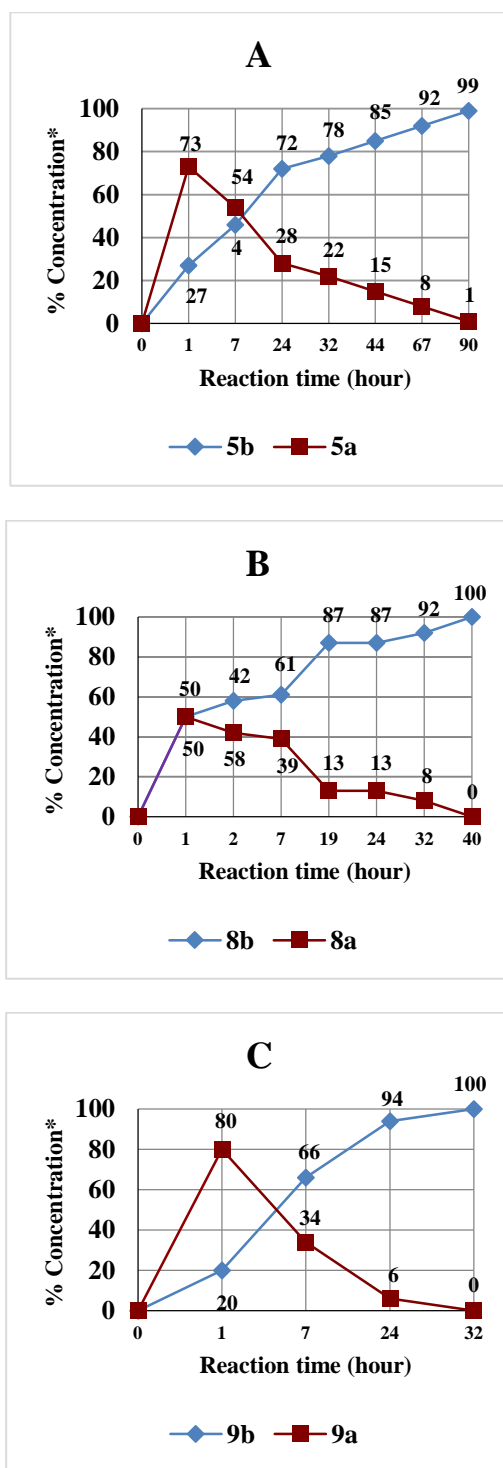


Figure 6. Concentration (%) / reaction time (hour) graphs of *trans*-1,4-diacetates and *trans*-1,2-chloroacetates obtained from **5**, **8**, and **9**. Graph A shows the concentration of **5b** and **5a**, graph B shows the concentration of **8b** and **8a**, and graph C shows the concentration of **9b** and **9a** relative to each other over time.

3.4 Graphic depiction of the products

It was demonstrated by ^1H NMR spectroscopy that the *trans*-1,2-chloroacetate product was synthesized in the ether cleavage reaction with AcCl formed from a *trans*-1,4-diacetate intermediate, which formed firstly for all reactions. The graphs display the concentration (%) of the conversion of *trans*-1,4-diacetate to *trans*-1,2-chloroacetate over time (Figure 6). These graphs were designed using the integration data in the ^1H NMR spectra of the synthesized products because of the cleavage reactions of compounds **5**, **8**, and **9** with AcCl. A careful examination of the graphs shows that the concentrations of *trans*-1,4-diacetate and *trans*-1,2-chloroacetate were 1:3 for **5b** and **5a**, respectively, at the end of one hour of reaction time. This ratio was 1:1 between **8a** and **8b** and between **9a** and **9b**. As indicated in graph A, the concentration of *trans*-1,4-diacetate product **5a** was 73% in the first hour and after 26 hours the concentration decreased to 22%. In the other graphs, the concentration of *trans*-1,4-diacetate was 13% for **8a** and 6% for **9a** at this time. This result indicates that it could be said that the synthesis of the *trans*-1,2-chloroacetate **5b** was slower than that of other *trans*-1,2-chloroacetates **8b** and **9b**. The reason was thought to be the intramolecular Van der Waals interactions for **8**. The extended synthesis time of *trans*-1,2-chloroacetate **8a** from **8** showed that this interaction was quite strong compared to that of **8** and **9**. The intermolecular conversion from *trans*-1,4-diacetate to *trans*-1,2-chloroacetate required 4 days for the reaction of **5**, 40 h for the reaction of **8**, and 32 h for the reaction of **9**. As outlined in graphic C in Figure 6, the synthesis of **9b** took less time compared to the syntheses of **5b** and **8b**, even though **9b** was the most sterically bulky and substituted heteroatoms at nitrogen. Nevertheless, the formation time of **9b** showed that this steric effect did not hinder the reaction. Additionally, when the amount of acid was increased, the synthesis time of *trans*-1,2-chloroacetate decreased but the aromatized product began to form.

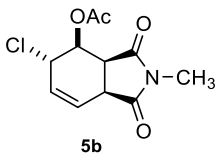
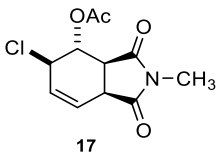
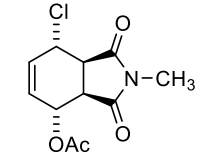
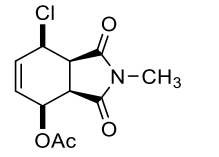
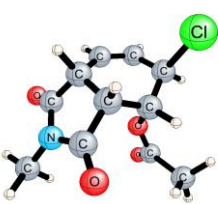
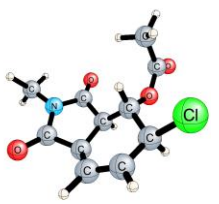
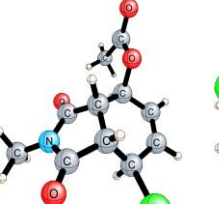
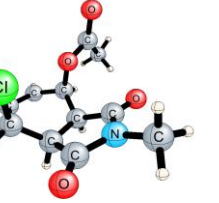
3.5 Computational Part

To further explain the formation of **5b** and better understand the behaviour of **5a**, DFT with the B3LYP functional (Lee *et al.* 1988) was used via the program Gaussian 09 (Frisch *et al.* 2009). All energies reported in the results and discussion were calculated at the B3LYP/6-311G(d,p) level and include unscaled zero-point vibrational energies.

Computational studies showed that the energy of *trans*-1,2-chloroacetate resulting from the transformation was lower than that of *trans*-1,4-diacetate, which first occurred in the reaction. The *trans*-1,2-chloroacetate product formed because of the reaction with AcCl, and the formation energies of the isomers of this structure are given in Table 1 in kcal/mol. This table shows that in the ongoing reaction with AcCl the attack aspects of the chloride

ion that formed in the same reaction medium was supported exactly. Moreover, the stereochemistry and absolute configuration of these chlorinated products, formed as an enantiomeric mixture following the S_N2' mechanism, were verified by computational calculations. These computational results clearly revealed that compound **5b** was preferable and the difference in energies between them proved this theoretically

Table 1. Formation energies of all possible products (in hartree/particle), including Zero-Point corrections and relative energy differences (kcal/mol) for **5b**, **17**, **16a**, and **18** respectively.

Compounds				
Computed structures				
Energy values	-1242.28027650	-1242.27682650	-1242.27042600	-1242.26581230
Formation energy differences kcal/mol (between 5b and others)	0.0	2.2	6.2	9.1

4. Conclusion

In this study, the ether bonds of **5**, **8**, and **9** were subjected to cleavage reactions to give **5a**, **8a**, **9a**, **5b**, **8b**, and **9b** in the presence of Ac₂O or AcCl and H₂SO₄ as catalyst. First, the ether cleavage reaction was performed using Ac₂O and *trans*-1,4-diacetates (**5a**, **8a**, and **9a**) were synthesized. The mechanism of these reactions was explained in detail. Second,

the ether cleavage reactions of **5**, **8**, and **9** were performed using AcCl and it was determined that *trans*-1,2-chloroacetates **5b**, **8b**, and **9b** were the products instead of the expected *cis*-1,4-chloroacetates **16a-d** and **20a-d**. Studies such as ¹H NMR and theoretical calculations were conducted to determine the mechanism. The results of these studies were discussed in detail. First, the mechanism of the reaction of **5**, **8**, and **9** with AcCl was explained by identifying and monitoring the

reaction intermediates and products with ^1H NMR spectroscopy. It was determined that **5b**, **8b**, and **9b** formed through the *trans*-1,4-diacetate intermediates **5a**, **8a**, and **9a** in the reaction medium over time. The stoichiometric proportions of the products (*trans*-1,4-diacetate and *trans*-1,2-chloroacetate) formed because of the ether cleavage reaction with AcCl of **5**, **8**, and **9** were measured via integrals of ^1H NMR spectra of aliquots taken from the reaction at certain time points. Based on these findings, *trans*-1,2-chloroacetate began to occur from the corresponding *trans*-1,4-diacetate over time via an $\text{S}_{\text{N}}2'$ mechanism. These results were reinforced by theoretical calculations. The formation energies of **5b** and its isomers were calculated and it was determined that the formation of **5b** was preferential computationally.

Caution: During the method described here, when an excess amount of AcCl is removed under reduced pressure, suffocating AcCl and HCl gases are released from the vacuum pump if not adequately trapped or ventilated in a fume hood. Appropriate precautions should be taken during this procedure.

Supporting Information: Aliquot NMR spectra, characterized spectra of the compounds, and computations with the B3LYP/6-311G(d,p) statistics for the optimized structures are provided in the Supporting Information

5. References

- Baran, A., Kazaz, C., Seçen, H., Sütbeyaz, Y. (2003). Synthesis of haloconduritols from an endo-cycloadduct of furan and vinylene carbonate. *Tetrahedron*. 59, 20, 3643-3648. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00510-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00510-6)
- Baran, A., Kazaz, C., Seçen, H. (2004). Stereoselective ring-opening reactions with AcBr and AcCl. A new method for preparation of some haloconduritols. *Tetrahedron*. 60, 4, 861-866. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2003.11.054>

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A.Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. (2009), Gaussian 09, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

Köse, A., Bal, Y., Kışalı, N.H., Şanlı-Mohamed, G., Kara, Y. (2017). Synthesis and anticancer activity evaluation of new isoindole analogues. *Medicinal Chemistry Research*. 26, 4, 779-786. <https://doi.org/10.1007/s00044-017-1793-1>

Köse, A., Kaya, M., Kışalı, N.H., Akdemir, A., Şahin, E., Kara, Y., Şanlı-Mohamed, G. (2020). Synthesis and biological evaluation of New Chloro/Acetoxy Substituted Isoindole Analogues as new tyrosine kinase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*. 94, 103421. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103421>

Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. (1988). *Physical Review B*. 37, 2, 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>

Lin, P.Y., Shi, S.J., Hsu, F.L., Chen, C.F. (1998). New Cantharidinimides from Cantharidin and 2-Arylethylamines: Efficient Synthesis under High Pressure.. *Journal of the Chinese Chemical*

Society. 45, 2, 323-326.
<https://doi.org/10.1002/jccs.199800052>

Nickolls, L.C., and Teare, D. (1954). Poisoning By Cantharidin. *British Medical Journal*. 1954; 2, 4901, 1384-1386.
<https://www.jstor.org/stable/20361797>

Tagwireyi, D., Ball, D.E., Loga, P.J., Moyo, S. (2000). Cantharidin poisoning due to "Blister beetle" ingestion. *Toxicon*. 38, 12, 1865-1869.
[https://doi.org/10.1016/s0041-0101\(00\)00093-3](https://doi.org/10.1016/s0041-0101(00)00093-3)

Tan, A., Koc, B., Sahin, E., Kishali, N.H., Kara, Y. (2011). Synthesis of New Cantharimide Analogues Derived from 3-Sulfolene. *Synthesis*. 7, 1079- <https://doi.org/10.1055/s-0030-1258466>

Tan, A., Bozkurt, E., Kishali, N., Kara, Y. (2014). A New and Convenient Synthesis of Amino-phthalimide (1*H*-Isoindole1,3(2*H*)-dione) Derivatives and Their Photoluminescent Properties. *Helvetica Chimica Acta*. 97, 8, 1107-1114. <https://doi.org/10.1002/hlca.201300394>

Wang, G.S. (1989). Medical Uses of Mylabris in Ancient China and Recent Studies. *Journal of Ethnopharmacology*. 26, 2, 147-162.
[https://doi.org/10.1016/0378-8741\(89\)90062-7](https://doi.org/10.1016/0378-8741(89)90062-7)

Araştırma Makalesi / Research Article

Second Order Finite Difference Method for the Thomas-Fermi Equation via Fractional Order of Algebraic and Exponential Mapping ApproachUtku Cem KARABULUT^{1*}, Turgay KÖROĞLU²,^{1,2} Bandırma Onyedi Eylül University, Maritime Faculty, Department of Naval Architecture and Marine Engineering, Balıkesir.Sorumlu yazar e-posta*: ukarabulut@bandirma.edu.tr
tkoroglu@bandirma.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7588-0132>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9109-9066>

Geliş Tarihi: 29.07. 2022

Kabul Tarihi: 14.06.2023

Abstract**Keywords**
Thomas-Fermi equation; non-linear ODE; semi-infinite interval; finite difference method; quasi-linearization; interval mapping

Many problems based on natural sciences need to be solved by the scientists and engineers to serve the humanity. One of the well-known model in atomic universe is condensed into an equation, and called the Thomas-Fermi equation. It is a second order differential equation, which describes charge distributions of heavy, neutral atoms. No exact analytical solution has been found for the equation yet. In fact, strong nonlinearity, singular character and unbounded interval of the problem causes great difficulty to obtain an approximate numerical solution as well. In this paper, the Thomas-Fermi equation is solved using a second order finite difference method along with application of quasi-linearization method. Semi-infinite interval of the problem is converted into $[0, 1]$ using two different coordinate transformations, namely algebraic and exponential mapping. Numerical order of accuracy has been checked using systematic mesh refinements and comparing the calculated initial slope $y'(0)$. Calculated results for initial slope is found in good agreement with the results available in the literature. Lastly, accuracy is improved by the application of the Richardson extrapolation.

Rasyonel Üslü Cebirsel ve Üstel Eşleme Yaklaşımı ile Thomas-Fermi Denklemi için İkinci Derece Doğruluklu Sonlu Farklar Yöntemi**Öz****Anahtar Kelimeler**
Thomas-Fermi Denklemi;
nonlineer ADD;
Yarı sonsuz aralık;
Sonlu Farklar Metodu;
Sanki-lineerleştirme;
Aralık eşleme

Doğa bilimlerine dayalı birçok problemin insanlığa hizmet etmesi için bilim insanları ve mühendisler tarafından çözümleri gerekir. Atomik dünyadaki iyi bilinen modellerden biri, bir denklemde yoğunlaşır ve bu denklem Thomas-Fermi denklemi olarak adlandırılır. Thomas-Fermi denklemi ağır, nötr atomların yük dağılımlarını tanımlayan ikinci dereceden bir diferansiyel denklemdir. Denklem için henüz tam bir analitik çözüm bulunamamıştır. Esasen, problemin güçlü nonlineer yapısı, tekil özellik sergilemesi ve sınırsız aralıklı tanım kümesi, yaklaşık sayısal bir çözüm elde etmede de büyük zorluklara yol açmaktadır. Bu makalede, Thomas-Fermi denklemi, sanki-doğrusallaştırma yöntemi ile birlikte ikinci dereceden doğruluklu bir sonlu farklar yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Problemin yarı sonsuz aralığı, cebirsel ve üstel eşleme olarak adlandırılan iki farklı koordinat dönüşümü kullanılarak $[0, 1]$ aralığına dönüştürülmüştür. Sayısal doğruluk mertebesi, sistematik ağ sıkılaştırma tekniği kullanılıp hesaplanan başlangıç eğim $y'(0)$ değerlerinin karşılaştırılması ile kontrol edilmiştir. Başlangıç eğimi için hesaplanan sonuçların, literatürde verilen sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu gösterilmiştir. Son olarak, Richardson ekstrapolasyonunun uygulanmasıyla çözümün doğruluk mertebesi artırılmıştır.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Researchers use mathematics to reveal the mystery of the universe by modelling the physical phenomena mostly in differential forms.

Engineering problems as well as scientific ones such as heat transfer, ship hydrodynamics, fluid dynamics, strength of marine structures are mostly described in differential equations. Moreover, they

are initial and/or boundary value problems in finite, semi-infinite and infinite intervals. However, exact solution of the investigated differential equation of the modelled system is not always available. Therefore, some approximations and approaches should take place to reach to the solution of the problem, which satisfies the requirements of the case or the investigated system.

The Thomas-Fermi model was first presented by Thomas (1927) to determine the effective electric field inside the heavy atoms with four assumptions to condense the model into an equation. Moreover, Fermi (1928) stated that the model is statistically founded to determine the distribution of electrons in a heavy atom, where he considered electrons as a uniform gas around the nucleus. Therefore, Thomas-Fermi equation describes charge distribution of heavy, neutral atoms. The equation is a second order nonlinear and singular differential equation with semi-infinite interval, which is given as

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{y^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}, y(0) = 1, y(\infty) = 0 \quad (1)$$

$$y(x) = \left(\frac{1 + 1.81061x^{\frac{1}{2}} + 0.60112x}{1 + 1.81061x^{\frac{1}{2}} + 1.39515x + 0.77112x^{\frac{3}{2}} + 0.21465x^2 + 0.04793x^{\frac{5}{2}}} \right)^2 \quad (4)$$

Csavinsky (1968) obtained an approximate analytical solution for the Thomas-Fermi equation using Ritz variational method with a three-parameter-trial function. Moreover, Roberts (1968) presented a one-parameter trial function. Anderson and Arthurs (1968) suggested a better trial function in comparison with Csavinsky and Roberts. Bender *et al.* (1989) introduced a perturbative technique and applied to several ordinary differential equations including the Thomas-Fermi equation. They calculated the α with 13% relative difference from the exact result. Laurenzi (1990) used a similar perturbative method and calculated the initial slope with only 0.03% relative difference from the exact result. Wazwaz (1999) introduced a new non-perturbative analytical approach to solve the

The Thomas-Fermi equation is considered as one of the most important non-linear equation in mathematical physics and attracted many researchers. Baker (1930) searched an analytical solution around $x = 0$ and obtained a series solution as

$$y(x) = 1 + \alpha x + \frac{4}{3}x^{\frac{3}{2}} + \frac{2}{5}\alpha x^{\frac{5}{2}} + \frac{1}{3}x^3 + \dots \quad (2)$$

Where α is the initial slope. Sommerfeld (1932) examined the asymptotic behaviour of the problem and reported that:

$$y(x) \sim \frac{144}{x^3} \text{ as } x \rightarrow \infty \quad (3)$$

Feynman (1949) numerically integrated the equation with quadratic approximation for the eight different values of the initial slope, and approximated α in between -1.58876 and -1.58874 . Kobayashi *et al.* (1955) obtained an improved asymptotic solution and reported $\alpha = -1.588070972$ with great accuracy. Mason (1964) used a rational approximation, which satisfies both asymptotic approximation of Sommerfeld (1932) and initial approximation of Baker (1930) and obtained following analytical approximation:

Thomas-Fermi equation, which is based on modified decomposition method with Pade approximants. Abbasbandy and Bervillier (2011) have achieved a new level of accuracy. They used Pade-Hankel method to solve the Thomas-Fermi Equation and were able to compute first 22 decimal places of the initial slope as $\alpha = -1.5880710226113753127189 \pm 7 \times 10^{-22}$. Parand *et al.* (2017) introduced an accurate spectral method using fractional order of rational Jacobi functions. Robin (2018) gave an analytical approximation, which was obtained from numerical data provided by Parand *et al.* (2017). Parand and Delkhosh (2017) introduced another spectral method by using fractional order of rational Chebyshev functions and solved the Thomas-Fermi

problem with an excellent numerical accuracy of 37 decimal places. The method of Parand and Delkhosh (2017) was further improved recently by Zhang and Boyd (2019). Zhao *et al.* (2021) introduced a hybrid technique using finite volume method and the asymptotic Puiseux series to obtain approximate solution to the Thomas-Fermi equation.

Solving eq. 1 with common integration methods, such as Runge-Kutta method, involves great difficulty. The main reason for that, y is strongly dependant to the initial slope $\alpha = y'(0)$. In order to use such method, an initial guess for α should be chosen in order to numerically integrate eq.1 from $x = 0$. If α is chosen larger than its exact value, y tends to infinity for some finite value of x . On the other hand, if α is chosen smaller than its correct value, y becomes negative for a finite value of x so that the solution becomes complex. These behaviours of the equation were examined in detail by Hille (1970).

Solving eq. 1 with a numerical method such as finite difference method also involves difficulties. Firstly, the problem is a boundary value problem, which is defined on an unbounded interval. Secondly, direct discretization of the eq. 1 results in a system of nonlinear equations. Finally, it is difficult to achieve second order or higher order accuracies, since second derivative and higher order derivatives of y has a pole at $x = 0$.

In this paper, a second order finite difference method is introduced to solve the Thomas-Fermi equation. Suitable coordinate transformations are used in order to achieve a second order accuracy and avoid any error due to domain truncation. By these transformations, semi-infinite interval of the problem is mapped into interval $[0, 1)$. Quasi-linearization method is applied in order to convert the problem to a set of linear system of equations. The aim of this paper is to provide a simple and effective compact finite difference formulation and show the power of mapping to solve problems defined on an unbounded interval.

2. Coordinate Transformation

The Thomas-Fermi equation is a boundary value problem defined on a semi-infinite interval. A common method to solve such problems is called boundary truncation method. In this method, semi infinite interval where $x \in [0, \infty)$ is replaced with $x \in [0, x_\infty)$ where x_∞ is a sufficiently large finite number. However, choosing x_∞ either is based on the experience or requires additional study. Mathematicians developed several techniques to determine x_∞ (Lentini and Keller 1980; de Hoog and Weiss, 1980; Markowich, 1982; Markowich 1983; Fazio 1992). On either case, truncation of the boundary includes some error.

Another approach is to introduce a suitable coordinate transformation, which maps the unbounded interval of the problem into a bounded one. Van de Vooren and Dijkstra (1970) applied coordinate transformations to investigate laminar fluid flow over a flat plate. They change the original interval $x \in [0, \infty)$ into $\xi \in [0, 1.25)$ via following transformation:

$$x = \frac{5\xi}{5 - 4\xi} + 5\xi^2(1 - \xi^2) \quad (5)$$

Grosch and Orszag (1977) used coordinate transformations for several problems such as heat equation, wave equation, fluid dynamics etc., and showed the success of the method for problems where the solution approaches to a constant value at infinity. Fazio and Jannelli (2014) introduced quasi-uniform grid approach, which is based on the coordinate transformations, in order to solve Falkner-Skan fluid flow equation and a structural mechanics problem. They used following transformations to map $x \in [0, \infty)$ into $\xi \in [0, 1)$:

$$\xi = 1 - e^{-\frac{x}{c}} \quad (6)$$

$$\xi = \frac{x}{x + c} \quad (7)$$

where c is a control parameter. Eq.s 6 and 7 are called exponential and algebraic maps, respectively. In this study, we introduce following transformations for the Thomas-Fermi Equation:

$$\xi = 1 - e^{-\sqrt{x}} \tag{8}$$

$$\xi = \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{x} + 1} \tag{9}$$

These transformations map the interval $x \in [0, \infty)$ into $\xi \in [0,1)$.

Eq. 8 is referred fractional order of exponential map (FOEM) while eq. 9 is referred fractional order of algebraic map (FOAM). The term fractional order is due to the fact that \sqrt{x} is used instead of x in the

$$\frac{(1 - \xi)^2}{4 \ln(1 - \xi)} \frac{d^2y}{d\xi^2} + \frac{(1 - \xi)[1 - \ln(1 - \xi)]}{4[\ln(1 - \xi)]^2} \frac{dy}{d\xi} + y^{\frac{3}{2}} = 0, y(0) = 1, y(1) = 0 \tag{10}$$

$$\frac{(1 - \xi)^5}{4\xi} \frac{d^2y}{d\xi^2} - \frac{(1 - \xi)^4 + 3\xi(1 - \xi)^3}{4\xi} \frac{dy}{d\xi} + y^{\frac{3}{2}} = 0, y(0) = 1, y(1) = 0 \tag{11}$$

3. Quasi-linearization of the Equations

The quasi-linearization is an effective method for solving nonlinear differential equations. First, Bellman and Kalaba (1965) introduced this method, and used it to solve several nonlinear boundary value problems. It is also frequently used approach to analyze and solve engineering and design problems as in maritime applications. Amromin (2015) investigated bottom ventilated cavitation in seaways with control device of the flow by quasi-linearize the cavity flow, pressure constancy condition as well as momentum for turbulent flow. In another article, Amromin (2018) executed a research on the impact of sea waves on ships as if the bottom cavity acts as a shock absorber, and quasi-linearized the equations to analyze and solve. Kumari and Kukreja (2022) proposed a method, which consists of quasi-linearization of the non-linear terms, to analyze modified long wave equations. Ahmad *et al.* (2017) introduced a method to carry out static deflection analysis of an infinite beam, which requires governing non-linear equations to be quasi-linearized. Pelka *et al.* (2017) presented a study on underwater positioning and communication for the autonomous vehicles, and they use quasi-linearization to estimate the position based on distance.

equations. The reason we use \sqrt{x} instead of x is that, the asymptotic approximation of the eq. 1 around $x = 0$ is of the form of power series expansion of \sqrt{x} . Due to this behavior of $y(x)$, it is not possible to achieve second or higher order accuracy by using eq.s 6 and 7 (see Ref. 3). There will always be an error dominated by the term $\frac{4}{3}x^{\frac{3}{2}}$.

The FOEM and FOAM convert the Thomas-Fermi equation to the following boundary value problems, respectively:

Discretization of the eq.s 10 and 11 leads to a set of nonlinear algebraic equations, which are not easy to solve. Instead, we apply quasi-linearization before discretizing the equations in order to obtain a set of linear equations, which can be solved.

In this paper, the Thomas- Fermi equation is quasi-linearized as:

$$\frac{d^2y_{n+1}}{dx^2} - 1.5 \sqrt{\frac{y_n}{x}} y_{n+1} = -0.5 \frac{y_n^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} \tag{12}$$

with the boundary conditions:

$$y_{n+1}(0) = 1, y_{n+1}(\infty) = 0 \tag{13}$$

where n denotes the number of iteration. The same quasi-linearization could be seen in Mandelzweig and Tabakin (2001) and Parand *et al.* (2017). It can be seen from the eq. 12 that $(n + 1)$ 'th solution of y is calculated from n th iteration. Thus, the quasi-linearisation method requires an initial guess of y_0 , which can be chosen from physical or mathematical considerations. In this study, initial guess is assumed as follows:

$$y_0(x) = e^{-x} \tag{14}$$

Using the similar approach, eq.s 10 and 11 can be rearranged as follows:

$$\frac{(1-\xi)^2}{4\ln(1-\xi)} \frac{d^2 y_{n+1}}{d\xi^2} + \frac{(1-\xi)[1-\ln(1-\xi)]}{4[\ln(1-\xi)]^2} \frac{dy_{n+1}}{d\xi} + 1.5\sqrt{y_n} y_{n+1} = -0.5y_n^{\frac{3}{2}} \quad (15)$$

$$\frac{(1-\xi)^5}{4\xi} \frac{d^2 y_{n+1}}{d\xi^2} - \frac{(1-\xi)^4 + 3\xi(1-\xi)^3}{4\xi} \frac{dy_{n+1}}{d\xi} + 1.5\sqrt{y_n} y_{n+1} = -0.5y_n^{\frac{3}{2}} \quad (16)$$

with boundary conditions:

$$y_{n+1}(0) = 1, y_{n+1}(1) = 0 \quad (17)$$

Now, eq.s 15 and 16 can be solved numerically for y_{n+1} under boundary conditions given eq 17. Iterations can be terminated when a desired level of convergence is achieved.

4. Discretization of the Equations via Finite Difference Method

Finite difference method is considered as a popular, simple, yet powerful tool to obtain approximate solutions for nonlinear boundary value problems. Moreover, particularly in marine sciences, naval architecture and ocean engineering, the method is well-respected and utilized by many engineers and designers to cope with analytically unsolvable engineering problems. Lee *et al.* (2011) simulated and analyzed tank sloshing phenomena regarding to the free surface effect by using finite difference method. Jose *et al.* (2017) modeled and simulated non-linear forces due to breaking waves on a monopile structure and compared to experimental results, then they showed that finite difference method yields a good agreement with experiments. Mekki and Ali (2013) used finite difference method based on a Crank-Nicholson type discretization to simulate and handle a water wave problem, which appeals to engineers dealing with ships and off-

shore structures. Lu *et al.* (2016) applied finite difference method via utilizing Padé approximation to deal with a numerical solution of the propagation of long waves on the surface of water. In addition, researchers developed compact finite difference schemes for solving singular nonlinear boundary value problems (Roul *et al.* 2019, Setia and Mohanty 2021, Chawla *et al.* 1986, Pandey and Singh 1978).

We use a well-known finite difference method to obtain a numerical solution for eq.s 15 and 16. In order to achieve that, we first divide the interval $[0,1]$ into N equally spaced subintervals. Then, we define $\xi_i = ih$ for $i = 0,1,2, \dots, N$, and h denotes the length of subintervals. For convenience, we define $y_i = y(\xi_i)$. The boundary conditions in eq. 17 corresponds to:

$$y_0 = 1, y_N = 0 \quad (18)$$

Derivatives of y with respect to ξ can be calculated from the central difference formula, which are given by Gerrald (1978):

$$\left. \frac{d^2 y}{d\xi^2} \right|_{\xi_i} = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} \quad (19)$$

$$\left. \frac{dy}{d\xi} \right|_{\xi_i} = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h} \quad (20)$$

The discretization of FOEM yields to:

$$A_i \frac{(y_{n+1})_{i+1} - 2(y_{n+1})_i + (y_{n+1})_{i-1}}{h^2} + B_i \frac{(y_{n+1})_{i+1} - (y_{n+1})_{i-1}}{2h} + C_i (y_{n+1})_i = D_i \quad (21)$$

$$C_i = 1.5\sqrt{(y_n)_i} \quad (24)$$

$$D_i = -0.5(y_n)_i^{\frac{3}{2}} \quad (25)$$

where coefficients are

$$A_i = \frac{(1-\xi_i)^2}{4\ln(1-\xi_i)} \quad (22)$$

$$B_i = \frac{(1-\xi_i)[1-\ln(1-\xi_i)]}{4[\ln(1-\xi_i)]^2} \quad (23)$$

Eqs. 21 – 24 can also be written as in the following:

$$A_i (y_{n+1})_{i-1} + B_i (y_{n+1})_i + C_i (y_{n+1})_{i+1} = D_i \quad (26)$$

where

$$A_i = \frac{(1 - \xi_i)^2}{4h^2 \ln(1 - \xi_i)} - \frac{(1 - \xi_i)[1 - \ln(1 - \xi_i)]}{8h[\ln(1 - \xi_i)]^2} \quad (27)$$

$$B_i = 1.5\sqrt{(y_n)_i} - \frac{(1 - \xi_i)^2}{2h^2 \ln(1 - \xi_i)} \quad (28)$$

$$C_i = \frac{(1 - \xi_i)^2}{4h^2 \ln(1 - \xi_i)} + \frac{(1 - \xi_i)[1 - \ln(1 - \xi_i)]}{8h[\ln(1 - \xi_i)]^2} \quad (29)$$

$$D_i = -0.5(y_n)_i^{\frac{3}{2}} \quad (30)$$

Eqs. 25 – 29 gives N-1 linear equations for N-1 unknown $(y_{n+1})_i$ where the coefficient matrix of the system of equations has tridiagonal banded form so that this system of equations can easily be solved by the Thomas algorithm (Ford 2015).

Application of the same procedure on FOAM leads to following equations:

$$A_i(y_{n+1})_{i-1} + B_i(y_{n+1})_i + C_i(y_{n+1})_{i+1} = D_i \quad (31)$$

where

$$A_i = \frac{(1 - \xi_i)^5}{4h^2 \xi_i} + \frac{(1 - \xi_i)^4 + 3\xi_i(1 - \xi_i)^3}{8h\xi_i} \quad (32)$$

$$B_i = 1.5\sqrt{(y_n)_i} - \frac{(1 - \xi_i)^5}{2h^2 \xi_i} \quad (33)$$

$$C_i = \frac{(1 - \xi_i)^5}{4h^2 \xi_i} - \frac{(1 - \xi_i)^4 + 3\xi_i(1 - \xi_i)^3}{8h\xi_i} \quad (34)$$

$$D_i = -0.5(y_n)_i^{1.5} \quad (35)$$

As one can notice that, the discretization of both eq.s 16 and 17 results in a similar system of linear algebraic equations where the coefficient matrix of the equations have a tridiagonal banded form.

5. Results and Discussion

Fig. 1 compares the meshes created with FOEM and FOAM approaches for $N = 10$. It can be seen that both approaches provide higher resolution for small x while lower resolution for large x . This is very beneficial particularly for problems where y closely follow a constant value for large values of x . When the meshes are compared, it is seen that FOEM approach gives slightly higher resolution than FOAM approach when x is small. While FOAM approach gives higher resolution than FOEM approach when x is large.

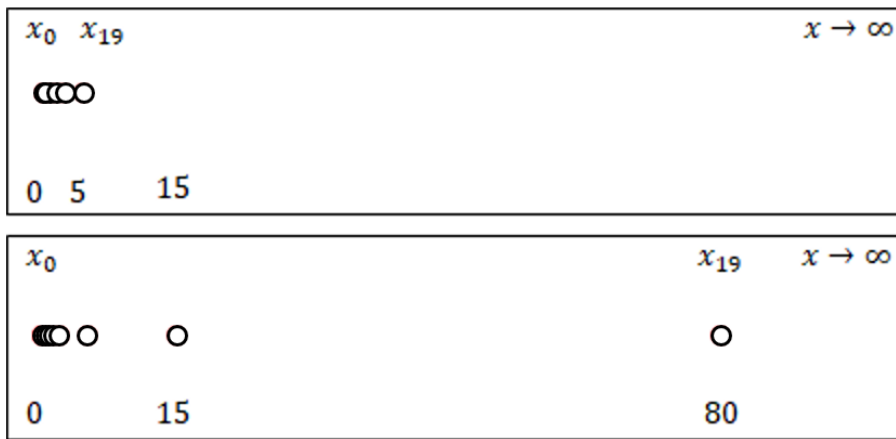


Figure 1. Comparison of the Meshes Created Using FOEM (Top Frame) and FOAM (Bottom Frame). The last mesh point is at infinity in both cases.

Table 1 lists the calculated results of $\alpha = y'(0)$ using both FOEM and FOAM approaches for increasing values of N. Estimated order of accuracies (p) are also added to the Table 1. The order of accuracies is estimated by:

$$p = \frac{\ln(|\alpha_{1280} - \alpha_N|) - \ln(|\alpha_{1280} - \alpha_{2N}|)}{\ln 2} \quad (36)$$

where α_N is the initial slope calculated using N intervals. It can be said that the results of the both approaches are in a good agreement. The calculated initial slopes obtained from FOEM approach are slightly less than those obtained from FOAM approach. It can also be deduced from the table that the second order of accuracy is achieved by both approximations. Fig. 2 shows the numerical

solution obtained using FOEM approach when $N = 40$.

Table 1. Numerical Approximation of α and Estimated Order of Accuracies

N	α_{FOEM}	Relative Error	p_{FOEM}	α_{FOAM}	Relative Error	p_{FOAM}
40	-1.5866617401	-8,87E-04	1.93774	-1.5849416318	-1,97E-03	1.97696
80	-1.5877020899	-2,32E-04	2.01871	-1.5872738147	-5,02E-04	2.03099
160	-1.5879788813	-5,80E-05	2.05932	-1.5878736628	-1,24E-04	2.08197
320	-1.5880478088	-1,46E-05	2.31679	-1.5880220892	-3,08E-05	2.32841
640	-1.5880651998	-3,67E-06	∞	-1.5880588486	-7,67E-06	∞
1280	-1.5880695670	-9,17E-07		-1.5880679870	-1,91E-06	

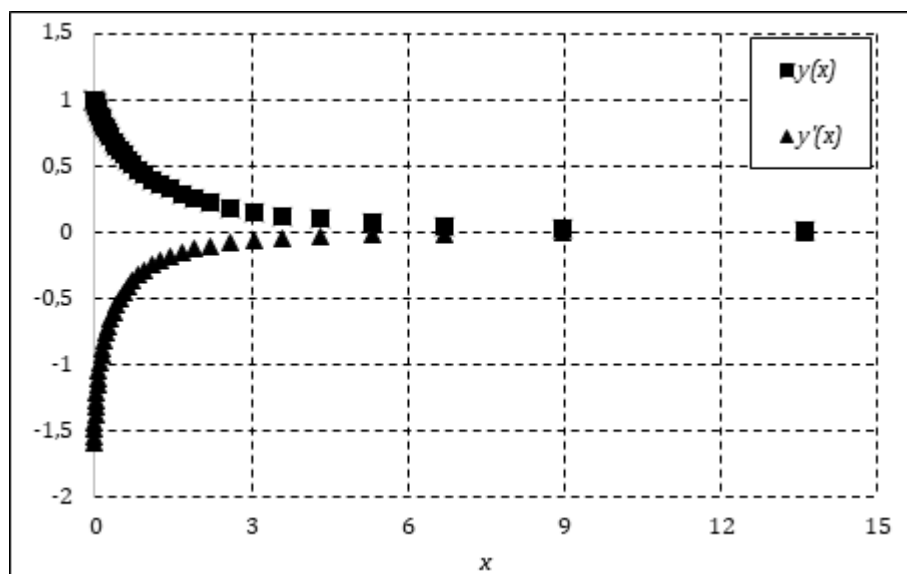


Figure 2. Numerical Solution obtained with FOEM approach ($N = 40$).

Zhang and Boyd (2019) gives $\alpha = -1.5880710226 \dots$ with high accuracy. The error of the both approaches in this paper, when $N = 1280$, is less than 10^{-5} in comparison of initial slope. This error can be reduced by improving the order of the numerical accuracy via Richardson (1927) extrapolation method. Application of this method is explained in detail by Fazio and Janelli (2014). By using this method, extrapolated values of α can be calculated from

$$\alpha_{ext} = \frac{2^p \alpha_{2N} - \alpha_N}{2^p - 1} \tag{37}$$

Since $p = 2$ for both numerical methods in eq. 36 can be written as

$$\alpha_{ext} = \frac{4\alpha_{2N} - \alpha_N}{3} \tag{38}$$

Table 2 shows the results obtained for α after extrapolations. We see that the extrapolated value

of α is correct up to 10 decimal places for FOEM approach and 8 decimal places for FOAM approach.

Table 2. Numerical Results for α after Richardson’s Extrapolations

N	α_{FOEM}	α_{ext}	α_{FOAM}	α_{ext}
320	-1.5880478088		-1.5880220892	
640	-1.5880651998	-1.588070997	-1.5880588486	-1.5880711018
1280	-1.5880695670	-1.588071023	-1.5880679870	-1.5880710332

6. Concluding Remarks

The main goal of this study is to develop an effective numerical method to solve the Thomas-Fermi Equation with second order accuracy. We introduced two different coordinate transformations to convert the semi-infinite interval of the problem to a finite interval in order to avoid potential errors caused by boundary truncation. We applied the quasi-linearization method and the finite difference method to convert the boundary value problem into linear systems of algebraic equations. Resulting algebraic equations are easy to solve since coefficient matrix of them has tridiagonal-banded form. Hence, it can be said that the proposed method requires a low amount of computational effort.

Numerical accuracy of the solution was improved by applying Richardson extrapolation. An alternative to achieve third order or higher order solutions would be to use higher order finite discretization stencils.

Proposed coordinate transformations can be used to solve nonlinear boundary value problems, which are defined on semi-infinite intervals. We suggest following algebraic transformation to extend this method to solve problems defined on $(-\infty, +\infty)$:

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{c^2 + x^2}} \tag{38}$$

where c is a control parameter. This transformation converts the infinite interval into $(-1, 1)$.

7. References

Abbasbandy, S. and Bervillier, C., 2011, Analytic continuation of Taylor series and the boundary value problems of some nonlinear ordinary differential equations. *Applied Mathematical Computations*, **218**, 2178–2199.

Ahmad, F., Ullah, M.z., Jang, T.S. and Alaidarous, E.S., 2017, An efficient method for the static deflection analysis of an infinite beam on a nonlinear elastic foundation of one-way spring model, *Ships and Offshore Structures*, **12**, 963-970.

Amromin, E.L., 2015, Ships with ventilated cavitation in seaways and active flow control, *Applied Ocean Research*, **50**, 163–172.

Amromin, E.L., 2018, Ships Bottom Cavities as Shock Absorbers in Waves, *Journal of Marine Science and Application*, **17**, 173–177.

Anderson, N., Arthurs, A.M. and Robinson, P.D., 1968, Variational solutions of the Thomas–Fermi equation, *Nuovo Cimento*, **57**, 523.

Baker, E.B., 1930, The application of the Fermi-Thomas statistical model to the calculation of potential distribution in positive ions, *Physical Reviews*, **36**, 630–647.

- Bellman, R.E. and Kalaba, R.E., 1965, *Quasi-linearization and Nonlinear Boundary-Value Problems*, Elsevier Publishing Company, New York.
- Bender, C.M., Milton, K.A., Pinsky, S.S. and Simmons, L.M., Jr., 1989, A new perturbative approach to nonlinear problems, *Journal of Mathematical Physics*, **30**, 1447–1455.
- Chawla, M.M. and Katti, C.P., 1982, Finite difference methods and their convergence for a class of singular two point boundary value problems, *Numerical Mathematics*, **39**, 341-350.
- Chawla, M.M., Mckee, S. and Shaw, G., 1986, Order h^2 method for a singular two-point boundary value problem, *BIT Numerical Mathematics*, **26**, 318-326.
- Csavinszky, P., 1968, Approximate Variational Solution of the Thomas-Fermi Equation for Atoms, *Physical Reviews*, **166**, 53.
- de Hoog, F.R. and Weiss, R., 1980, An approximation theory for boundary value problems on infinite intervals, *Computing*, **24**, 227–239.
- Fazio, R. and Jannelli, A., 2014, Finite difference schemes on quasi-uniform grids for BVPs on infinite intervals, *Journal Of Computational and Applied Mathematics*, **269**, 14–23.
- Fazio, R., 1992, The Blasius problem formulated as a free boundary value problem, *Acta Mechanica*, **95**, 1–7.
- Fermi, E., 1928, Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente, *Zeitschrift für Physik*, **48**, 73–79.
- Feynman, R.P., Metropolis, N. and Teller, E., 1949, Equations of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory, *Physical Reviews*, **75**(10), 1561–1573.
- Ford, W., 2015, *Numerical Linear Algebra with Applications*, Academic Press, Pages 163-179.
- Gerald, C.F., 1978, *Applied Num Analysis*, 2.nd Ed., Addison-wesley Publishing Publishing Company, Inc.
- Grosch, C.E. and Orszag, S.A., 1977, Numerical solution of problems in unbounded regions: coordinate transforms, *Journal of Computational Physics*, **25**, 273–296.
- Hille, E., 1973, Some aspects of the Thomas–Fermi equation, *Journal of Analitical Mathematics*, **23**(1), 147–170.
- Josea, J., Choib, S.J., Giljarhusc, K.E.T. and Gudmestada, O.T., 2017, A comparison of numerical simulations of breaking wave forces on a monopile structure using two different numerical models based on finite difference and finite volume methods, *Ocean Engineering*, **137**, 78–88.
- Kobayashi, S., Matsukuma, T., Nagi, S. and Umeda, K., 1955, Accurate value of the initial slope of the ordinary T-F function, *Journal of Physical Societies Japan*, **10**, 759–762.
- Kumari, A. and Kukreja, V.K., 2022, Sixth order Hermite collocation method for analysis of MRLW equation, *Journal of Ocean Engineering and Science*, Available online 24 June 2022, <https://doi.org/10.1016/j.joes.2022.06.028>.
- Laurenzi, B.J., 1990, An analytic solution to the Thomas–Fermi equation, *Journal of Mathematical Physics*, **31**, 2535–2537.
- Lee, S.H., Lee, Y.G. and LeolJeong, K., 2011, Numerical simulation of three dimensional sloshing phenomena using a finite difference method with marker-density scheme, *Ocean Engineering* **38**, 206–225.
- Lentini, M. and Keller, H.B., 1980, Boundary value problems on semi-infinite intervals and their numerical solutions, *SIAM Journal of Numerical Analysis*, **17**, 577–604.
- Lu, F., Song, Z. and Zhang, Z., 2016, A Compact Fourth-Order Finite Difference Scheme For The Improved Boussinesq Equation With Damping Terms, *Journal of Computational Mathematics*, **34**, 462–478.
- Mandelzweig, V.B. and Tabakinb, F., 2001, Quasi-linearization approach to nonlinear problems in physics with application to nonlinear ODEs,

- Computations and. Physical Communications*, **141**, 268–281.
- Markowich, P.A., 1982, A theory for the approximation of solution of boundary value problems on infinite intervals, *SIAM Journal Of Mathematical Analysis*, **13**, 484–513.
- Markowich, P.A., 1983, Analysis of boundary value problems on infinite intervals, *SIAM Journal Of Mathematical Analysis*, **14**, 11–37.
- Mason, J.C., 1964, Rational approximations to the ordinary Thomas–Fermi function and its derivative, *Proceedings of Physical Societies*, **84**, 357–359.
- Mekki, A. and Maâtoug M.A., 2013, Numerical simulation of Kadomtsev–Petviashvili–Benjamin–Bona–Mahony equations using finite difference method, *Applied Mathematics and Computation*, **219**, 11214–11222.
- Pandey, R.K. and Singh, A.K., 2004, On the convergence of a finite difference method for a class of singular boundary value problems arising in physiology, *Journal Of Computational Applied Mathematics*, **166**.
- Parand, K. and Delkhosh, M., 2017, Accurate solution of the Thomas–Fermi equation using the fractional order of rational Chebyshev functions, *Journal of Computations and Applied Mathematics* **317**, 624–642.
- Parand, K., Mazaheri, P., Yousefi, H. and Delkhosh, M., 2017, Fractional order of rational Jacobi functions for solving the non-linear singular Thomas-Fermi equation, *European Physical Journal Plus*, **132**, 77.
- Pelka, M., Mackenberg, M., Funda, C. and Hellbrück, H., 2017, Optical underwater distance estimation, *Oceans - Aberdeen*, 2017, pp. 1-6.
- Richardson L.F., 1927, The deferred approach to the limit, *Philosophical Transactions A*, **226**, 299–349.
- Roberts, R.E., 1968, Upper- and Lower-Bound Energy Calculations for Atoms and Molecules in the Thomas-Fermi Theory, *Physical Review*, **170**, 8.
- Robin, W., 2018, Another rational analytical approximation to the Thomas–Fermi equation. *Journal Of Innovative Technologies Education*, **5**(1), 7–13.
- Roul, P., Goura, V.P. and Agarwal, R., 2019, A compact finite difference method for a general class of nonlinear singular boundary value problems with Neumann and Robin boundary conditions. *Applied Mathematical Computations*, **350**, 283–304.
- Setia, N. and Mohanty, R.K., 2021, A third-order finite difference method on a quasi-variable mesh for nonlinear two point boundary value problems with Robin boundary conditions. *Soft Computing*, **25**(20), 12775-12788.
- Sommerfeld, A., 1932, Asymptotische integration der differentialgleichung des thomas fermischen atoms, *Zeitschrift für Physik*, **78**, 283–308.
- Thomas L.H., 1927, The calculation of atomic fields, *Mathematics Proceedings Cambridge*, **23**, 542–548.
- van de Vooren and A.I., Dijkstra, D., 1970, The Navier–Stokes solution for laminar flow past a semi-infinite flat plate, *Journal of Engineering Mathematics*, **4**, 9–27.
- Wazwaz, A.M., 1999 The modified decomposition method and Pade approximates for solving the Thomas–Fermi equation, *Applied Mathematics and Computation*, **105**, 11–19.
- Zhang, X. and Boyd, J.P., 2019, Revisiting the Thomas–Fermi equation: accelerating rational Chebyshev series through coordinate transformations. *Applied Numerical Mathematics*, **135**, 186–205.
- Zhao, T., Zhang, Z. and Wang, T., 2021, A hybrid augmented compact finite volume method for the Thomas–Fermi equation. *Mathematics and Computers in Simulation*, **190**, 760-773.

Araştırma Makalesi / Research Article

Genelleştirilmiş Kuaterniyonlar ve Matris Cebiri

Erhan ATA¹, Ümit Ziya SAVCI²¹Department of Mathematics, Kütahya Dumlupınar University, Kütahya, Turkey²Department of Mathematics And Science Education, Kütahya Dumlupınar University, Kütahya, Turkey

e-mail : erhan.ata@dpu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2388-6345>

Corresponding author e-mail*: ziyasavci@hotmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2772-9283>

Geliş Tarihi: 29.09.2022

Kabul Tarihi: 02.05.2023

Anahtar kelimeler

Genelleştirilmiş kuaterniyonlar;
Hamilton operatörleri;
Pauli matrisleri;
Genelleştirilmiş üniter matrisler;
Genelleştirilmiş ortogonal matrisler

Öz

Bu çalışmada, Hamilton operatörlerini kullanarak genelleştirilmiş kuaterniyon cebiri ile gerçel (kompleks) matris cebirleri arasındaki bağlantıyı kurduk. Genelleştirilmiş kuaterniyonların gerçel ve kompleks temeline karşılık gelen gerçel ve kompleks matrisler elde ettik. Ayrıca, gerçel ve kompleks matrislerin temel özelliklerini araştırdık. Genelleştirilmiş kuaterniyonlara karşılık gelen Pauli matrislerini elde ettik. Daha sonra, bu matrisler tarafından üretilen cebirin, genelleştirilmiş $E_{\alpha\beta}^3$ uzayı tarafından üretilen Clifford cebiri $Cl(E_{\alpha\beta}^3)$ ile izomorf olduğunu gösterdik. Son olarak, genelleştirilmiş birim kuaterniyonlara karşılık gelen simplektik matrisler grubu, genelleştirilmiş birim matrisler grubu ve genelleştirilmiş ortogonal matrisler grubu arasındaki ilişkileri inceledik.

Generalized Quaternions and Matrix Algebra

Keywords

Generalized quaternions;
Hamilton operators;
Pauli matrices;
Generalized unitary matrices;
Generalized orthogonal matrices

Abstract

In this paper, we established the connection between generalized quaternion algebra and real (complex) matrix algebras by using Hamilton operators. We obtained real and complex matrices corresponding to real and complex basis of the generalized quaternions. Also, we investigated the basis features of real and complex matrices. We get Pauli matrices corresponding to generalized quaternions. Then, we have shown that the algebra produced by these matrices is isomorphic to the Clifford algebra $Cl(E_{\alpha\beta}^3)$ produced by generalized space $E_{\alpha\beta}^3$. Finally, we studied the relations among symplectic matrices group corresponding to generalized unit quaternions, generalized unitary matrices group, and generalized orthogonal matrices group.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction and Preliminaries

Clifford algebra is a unital associative algebra generated by a vector space with a quadratic form. This algebra examines the properties of the vector spaces by using dot product, cross product, geometric product. Thus, this algebra is a useful and standard tool in dealing with geometric and physical problems. Clifford algebra can be generalized to the real numbers, complex numbers, quaternions, hyper-complex number systems. Clifford algebra's name comes from British mathematician W. K. Clifford (1876). The Clifford algebra generated by the vector space V with a scalar product on it is uniquely defined. In addition to the linear and associative properties of the scalar product, the

following property must be provided for the x and y vectors in vector space V ,

$$xy + yx = 2x \cdot y$$

where ' \cdot ' is a scalar product on V . The subset of the even degree elements of $Cl(V)$ defines the even subalgebra and denoted by $Cl^+(V)$. When $\dim V = n$ then, $\dim Cl(V) = 2^n$ and $\dim Cl^+(V) = 2^{n-1}$ (Aragan et al. 1997, Catoni et al. 2005).

In this study, we defined Clifford algebra product on generalized space. Afterward, we have shown that even Clifford algebra of $E_{\alpha\beta}^3$ corresponds to generalized quaternion algebra. 3-dimensional non-degenerate vector space $E_{\alpha\beta}^3$ has an orthogonal basis $\{e_1, e_2, e_3\}$. The even Clifford algebra $Cl^+(E_{\alpha\beta}^3) = Cl_{p,q}$; $p + q = 3$ of the vector

space has a orthogonal basis $\{1, e_1 = i, e_2 = j, e_1 e_2 = k\}$, where $e_1^2 = -\alpha, e_2^2 = -\beta$ and $e_1 e_2 = -e_2 e_1$ (Ata and Savcı, 2021).

Generalized quaternions have emerged as a tool for studying quadratic forms. These quaternions are a natural generalization of Hamilton quaternions and split quaternions. Generalized quaternions can be either a Hamiltonian quaternion or a split quaternion, depending on the choice of numbers α and β . Therefore, it has a more general algebraic structure. For more detailed information on Hamiltonin and split quaternions, see (Alagöz 2012, Cockle 1849, Hamilton 1853, 1866, Özdemir and Ergin 2006, Sangwine and Le Bihan 2010). Ata and the Savcı have shown that unit generalized quaternions $H_{\alpha\beta}^3$ correspond to a rotation in generalized space $E_{\alpha\beta}^3$. They stated that this motion gives the rotational motion in 3-dimensional Euclidean space E^3 and in 3-dimensional Lorenz space E_1^3 for their special choices of $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$ (Ata and Savcı, 2021). Ata and Yıldırım have obtained a different polar representation of generalized quaternions. And, they showed that a rotational motion in generalized space can be obtained as the product of two rotations in the same space by using this notation (Ata and Yıldırım, 2018). See detail (Ata *et al.* 2012, Jafari and Yaylı 2015, Lam 2005) for more information about generalized space and their algebraic properties.

In this paper, real and complex matrix representations of a generalized quaternion are obtained with the help of Hamilton operators. The real and complex basis matrices corresponding to the real and complex basis vectors of the generalized quaternion algebra are obtained. Besides that the properties of these matrices are investigated. It is shown that second complex Hamilton matrices corresponding to a generalized unit quaternion are a generalized special unitary 2×2 matrix. These matrices have been obtained in exponential form using generalized Pauli matrices. It has been shown that the algebra produced by the generalized Pauli matrices is isomorphic to Clifford algebra $Cl(E_{\alpha\beta}^3)$ and the Lie algebra of group $SU_{\alpha\beta}(2)$.

In this sections, we present some properties of the generalized quaternions.

Let $u = (u_1, u_2, u_3), v = (v_1, v_2, v_3)$ be in \mathbb{R}^3 and $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$, then the generalized metric tensor

product is defined by $g(u, v) = \alpha u_1 v_1 + \beta u_2 v_2 + \alpha \beta u_3 v_3$. It could be written matrix formas as;

$$g(u, v) = u^T \begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha\beta \end{bmatrix} v = u^T G v.$$

Generalized metric tensor $g(u, v)$ has different names depending on the choice of numbers $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$; $g(u, v)$ is called generalized inner product when $\alpha > 0, \beta > 0$,

$g(u, v)$ is called the generalized semi-Euclidean inner product when $\alpha > 0, \beta < 0$,

$g(u, v)$ is called Euclidean inner product when $\alpha = \beta = 1$,

$g(u, v)$ is called semi-Euclidean inner product when $\alpha = 1, \beta = -1$,

The vector space on \mathbb{R}^3 equipped with the generalized inner product, is called 3-dimensional generalized space denoted by $E_{\alpha\beta}^3$ or $E^3(\alpha, \beta)$.

If $\alpha = \beta = 1$, then $E^3(1,1) = E^3$ 3-dimensional Euclidean space If $\alpha = 1$ and $\beta = -1$, then $E^3(1, -1) = E_1^3$ 3-dimensional semi-Euclidean space (Minkowski space).

1.1 Generalized Quaternions

A generalized quaternion is defined as

$$q = a_0 + a_1 i + a_2 j + a_3 k$$

where a_0, a_1, a_2 and a_3 are real numbers and i, j, k are quaternionic units which satisfy the equations

$$i^2 = -\alpha, \quad j^2 = -\beta, \quad k^2 = -\alpha\beta$$

$$ij = k = -ji, \quad jk = \beta i = -kj$$

and

$$ki = \alpha j = -ik, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{R}.$$

The set of all generalized quaternions are denoted by $H_{\alpha\beta}$. A generalized quaternion q is a sum of a scalar and a vector, where scalar part, $S_q = a_0$, and vector part $V_q = a_1 i + a_2 j + a_3 k \in \mathbb{R}_{\alpha\beta}^3$. Therefore, $H_{\alpha\beta}$ forms 4-dimensional real space which contains the (real) axis $\mathbb{R}, H_{\alpha\beta} = \mathbb{R} \oplus E_{\alpha\beta}^3$.

Special cases:

1) If $\alpha = \beta = 1$, then $H_{\alpha\beta}$ is the algebra of real quaternions.

2) If $\alpha = 1, \beta = -1$, then $H_{\alpha\beta}$ is the algebra of split quaternions.

3) If $\alpha = 1, \beta = 0$, then $H_{\alpha\beta}$ is the algebra of semi quaternions.

4) If $\alpha = -1, \beta = 0$, then $H_{\alpha\beta}$ is the algebra of split semi-quaternions.

5) If $\alpha = 0, \beta = 0$, then $H_{\alpha\beta}$ is the algebra of 1/4 quaternions (Jafari 2012).

The addition rule for generalized quaternions, $H_{\alpha\beta}$, is:

$$p + q = (a_0 + b_0) + (a_1 + b_1)i + (a_2 + b_2)j + (a_3 + b_3)k$$

for $p = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k$ and $q = b_0 + b_1i + b_2j + b_3k$.

This rule preserves the associativity and commutativity properties of addition, and provides a consistent behaviour for the subset of quaternions corresponding to real numbers, i.e

$$S_{p+q} = S_p + S_q = a_0 + b_0.$$

The product of a scalar and a generalized quaternion is defined in a straight forward manner. If c is a scalar and $q \in H_{\alpha\beta}$,

$$cq = cS_q + c\mathbf{V}_q = (ca_0)1 + (ca_1)i + (ca_2)j + (ca_3)k.$$

The multiplication rule for generalized quaternions is defined as

$$pq = S_pS_q - g(\mathbf{V}_p, \mathbf{V}_q) + S_p\mathbf{V}_q + S_q\mathbf{V}_p + \mathbf{V}_p \wedge \mathbf{V}_q$$

which could also be expressed as

$$pq = \begin{pmatrix} a_0 & -\alpha a_1 & -\beta a_2 & -\alpha\beta a_3 \\ a_1 & a_0 & -\beta a_3 & \beta a_2 \\ a_2 & \alpha a_3 & a_0 & -\alpha a_1 \\ a_3 & -a_2 & a_1 & a_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}.$$

Obviously, quaternion multiplication is associative and distributive with respect to addition and subtraction, but the commutative law does not hold in general (Grop *et al.* 2003).

$H_{\alpha\beta}$ with addition and multiplication has all the properties of a number field except commutativity of the multiplication. It is therefore called the skew field of generalized quaternions.

Some properties of generalized quaternions were given below;

1) The Hamilton conjugate of $q = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k = S_q + \mathbf{V}_q$ is

$$\bar{q} = a_0 - (a_1i + a_2j + a_3k) = S_q - \mathbf{V}_q$$

2) The norm of q is defined as $N_q = |q\bar{q}| = |\bar{q}q| = |a_0^2 + \alpha a_1^2 + \beta a_2^2 + \alpha\beta a_3^2|$. If $N_q = 1$, then q is called unit generalized quaternion, for $N_q \neq 0$, $q_0 = \frac{q}{N_q}$ is unit generalized quaternion.

If $N_q = |a_0^2 + \alpha a_1^2 + \beta a_2^2 + \alpha\beta a_3^2| = 1$, then q is called as unit generalized quaternion.

3) The inverse of generalized quaternion q is defined as $q^{-1} = \frac{\bar{q}}{N_q}, N_q \neq 0$.

If $I_q > 0, I_q < 0$, and $I_q = 0$ for $\langle q, q \rangle = I_q$, then q is called spacelike, timelike, and lightlike quaternion, respectively.

If generalized quaternion q is lightlike quaternion ($N_q = 0$), then, q is not invertible.

4) The scalar product of two generalized quaternions, $p = S_p + \mathbf{V}_p$ and $q = S_q + \mathbf{V}_q$, is defined as;

$$\begin{aligned} \langle p, q \rangle &= S_pS_q + g(\mathbf{V}_p, \mathbf{V}_q) \\ &= S_p\bar{q} \end{aligned}$$

The above expression defines a metric in $E_{\alpha\beta}^4$. From know on, for the calculation below, according to the selection of α and β , $H_{\alpha\beta}^4$ generalized quaternion space were taken identical to generalized Euclidean and semi-Euclidean space, where

$$\begin{aligned} E_{\alpha\beta}^4 &= \{q = (a_0, a_1, a_2, a_3) \in \mathbb{R}^4: \langle q, q \rangle \\ &= a_0^2 + \alpha a_1^2 + \beta a_2^2 + \alpha\beta a_3^2, \alpha, \beta \\ &\in \mathbb{R}\} \end{aligned}$$

Generalized quaternions with scalar part zero are called pure quaternions and denoted by $H_{\alpha\beta}^\circ$. The set $H_{\alpha\beta}^\circ$ is a subalgebra of $H_{\alpha\beta}$ and it is identical to 3-dimensional generalized real linear Euclidean space $\mathbb{R}_{\alpha\beta}^3$.

5) Polar form: Let $\alpha, \beta > 0$, then every generalized quaternion $q = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k$ can be written in the form

$$q = r(\cos\theta + \tilde{u}\sin\theta), \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi$$

with

$$r = \sqrt{N_q} = \sqrt{a_0^2 + \alpha a_1^2 + \beta a_2^2 + \alpha\beta a_3^2},$$

and

$$\cos\theta = \frac{a_0}{r}, \quad \sin\theta = \frac{\sqrt{\alpha a_1^2 + \beta a_2^2 + \alpha\beta a_3^2}}{r}.$$

The unit vector \tilde{u} is given by

$$\tilde{u} = \frac{a_1i + a_2j + a_3k}{\sqrt{\alpha a_1^2 + \beta a_2^2 + \alpha\beta a_3^2}}$$

where $\alpha a_1^2 + \beta a_2^2 + \alpha\beta a_3^2 \neq 0$.

Let $\alpha > 0, \beta < 0$, then

$q = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k$ is generalized quaternion, in polar coordinates, q is given by

$q = r(\cosh\varphi + usinh\varphi)$, (the generalized quaternion is called timelike generalized quaternion with spacelike vectorial part), where $\langle q, q \rangle < 0$, $g(\mathbf{V}_p, \mathbf{V}_q) > 0$, $\cosh\varphi = \frac{a_0}{r}$ and

$$\sinh\varphi = \frac{\sqrt{\alpha a_1^2 + \beta a_2^2 + \alpha\beta a_3^2}}{r}, \varphi \in \mathbb{R}$$

(Ata and Yildirim 2018).

1.2 Hamilton Operators in Generalized Quaternion

We will study, the real and complex Hamilton operators and their properties, corresponding to generalized quaternions, via matrices.

Let H^+ and H^- be linear transformations,

$$\begin{aligned} H^+: H_{\alpha\beta} &\rightarrow H_{\alpha\beta} & \text{and} & & H^-: H_{\alpha\beta} &\rightarrow H_{\alpha\beta} \\ q &\rightarrow H^+(q) & & & q &\rightarrow H^-(q) \end{aligned}$$

are endomorphisms.

Left and right notations of $H_{\alpha\beta}$ algebra can be given equation (1) and equation (2), respectively;

$$\begin{aligned} H^+(q): H_{\alpha\beta} &\rightarrow H_{\alpha\beta} \\ x &\rightarrow H^+(q)(x) = qx \end{aligned} \tag{1}$$

and

$$\begin{aligned} H^-(q): H_{\alpha\beta} &\rightarrow H_{\alpha\beta} \\ x &\rightarrow H^-(q)(x) = xq \end{aligned} \tag{2}$$

Those maps are called as Hamilton operators

As known, each finite dimensional associative A algebra over the K field, isomorphic to subalgebra of $M_n(K)$ algebra. Thus, one can find accurate representation of the A algebra of the $M_n(K)$ algebra.

For the $H_{\alpha\beta}$ generalized quaternion algebra $H^+(q)$ and $H^-(q)$ transformations are isomorphisms,

$$H^+: H_{\alpha\beta} \rightarrow M_4(\mathbb{R}),$$

$$H^+(q) = \begin{pmatrix} a_0 & -\alpha a_1 & -\beta a_2 & -\alpha\beta a_3 \\ a_1 & a_0 & -\beta a_3 & \beta a_2 \\ a_2 & \alpha a_3 & a_0 & -\alpha a_1 \\ a_3 & -a_2 & a_1 & a_0 \end{pmatrix}$$

and

$$H^-: H_{\alpha\beta} \rightarrow M_4(\mathbb{R}),$$

$$H^-(q) = \begin{pmatrix} a_0 & -\alpha a_1 & -\beta a_2 & -\alpha\beta a_3 \\ a_1 & a_0 & \beta a_3 & -\beta a_2 \\ a_2 & -\alpha a_3 & a_0 & \alpha a_1 \\ a_3 & a_2 & -a_1 & a_0 \end{pmatrix}$$

where $q = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k \in H_{\alpha\beta}$. $H^+(q)$ and $H^-(q)$ matrices are called real Hamiltonian matrices of generalized quaternions. The product of the generalized quaternions (p and q) can be shown as matrices product;

$$qp = H^+(q)p \text{ and } pq = H^-(p)q$$

Matrices derived by Hamilton matrices $H^+(q)$ and $H^-(q)$ are generalized pseudo-orthogonal matrices which satisfy the following properties,

$$\text{i) } (H^+(q))^T \varepsilon (H^+(q)) = N(q)\varepsilon,$$

$$\text{ii) } (H^-(q))^T \varepsilon (H^-(q)) = N(q)\varepsilon,$$

iii) $H^+(q)$ and $H^-(q)$ are generalized orthonormal matrices if and only if q is a generalized unit quaternions,

$$qp = H^+(q)p \text{ and } pq = H^-(p)q$$

(Jafari and Yaylı 2015).

1.3 Fundamental Real Matrices of the Generalized Quaternions

The scope of this section is to find out how many real fundamental matrices that generalized quaternions have .

Let I_4 be a 4×4 identity matrix and H_1, J_1, K_1 be 4×4 real matrices. Hence, the first fundamental matrix of q can be given as

$$H^+(q) = a_0I_4 + a_1H_1 + a_2J_1 + a_3K_1 \tag{3}$$

Where $H_1 = \begin{pmatrix} 0 & -\alpha & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\alpha \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$

$$J_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$K_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\alpha\beta \\ 0 & 0 & -\beta & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

The second fundamental matrix;

$$H^-(q) = a_0I_4 + a_1H_2 + a_2J_2 + a_3K_2 \tag{4}$$

Where
$$H_2 = \begin{pmatrix} 0 & -\alpha & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$J_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$K_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\alpha\beta \\ 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
A matrix $S = \begin{pmatrix} 0 & \alpha s_1 & \beta s_2 & \alpha\beta s_3 \\ -s_1 & 0 & -\beta s_4 & \beta s_5 \\ -s_2 & \alpha s_4 & 0 & -\alpha s_6 \\ -s_3 & -s_5 & s_6 & 0 \end{pmatrix}$ called a

generalized skew-symmetric matrix if $S^T \varepsilon = -\varepsilon S$, where

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha\beta \end{pmatrix}, \alpha, \beta \in \mathbb{R}$$

(Jafari and Yaylı 2015).

2. Some Properties of Real Hamilton Matrices in Generalized Quaternions

The set of all the $H_{\alpha\beta}$ generalized quaternions is a form of 4-dimensional real vector space which contains the real axis \mathbb{R} and 3-dimensional real linear space $E_{\alpha\beta}^3$, so that, $H_{\alpha\beta} = \mathbb{R} \oplus E_{\alpha\beta}^3$. So, $q \in \mathbb{R}E_{\alpha\beta}^4$ (where $E_{\alpha\beta}^4$ is generalized 4-dimensional real vector space) vector and q generalized quaternion can be match, which is denoted as " \cong ". Here

$$q = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k \cong q = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

2.1 Generator Fundamental Real Matrices of Generalized Quaternion

In this part, we obtained different fundamental matrices using the triplet (H_1, J_1, K_1) with their negations. Firstly, we generated ordered triples which satisfy condition 3. We found that there were totally two possible choices for the first element of the triplet. Then, deleting the chosen matrix and its negation, we had four choices for the second element of the triplet, leaving the third element to be determined by the product of the first

and second elements. Thus, we got a totally 8 choices for the first system. By the same way, we got a totally 8 choices for the second system $((H_2, J_2, K_2))$. Then, we had 16 ordered triples for each system. Hence, we obtain 16 different fundamental matrices using the ordered triples which satisfy condition 3 or 4.

For the convenience in working, we will express fundamental matrices $H^{\pm i}(q)$ and $H^{-i}(q)$, $0 \leq i \leq 7$ obtained from ordered triples $(H_s, J_s, K_s), (H_s, -J_s, -K_s), (H_s, -J_s, K_s), (H_s, J_s, -K_s), (-H_s, J_s, -K_s), (-H_s, -J_s, K_s), (-H_s, J_s, K_s), (-H_s, -J_s, -K_s)$, respectively, for $s=1,2$.

2.2 Basic Properties of The Fundamental Real Matrices

For a given generalized quaternion $q = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k$, we can write the conjugate of q as below,

$$\bar{q} \cong \bar{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} a_0 \\ -a_1 \\ -a_2 \\ -a_3 \end{pmatrix} = Cq, \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

and

$$S_q \cong a_0e_1, \quad e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V}_q \cong q_* = \begin{pmatrix} 0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}.$$

Let q and p be the generalized quaternions and $a, b \in \mathbb{R}$, then the following identities hold: $H^{\pm i}$ represents H^{+i} and H^{-i} together.

1. $q = p \Leftrightarrow H^{\pm i}(q) = H^{\pm i}(p), 0 \leq i \leq 7,$
2. $H^{\pm i}(p + q) = H^{\pm i}(p) + H^{\pm i}(q),$
 $H^{\pm i}(pq) = H^{\pm i}(p)H^{\pm i}(q),$
3. $H^{+i}(q)H^{-i}(p) = H^{-i}(p)H^{+i}(q),$
4. $H^{+i}(p)H^{+i}(q) = H^{+i}((H^{+i}(q))(p)),$
 $H^{\pm i}(ap + bq) = aH^{\pm i}(p) + bH^{\pm i}(q),$
5. $(H^{+i}(\bar{q}))^T = C(H^{-i}(q))^T C,$
6. $tr(H^{\pm i}(q)) = 4S_q, \quad det(H^{\pm i}(q)) = \|q\|^2.$

The 3th identity can be proved by simple matrix computation. Naturally, these identities are closely related to basic properties of generalized quaternion algebra. For example, the identity

$$H^{\pm i}(ap + bq) = aH^{\pm i}(p) + bH^{\pm i}(q)$$

is connected to the linearity of left (or right) multiplication. Similarly, the identity

$$H^{+i}(p)H^{+i}(q) = H^{+i}((H^{+i}(q))(p))$$

is related to the associative law for generalized quaternion multiplication. Furthermore, applying the matrix approach leads to a convenient and concise way of writing proofs. We can illustrate this point by considering three well-known identities $|q\bar{q}| = \|q\|^2$, $\|qp\|^2 = \|q\|^2\|p\|^2$ and $\overline{qp} = \overline{p}q$.

$$\begin{aligned} |q\bar{q}| &\cong |H^{+0}(q)(\bar{q})| = |H^{-0}(\bar{q})(p)| = |q|^2 e_1, \\ &\cong \|q\|^2 = \|\alpha_0^2 + \alpha\alpha_1^2 + \beta\alpha_2^2 + \alpha\beta\alpha_3^2\|^2 \\ \|qp\|^2 &\cong |H^{+0}(q)(p)|^2 = \|q\|^2\|p\|^2 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} \overline{qp} &\cong C(H^{+0}(q)(p)) = (CH^{+0}(q))(p) \\ &= H^{-0}(\bar{q})(\bar{p}) = \overline{p}q. \end{aligned}$$

Now, we define the linear transformation representing multiplication of fundamental matrices in $H_{\alpha\beta}$. Let q be a generalized quaternion, then $\gamma^{+i}(q): H_{\alpha\beta} \rightarrow H_{\alpha\beta}$ and $\gamma^{-i}(q): H_{\alpha\beta} \rightarrow H_{\alpha\beta}$ are defined as follows:

$$\begin{aligned} \gamma^{+i}(q)(x) &= H^{+i}(q)(x), \\ \gamma^{-i}(q)(x) &= H^{-i}(q)(x), \\ x &\in H_{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

Let q be a unit generalized quaternion;

$$|\gamma^{+i}(q)(x)| = |H^{+i}(q)(x)| = |H^{+i}(q)||x| = |x|,$$

and

$$|\gamma^{-i}(q)(x)| = |H^{-i}(q)(x)| = |H^{-i}(q)||x| = |x|,$$

where $\gamma^{+i}(q)$ and $\gamma^{-i}(q)$ are generalized orthogonal transformations of $H_{\alpha\beta}$. Thus, for unit generalized quaternions q and p , the mapping $C_{p,q}: H_{\alpha\beta} \rightarrow H_{\alpha\beta}$ is defined by

$$C_{p,q} = \gamma^{+i}(q) \circ \gamma^{-i}(p) = \gamma^{-i}(p) \circ \gamma^{+i}(q)$$

Similarly, the complex Hamilton operators corresponding to generalized quaternions are calculated as follows

$$\begin{aligned} q &= a_0 + a_1i + a_2j + a_3k \\ &= (a_0 + a_1i) + (a_2 + a_3i)j \end{aligned}$$

$q = z + wj$, where $z = a_0 + a_1i$, $w = a_2j + a_3k$, and $z, w \in \mathbb{C}$. Hence, the generalized quaternion q is conceivable pair of complex number, i.e. $H_{\alpha\beta} \cong \mathbb{C}^2$. The complex standard base of the generalized quaternion algebra is $\{1, j\}$,

$$\begin{aligned} H_{\mathbb{C}}^{+}(q)(1) &= q \cdot 1 = z + wj, \\ H_{\mathbb{C}}^{+}(q)(j) &= q \cdot j = (z + wj) \cdot j = zj + wj^2 \\ &= -\beta w + zj \end{aligned}$$

from the above two equations;

$$H_{\mathbb{C}}^{+}(q) = \begin{pmatrix} z & w \\ -\beta w & z \end{pmatrix}, \alpha = 1, \beta \in \mathbb{R}$$

Fundamental complex matrices of generalized quaternions;

$$H_{\mathbb{C}}^{+}(q) = zI_2 + wH_1;$$

where $I_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $H_1 = \begin{pmatrix} 0 & -\beta \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ and

$$H_1^2 = -\beta I_2.$$

Similarly, second fundamental complex matrices;

$$\begin{aligned} H_{\mathbb{C}}^{-}(q)(1) &= 1 \cdot q = z + wj, \\ H_{\mathbb{C}}^{-}(q)(j) &= j \cdot q = j \cdot (z + wj) = jz + jwj \\ &= \bar{z}j + \bar{w}j^2 \\ &= \bar{z}j - \beta\bar{w} \\ &= -\beta\bar{w} + \bar{z}j \end{aligned}$$

from the above equations;

$$H_{\mathbb{C}}^{-}(q) = \begin{pmatrix} z & w \\ -\beta\bar{w} & \bar{z} \end{pmatrix}$$

Using the $H_{\alpha\beta} \cong \mathbb{C}^2$ relation, mentioned above, p and q quaternion product of generalized quaternions p, q (right product of p with q) according to matrix product $H_{\mathbb{C}}^{-}(q) \cdot p$, such as, for $q = z_1 + w_1j$ and $p = z_2 + w_2j$,

$$\begin{aligned} qp &= (z_1 + w_1j)(z_2 + w_2j) \\ &= (z_1z_2 - \beta\bar{w}_1w_2) + (w_1z_2 + \bar{z}_1w_2)j \\ &= (z_1z_2 - \beta w_1\bar{w}_2, z_1w_2 + w_1\bar{z}_2) \end{aligned}$$

and, for $H_{\mathbb{C}}^{-}(q) = \begin{bmatrix} z_1 & w_1 \\ -\beta\bar{w}_1 & \bar{z}_1 \end{bmatrix}$, $p = z_2 + w_2j = \begin{bmatrix} z_2 \\ w_2 \end{bmatrix}$, then

$$\begin{aligned} qp &= H_{\mathbb{C}}^{-}(p) \cdot q = \begin{bmatrix} z_2 & w_2 \\ -\beta\bar{w}_2 & \bar{z}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_1 \\ w_1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} z_1z_2 + w_1w_2 \\ -\beta\bar{w}_2z_1 + w_1\bar{z}_2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

In this respect, quaternion multiplication can be presented with second Hamilton complex matrices.

If one take $q = z + wj$, $z, w \in \mathbb{C}$ as a generalized unit quaternion, then second fundamental Hamiltonian complex matrix $H_{\mathbb{C}}^{-}(q) = \begin{bmatrix} z & w \\ -\beta\bar{w} & \bar{z} \end{bmatrix}$ is equivalent $(N_q)^2 = |z|^2 + \beta|w|^2 = 1$, where $\beta \neq 0$. In this case, matrix $H_{\mathbb{C}}^{-}(q)$ is a generalized special unitary matrix, i.e.

$$\left(\overline{H_{\mathbb{C}}^{-}(q)}\right)^T \epsilon H_{\mathbb{C}}^{-}(q) = \epsilon \text{ and } \det(H_{\mathbb{C}}^{-}(q)) = 1,$$

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \beta & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

where ϵ is 2×2 diagonal matrix, obtained using generalized inner product and base $\{1, j\}$. Those matrices generate $SU_{\alpha\beta}(2)$ which is a group of generalized special unitary 2×2 matrices.

If we take $\beta < 0$, then $SU_{\alpha\beta}(2)$ is a group of generalized special unitary hyperbolic matrices. Consequently, it is an isomorphism of the group $S_{\alpha\beta}^3$ onto the group $SU_{\alpha\beta}(2)$. Using the matrix $H_{\mathbb{C}}^{-}(q)$, we can obtain matrices corresponding to unit quaternions $\{1, i, j, k\}$ as follows:

$$1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad i = \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix},$$

$$j = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\beta i & 0 \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} 0 & -\frac{i}{\alpha} \\ \beta i & 0 \end{bmatrix}, \quad k = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\beta i & 0 \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \beta & 0 \end{bmatrix}.$$

Let

$$\sigma_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \beta & 0 \end{bmatrix},$$

$$\sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{i}{\alpha} \\ \beta i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Then

$$\begin{aligned} H_{\mathbb{C}}^{-}(q) &= \begin{bmatrix} z & w \\ -\beta \bar{w} & \bar{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_0 + a_1 i & a_2 + a_3 i \\ -\beta(a_2 - a_3 i) & a_0 - a_1 i \end{bmatrix} \\ &= a_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + a_1 \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} + a_2 \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\beta & 0 \end{bmatrix} + a_3 \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \beta i & 0 \end{bmatrix} \\ &= a_0 \sigma_0 + a_1 i \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} + a_2 i \begin{bmatrix} 0 & -\frac{i}{\alpha} \\ \beta i & 0 \end{bmatrix} + a_3 i \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \beta & 0 \end{bmatrix} \\ &= a_0 \sigma_0 + i(a_3 \sigma_1 + a_2 \sigma_2 + a_1 \sigma_3), \end{aligned}$$

where the matrices $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ are generalized Paula matrices. These matrices are generalized Hamilton matrices and have zero traces. if we chose $a_0 = e_0, a_3 = e_1, a_2 = e_2$ and $a_1 = e_3$ then we can write $H_{\mathbb{C}}^{-}(q) = a_0 e_0 + i(e_1 \sigma_1 + a_2 \sigma_2 + a_3 \sigma_3)$ where e_0, e_1, e_2 and e_3 are called Euler parameters corresponding to the rotation specified by $H_{\mathbb{C}}^{-}(q)$. Since $\det(H_{\mathbb{C}}^{-}(q)) = 1$ so we can

$$H_{\mathbb{C}}^{-}(q) = \cos\theta \sigma_0 + i \sin\theta (\beta \sigma_3 + \gamma \sigma_2 + \delta \sigma_1),$$

where $(\beta, \gamma, \delta) = \frac{1}{\sin\theta} (a_3, a_2, a_1)$. If we use the known exponential function for matrices $A = \beta \sigma_3 + \gamma \sigma_2 + \delta \sigma_1$ we get

$$H_{\mathbb{C}}^{-}(q) = \cos\theta \sigma_0 + i \sin\theta A = e^{i\theta A}.$$

Since the matrix A is a generalized Hamilton matrices and has zero traces, matrix iA is a generalized skew symmetric Hamilton matrix and has zero traces.

The group $SU_{\alpha\beta}(2)$ is the Lie group of generalized unitary matrices which determinant is 1. The Lie algebra of $SU_{\alpha\beta}(2)$ is a 3 –dimensional generalized real algebra spanned by the set $\{i\sigma_1, i\sigma_2, i\sigma_3\}$ and denoted by

$su_{\alpha\beta}(2) = span\{i\sigma_1, i\sigma_2, i\sigma_3\}$. As a result, the above exponential formula is obtained from the exponential transformation defined from Lie group $SU_{\alpha\beta}(2)$ to Lie algebra $su_{\alpha\beta}(2)$. Generalized vector space $E_{\alpha\beta}^3$ is a Lie algebra with the cross product defined on itself. Thus,

$$\exp = E_{\alpha\beta}^3 \rightarrow SU_{\alpha\beta}(2)$$

$$\theta \tilde{v} \rightarrow \exp(\theta \tilde{v}) = (\cos\theta, \sin\theta \tilde{v})$$

the transformation is isomorphism where \tilde{v} is a unit vector in space $E_{\alpha\beta}^3$ and $\theta \in \mathbb{R}$. The algebra produced by generalized Pauli matrices $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ is isomorphic to the $Cl(E_{\alpha\beta}^3)$ Clifford algebra of $E_{\alpha\beta}^3$ and the algebra produced by matrices $\{i\sigma_1, i\sigma_2, i\sigma_3\}$ is isomorphic to the algebra of generalized quaternions $H_{\alpha\beta}$

In the following section, we showed matrix representation of the generalized 3-sphere $S_{\alpha\beta}^3$. Also, its relations with other matrix groups are given.

3. Matrices Representation of The Generalized Unit 3-Sphere $S_{\alpha\beta}^3$

Let $S_{\alpha\beta}^3$ denotes the unit generalized quaternions set in $H_{\alpha\beta}$, generalized quaternions space. Hence,

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta}^3 &= \{(x_0, x_1, x_2, x_3) \\ &\in \mathbb{R}^4 | x_0^2 + \alpha x_1^2 + \beta x_2^2 + \alpha\beta x_3^2 \\ &= 1, \alpha, \beta \in \mathbb{R}\} \subset E_{\alpha\beta}^4. \end{aligned}$$

The set has a group structure with generalized quaternions product.

Symplectic group over the generalized quaternion matrices is defined with the following set;

$$Sp_{\alpha\beta}(n) = \left\{ A \in M_n(H_{\alpha\beta}) \mid \langle Ax, Ay \rangle = \langle x, y \rangle, \forall x, y \in H_{\alpha\beta}^n \right\},$$

if we choose $n = 1$, then;

$$Sp_{\alpha\beta}(1) = \{q \in H_{\alpha\beta} \mid N(q) = 1\},$$

namely, the set becomes group of all unit length generalized quaternions. Therefore, if $Sp_{\alpha\beta}(1) = S_{\alpha\beta}^3$ then $Sp_{\alpha\beta}(1)$ is unit sphere in $E_{\alpha\beta}^4$ generalized space.

In Section 3, we defined an isomorphism between a group of generalized unit quaternions $S_{\alpha\beta}^3$ and a group of generalized special unitary matrices $SU_{\alpha\beta}(2)$. Now using the following proposition, we will establish a correspondence between a group of generalized unit quaternions $S_{\alpha\beta}^3$ and a group of generalized special orthogonal matrices $SO_{\alpha\beta}(3)$. A group of generalized orthogonal matrices $O_{\alpha\beta}(3)$ can be given as follow;

$$O_{\alpha\beta}(3) = \left\{ \begin{array}{l} A \in M_3(\mathbb{R}) \mid A^T \varepsilon A = |A| \varepsilon, \\ \varepsilon = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha\beta \end{pmatrix} \\ \alpha, \beta \in \mathbb{R}, \alpha \neq 0 \text{ or } \beta \neq 0 \end{array} \right\}.$$

If we take $\alpha > 0$ and $\beta < 0$, then the group is to be generalized semi-orthogonal group. $SO_{\alpha\beta}(3)$ is a group of generalized special orthogonal matrices, which is a subgroup of generalized orthogonal matrices group. $SO_{\alpha\beta}(3)$ can be given as follows;

$$SO_{\alpha\beta}(3) = \{A \in O_{\alpha\beta}(3) \mid \det A = |A| = 1\}.$$

Theorem 4.1: $\rho: S_{\alpha\beta}^3 \rightarrow SO_{\alpha\beta}(3)$, $\rho(q) = rqr^{-1}, r \in H_{\alpha\beta}$ is a surjective homomorphism and $Ker\rho = \{-1, 1\}$.

Proof. The set of $H_{\alpha\beta}$ the generalized quaternions composes a group under the quaternion multiplication. $S_{\alpha\beta}^3$ and $SO_{\alpha\beta}(3)$ sets are subgroups of $H_{\alpha\beta}$. For any $p, q \in H_{\alpha\beta}$,

$$\begin{aligned} \rho(pq) &= rpqr^{-1} = rp(r^{-1}r)qr^{-1} \\ &= (rpr^{-1})(rqr^{-1}) = \rho(p)\rho(q) \end{aligned}$$

so, ρ defines a group homomorphism.

If $r \neq 0$ then $|\rho(q)| = |rqr^{-1}| = |q|$, then ρ mapping is a linear isometry,

if $r = S_r$ (i.e. $r \in \mathbb{R}$) then $\rho(q) = rqr^{-1} = q$,

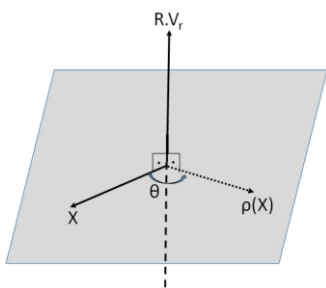
if $r = V_r$ (i.e. $r \in span\{i, j, k\} = Im H_{\alpha\beta}$) then $r = S_r + V_r$ and $V_r = r - S_r$ thus,

$$\begin{aligned} \rho(V_r) &= rV_r r^{-1} = r(r - S_r)r^{-1} \\ &= rrr^{-1} - rS_r r^{-1} \\ &= r - S_r \\ &= V_r \end{aligned}$$

From the above equations, 3-dimensional space spanned by $\{i, j, k\}$ remains invariant under ρ transformation. Also, ρ is an isometries, thus the plane, which is perpendicular to V_r , remains invariant by ρ . Hence the restriction of ρ to space which is $span\{i, j, k\}$, determines rotation with angle θ around the axis $\mathbb{R}V_r$. This statement is illustrated in Figure a.

Thus, spatial rotations can be obtained from generalized quaternionic multiplication restricted to $E_{\alpha\beta}^3 = ImH_{\alpha\beta}$. These consist of the group of all linear isometries of $E_{\alpha\beta}^3$ (leaving the origin fixed), that is, they make up to the generalized orthogonal group $O_{\alpha\beta}(3)$. For simplicity, we restrict ourselves to direct linear isometries that constitute the generalized special orthogonal group $SO_{\alpha\beta}(3)$, a subgroup of $O_{\alpha\beta}(3)$. Thus, if $\pm 1 \neq r \in S_{\alpha\beta}^3$, then r defines a rotation, an element of $SO_{\alpha\beta}(3)$. On the other hand, $r = \pm 1$ defines the identity elements in $SO_{\alpha\beta}(3)$ so that ρ maps into $S_{\alpha\beta}^3$. It is clear that ρ is a homomorphism of group, and by what we just said, \pm are in the kernel ρ . We know that ρ is into since all elements in $S_{\alpha\beta}(3)$ are rotations. It remains to show that the kernel of ρ is exactly $\{\pm 1\}$. Let $r \in Ker\rho$, that is, $rqr^{-1} = q$ for all $q \in ImH_{\alpha\beta}$. Equivalently, r commutes with all vectorial part of generalized quaternions. Writing this condition out in terms of i, j and k , we obtain that r must be real. Since it is in $S_{\alpha\beta}^3$, it must be one of ± 1 .

Theorem 4.1 implies that the group $S_{\alpha\beta}^3$ of generalized unit quaternions module the normal subgroup $\{\pm 1\}$ isomorphic with the group $SO_{\alpha\beta}(3)$ of direct spatial linear isometries. The quaternions group $S_{\alpha\beta}^3/\{\pm 1\}$ is, by definition, the group of right (or left) cosets of $\{\pm 1\}$. A right coset containing $q \in S_{\alpha\beta}^3$, thus has the form $\{\pm 1\}q = \{\pm q\}$. Thus, topologically, $S_{\alpha\beta}^3/\{\pm 1\}$ can be consider as a model for the generalized projective space $R_{\alpha\beta}P^3$ as in (Ata and Yaylı 2009). By Theorem 4.1, $R_{\alpha\beta}P^3$ can be identified by the group of direct spatial isometries $SO_{\alpha\beta}(3)$. Thus, we obtain $S_{\alpha\beta}^3/\{\pm 1\} \cong R_{\alpha\beta}P^3$. These relationships can be illustrated in Fig.b.



Rotation in generalized quaternions

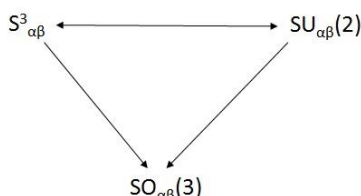


Diagram of the relations among the groups

Example 1: Let $q_1 = \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{7}}{4}i + \frac{1}{4}j + \frac{\sqrt{3}}{4}k$ be a unit generalized quaternion and $\alpha = 1, \beta = 2$. The rotation matrix is

$$R_1 = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\sqrt{7} - \sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{21} + 1}{4} \\ \frac{\sqrt{7} + \sqrt{3}}{8} & -\frac{5}{8} & \frac{\sqrt{7} + 2\sqrt{3}}{8} \\ \frac{\sqrt{21} - 1}{8} & \frac{\sqrt{7} + 2\sqrt{3}}{8} & -\frac{1}{8} \end{bmatrix}$$

R_1 is a generalized orthogonal matrix, i.e. $R_1^T \epsilon_1 R_1 = \epsilon_1$ and $\det(R_1) = 1$ where $\epsilon_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$, q_1 unit generalized quaternion corresponds to the complex matrix

$$q_1 = \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{7}}{4}i + \frac{1}{4}j + \frac{\sqrt{3}}{4}k$$

$$q_1 = \left(\frac{1}{4} + \frac{\sqrt{7}}{4}i\right) + \left(\frac{1}{4} + \frac{\sqrt{3}}{4}i\right)j$$

$$q_1 = z_1 + w_1j \text{ where } z_1 = \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{7}}{4}i \text{ and } w_1 = \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{3}}{4}i$$

substituting z_1, w_1 in the matrix $H_C^-(q) = \begin{pmatrix} z_1 & w_1 \\ -\beta \bar{w}_1 & \bar{z}_1 \end{pmatrix}$ the complex matrix is represented as:

$$H^-(q_1) = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{7}}{4}i & \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{3}}{4}i \\ -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i & \frac{1}{4} - \frac{\sqrt{7}}{4}i \end{bmatrix}$$

$H_C^-(q_1)$ is a generalized special unitary matrix, i.e.

$$\left(H_C^-(q_1)\right)^T \epsilon_1 H_C^-(q_1) = \epsilon_1 \text{ and } \det(H_C^-(q_1)) = 1,$$

where $\epsilon_1 = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Example 2: Let $q_2 = \sqrt{2} + 0i + \frac{1}{2}j + \frac{1}{2}k$ be a unit generalized quaternion and $\alpha = 1, \beta = -2$. The rotation matrix is

$$R_2 = \begin{bmatrix} 3 & 2\sqrt{2} & -2\sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 2 & -1 \\ -\sqrt{2} & -1 & 2 \end{bmatrix}$$

R_2 is a generalized orthogonal matrix, i.e. $R_2^T \epsilon_2 R_2 = \epsilon_2$ and $\det(R_2) = 1$ where $\epsilon_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}$, q_2 unit generalized quaternion corresponds to the complex matrix

$$q_2 = \sqrt{2} + 0i + \frac{1}{2}j + \frac{1}{2}k$$

$$q_2 = \sqrt{2} + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}i\right)j$$

$$q_2 = z_2 + w_2j \text{ where } z_2 = \sqrt{2} \text{ and } w_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}i$$

substituting z_2, w_2 in the matrix $H_C^-(q) = \begin{pmatrix} z_2 & w_2 \\ -\beta \bar{w}_2 & \bar{z}_2 \end{pmatrix}$ the complex matrix is represented as:

$$H^-(q_2) = \begin{bmatrix} \sqrt{2} & \frac{1}{2} + \frac{1}{2}i \\ 1 - i & \sqrt{2} \end{bmatrix}$$

$H_C^-(q_2)$ is a generalized special unitary matrix, i.e. $\left(H_C^-(q_2)\right)^T \epsilon_2 H_C^-(q_2) = \epsilon_2$ and $\det(H_C^-(q_2)) = 1$, where

$$\epsilon_2 = \begin{bmatrix} -2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

4 Conclusion

Generalized quaternions, which are a natural expansion of quaternions and split quaternions, have attracted the interest of researchers in recent years. Many authors considered generalized quaternions from different aspects.

In this study, different matrix representations of generalized quaternions were given and the relations between them were investigated. These relations between generalized quaternions and matrices mean that all known concepts and formulas of matrix algebra can be

transferred to generalized quaternion algebra. This will provide a great convenience for scientists who will work on generalized quaternion algebra.

5. References

- Alagoz, Y. Oral, K.H. and Yuce, S., 2012. Split quaternion matrices. *Miskolc Mathematical Notes*, **13**(2), 223–232.
- Aragon, G., Aragon J.L. and Rodriguez, M.A., 1997. Clifford algebras and geometric Algebra. *Adv. Appl. Clifford Al.*, **7**(2), 91–102.
- Ata, E. and Yaylı, Y., 2009. Split quaternions and semi-Euclidean projective spaces. *Chaos, Solitons and Fractals*, **41**(4), 1910–1915.
- Ata, E., Kemer, Y. and Atasoy, A., 2012. Quadratic Formulas for Generalized Quaternions. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **28**, 27–34.
- Ata, E. and Yıldırım, Y., 2018. A Different Polar Representation for Generalized and Generalized Dual Quaternions. *Adv. Appl. Clifford Al.*, **28**(4), 77.
- Ata, E., Savcı, Ü.Z., 2021. Spherical kinematics in 3-dimensional generalized space. *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics*, **18**(3), 2150033.
- Catoni, F., Cannata, R., Catoni, V. and Zampetti, P., 2005. N-dimensional geometries generated by hypercomplex numbers. *Advances in Applied Clifford Algebras*, **15**(1), 1–25.
- Cockle, J., 1849. On Systems of Algebra Involving More than One Imaginary. *Philos. Mag. (series 3)*, **35**, 434–435.
- Grob, J., Trenkler, G. and Troschke, S.O., 2003. Quaternions: further contributions to a matrix oriented approach. *Linear Algebra Appl.*, **326**(2), 251–255.
- Hamilton, W.R., 1853. Lectures on quaternions, Landmark Writings in Western Mathematics.
- Hamilton, W.R., 1866. Elements of quaternions, Longmans, Green and Company.
- Jafari, M., 2012. Generalized hamilton operators and lie groups, Ph.D. Thesis, Ankara University, .
- Jafari, M. and Yaylı, Y., 2015. Generalized Quaternions and Rotation in 3-Space $E^3_{\alpha\beta}$. *TWMS J. Pure Appl. Math.*, **6**(2), 224–232.
- Lam, T.Y., 2005. Introduction to Quadratic Forms Over Fields, American Mathematical Society, USA.
- Özdemir, M. A. and Ergin, A., 2006. Rotations with unit timelike quaternions in Minkowski 3-space. *Journal of geometry and physics*, **56**(2), 322–336.
- Sangwine, S.J. and Le Bihan, N., 2010. Quaternion polar representation with a complex modulus and complex argument inspired by the Cayley-Dickson form. *Adv. Appl. Clifford Al.*, **20**(1), 111–120.

Araştırma Makalesi / Research Article

Hybrid Deep Learning Implementation for Crop Yield Prediction

Halit ÇETİNER¹¹ Isparta University of Applied Sciences, Vocational School of Technical Sciences, Isparta

e-posta: halitcetiner@isparta.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7794-2555>

Geliş Tarihi: 13.05. 2022

Kabul Tarihi: 13.06.2023

Abstract

Agriculture producers should be supported technologically in order to continue production in a way that meets the worldwide food supply and demand. Automatic realization of crop yield estimation calculation is a desired need of farmers. Automatic yield estimation also facilitates the work of agricultural producers with different goals such as imports and exports. To achieve the stated objectives, deep learning models have been developed that estimated yield using parameters such as the amount of water per hectare, the average amount of sunlight received by the hectare, the amount of fertilization per hectare, the number of pesticides used per hectare, and the area of cultivation. With the hybrid model created by combining the strengths of the LSTM and CNN models developed within the scope of this article, the success rate of data prediction has increased with fine adjustments. Success rates of 89.71 R², 0.0035 MSE, 0.0248 RMSE, 0.0461 MAE, and 10.10 MAPE have been achieved with the Proposed hybrid model. This model is competitive with similar studies with the stated values.

Keywords

Crop; Yield estimation;
CNN; LSTM; Hybrid
model

Mahsul Verim Tahmini için Hibrit Derin Öğrenme Gerçekleştirimi

Öz

Tarım üreticilerinin dünya çapındaki gıda arz ve talebini karşılayacak şekilde üretime devam edebilmesi için teknolojik olarak desteklenmesi gerekmektedir. Mahsul verim tahmini hesaplamasının otomatik olarak gerçekleştirilmesi, çiftçilerin arzu ettiği bir ihtiyaçtır. Otomatik olarak verim tahmini gerçekleştirilmesi ithalat ve ihracat gibi farklı hedefleri olan tarım üreticisinin işlerini de kolaylaştırmaktadır. Belirtilen amaçlara ulaşabilmek için hektar başına su miktarı, hektar tarafından alınan ortalama güneş ışığı miktarı, hektar başına verilen gübreleme miktarı, hektar başına kullanılan pestisit miktarı, ekim yapılan alan bölgesi parametrelerini kullanarak verim tahmini gerçekleştiren derin öğrenme modelleri geliştirilmiştir. Bu makale kapsamında geliştirilen LSTM ve CNN modellerinin güçlü yanları birleştirilerek oluşturulan hibrit modelde ile veri tahmin başarı oranının ince ayarlamalar ile artırılmıştır. Önerilen hibrit model ile 89.71 R², 0.0035 MSE, 0.0248 RMSE, 0.0461 MAE, ve 10.10 MAPE başarı oranlarına ulaşılmıştır. Bu model, belirtilen değerlerle benzer çalışmalarla rekabet edebilir seviyededir.

Anahtar kelimeler

Mahsul; Verim
tahmini; CNN; LSTM;
Hibrit model

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Developing countries, their income sources need to be fed and developed. At this point, agriculture is one of the important sources of income for most countries around the world. Developments in agriculture not only improve the sustainability of nutrition and the food supply chain but also increase development.

For the sustainability of the food supply and supply chain to continue, agricultural activities must continue uninterruptedly in a certain order and stability. Although this necessity is possible in many non-agricultural areas, it is not possible due to environmental and natural factors affecting production in agriculture. In addition to these, many factors affect the production of crops in a wide range, from the flat or handicapped area of cultivated land to the hot or cold planting weather.

It is seen that scientists doing academic research in this field around the world are researching different methods of crop productivity prediction (Asseng *et al.* 2017, Cao *et al.* 2021, Jeong *et al.* 2016, Vanli, Ustundag, Ahmad, Hernandez-Ochoa, and Hoogenboom 2019).

Food insecurity is increasing day by day in the world population (FAO 2017). In the current situation, it is expected that the population whose food supply and supply continues to increase by another two billion people in approximately thirty years (Cao *et al.* 2021, Dodds and Bartram 2016). With the increase in population, there will be an increase in food demand in terms of the sustainability of the food supply (Gorelick *et al.* 2017). A large proportion of the world's food demand is provided by wheat (Vanli, Ahmad, and Ustundag 2020). Wheat productivity must be calculated correctly to meet the food supply and need according to the growing population. There is a decrease in wheat cultivation areas due to different reasons (Deutsch *et al.* 2018). As a result of the decrease in cultivation, it is necessary to increase the production that will provide the increased consumption supply. It is seen that the product warehouses of different countries are empty (Chen, Zhang, Tao, Wang, and Wei 2017). For the reasons stated, crop productivity must be achieved with the least error to protect the profits of crop producers, maintain the global food supply, and protect the interests of the producers.

Environmental difficulties can cause irregularities in temperature due to climate change. It is necessary to reduce environmental irregularities and uncertainties for the continuation of crop production without affecting food safety (Ahmad *et al.* 2018, Nasim *et al.* 2018). Global temperatures are expected to increase by a few degrees in the next quarter-century. It is predicted that this temperature increase will adversely affect crop production (Ben-Asher, Yano, Aydın, and Garcia y Garcia 2019, Nasim *et al.* 2018). The fluctuation between seasons is considered a harbinger of this situation (Ahmad, Wajid, Ahmad, Cheema, and Judge 2019, Asseng *et al.* 2017).

The increase in temperature, which is predicted to adversely affect crop production, will increase the risk to the sustainability of the food supply (Dogan and Karakas 2018). As a continuation of this information, some researchers expect a decrease in precipitation rates and an increase in temperature in the next half-century (Cline 2007). Increased yield losses are expected if no effective adaptation or genetic-based adaptation is carried out on the crop (Zhao *et al.* 2017). The wheat crop is a crop that grows in rainy conditions rather than in extreme hot and cold weather (Dudu and Cakmak 2018). If the temperature increases above the growing conditions of normal wheat, there is a decrease in wheat grains (Ahmed *et al.* 2019, Asseng *et al.* 2015). As a result of this situation, efficiency decreases.

Farmers who produce for different reasons such as population growth, temperature fluctuations, and extreme temperatures should be supported for crop production planning. For this stated purpose, accurate estimation of wheat productivity is a must in the production planning that will continue the food supply.

Annual insurance of the crop, yield forecasting, and market planning is of great importance for the sustainability of the food supply and supply of the countries. Efficiency estimation for topics of specified importance has been analyzed with deep learning-based approaches within the scope of this article. Considering the growing crop data piles, complex deep learning models based on the Convolutional Neural Network (CNN) and Long Short-Term Memory (LSTM) are needed to extract meaningful content from these data. The input parameters in the crop yield estimate of the study to be carried out for this purpose are as follows;

- amount of water per hectare,
- the average amount of sunlight received per hectare,
- fertilization amount per hectare,
- amount of pesticide used per hectare,
- Sowing area.

Analyses were performed based on the above-mentioned items. The prediction accuracy of deep learning models is improved by extracting features from the inputs given above (Lago, De Brabandere, De Ridder, and De Schutter 2018, Qing and Niu 2018, Srivastava and Lessmann 2018, Ye, Cao, and Xiao 2017). In this context, three different deep learning models based on CNN and LSTM, which use the specified parameters as inputs for crop yield estimation, are proposed. In one of the proposed models, a CNN-based model was developed. With this model developed, it is possible to capture temporal information. CNN-based models provide superior results in obtaining spatial correlations (Ye *et al.* 2017). Second, an LSTM-based model has been developed that offers good performance in estimating the data from the past time series (Qing and Niu 2018).

Depending on water, sunlight, fertilization, pesticides, and field area, support for continued production is needed to ensure the sustainability of agriculture around the world. For this purpose, the main additives provided to the literature of the study, which were carried out to timely and accurately predict food efficiency to maintain production planning by maintaining food supply, are as follows.

- Data should be normalized so that the data can be processed quickly.
- A hybrid deep learning model consisting of CNN, LSTM, and a combination of both useful models in normalized crop yield estimation is presented.
- The results of similar studies were compared according to the R^2 score, MSE, RMSE, MAE, and MAPE measurement metric results to evaluate the performance of the presented yield estimation model.
- Success rates of 0.8624, 0.8834, and 0.8971 were obtained from the R^2 performance metric of the proposed CNN, LSTM, and hybrid models, respectively.

The following sections of the article consist of Material and Methods, Experimental Results, Conclusion and Discussion sections. In the Material

and Methods section, detailed information about the data set used in the regression analysis is given. The methods used and recommended are mentioned.

The performance results obtained from the proposed method are presented in the Experimental Results section. In the last section, the study concludes with controversial analyzes.

2. Material and Methods

In this section of the article, detailed information is given about the data set used to evaluate the performance results of CNN, LSTM, and the hybrid model. At the same time, three different deep learning models are presented for crop yield prediction using the data set.

2.1 Material

The data set used in the regression analyses carried out within the scope of this article has the parameters of the amount of water per hectare, the average amount of sunlight received by the hectare, the amount of fertilization per hectare, the number of pesticides used per hectare, the area of cultivation, and the actual yield of the crop.

The values in the data set were obtained from the World Bank, the Food and Agriculture Organization (FAO) web pages (FAO 2023; WorldBank 2023). The values in the dataset consist of data between 1990 and 2022 years. The dataset consists of 2000 data for the specified years. The scales of the parameter inputs and outputs used in the article are shown in Figure 1.

The data whose distributions are shown in Figure 1 have been reduced to the 0-1 range to increase the processing speed. A built-in function was not used in the normalization process. Normalization was performed by dividing all variables by the maximum of the values in them. All other parameters except the yield parameter were used as input for regression analysis. The values of the yield parameters in the data set are used as the output value.

The data shown in Table 1 are the detailed parameters used in the analysis of the study. In order not to encounter different analysis results in each run of three different deep learning models

created within the scope of this article, it is divided into two separate parts training and testing according to the K-fold 4 value.

Table 1. Features used in wheat yield estimation

Raw inputs					Outputs
Water	UV	Area	Fertilizer	Pesticides	Yield
5.615	65.281	3.23	0	8.969	7.977
7.044	73.319	9.081	0	23.009	7.197
...
5.607	60.038	2.864	2	23.019	7.424
...
9.346	64.719	2.797	2	28.066	1.256
...
6.11	89.28	7.367	1	37.244	0.321
...
5.92	78.735	5.245	2	29.507	1.136
...
9.07	71.769	4.13	2	29.673	2.075

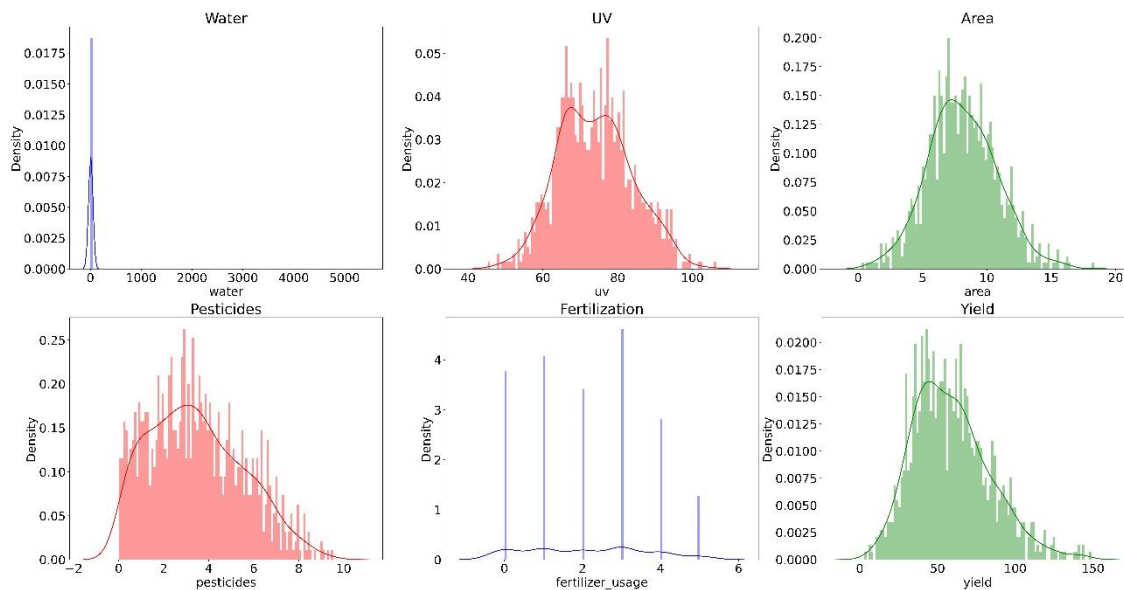


Figure 1. Distribution of parameters in the data set

2.2 Methods

Within the scope of this article, LSTM and CNN-based methods that perform active analysis of temporal information and serial data are used. The model was created from LSTM structures, which removed the gradient boosting problems in the RNN structure.

A model has also been created from CNN structures that provide detailed and distinctive features to the data with convolution layers. Subsequently, a hybrid model is proposed to include strong features of both structures. The LSTM structure, which eliminates the problem of keeping long-range data in RNN structures in memory, has been utilized in efficiency

estimation (Jayaraman, Murugappan, Trueman, and Cambria 2021).

2.2.1 LSTM

In Recurrent Neural Networks, the training process takes a lot of time depending on the length of the input parameters in the data set. These networks have loss functions with variable precision. There may be different gradient values depending on the loss variation of the layers that make up the model (Aggarwal 2018).

These different gradient values can often cause gradient boosting in RNN structures (Liu and Guo 2019). The specified boosting usually occurs in the backpropagation stage of the RNN structure by successive multiplication of the weight matrices. Although RNN structures are good for keeping data in short-term memory, RNN-based structures that have the feature of remembering and not forgetting in long-term processes are LSTM structures (Srinivasu *et al.* 2021, Wang, Du, and Wang 2020).

$$i_t = \sigma(W_i X_t + U_i h_{t-1} + b_i) \tag{1}$$

$$f_t = \sigma(W_f X_t + U_f h_{t-1} + b_f) \tag{2}$$

$$o_t = \sigma(W_o X_t + U_o h_{t-1} + b_o) \tag{3}$$

$$g_t = \tanh(W_g x_t + R_g h_{t-1} + b_g) \tag{4}$$

In LSTM structures with three gates and one layer, the input data at time t is shown as x_t , and the structure showing the hidden state is h_t (Çetiner and Çetiner 2021). The hidden state structure at time t – 1 is represented as h_{t-1} . When time t, forgetting, entrance and output gates are shown in Figure 2 with terms i_t , f_t and o_t . The state layer at time t is represented by the symbol g_t . R, b, and W used in Equations 1-4 are used as a recurrent weight, bias, and weight values.

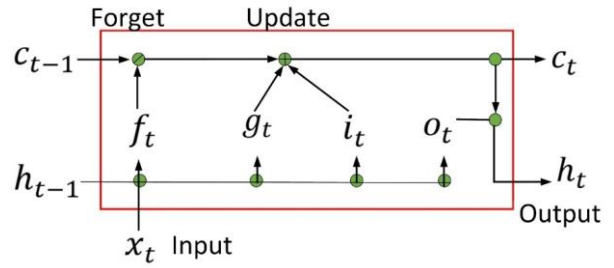


Figure 2. LSTM cell structure (Çetiner and Kara 2022)

2.2.1 CNN

In classical neural networks, it is necessary to create a fully connected structure between the previous layer and the next layer. In this case, it causes the model to work slowly and ineffectively. Instead, CNN methods connect the previous layer to a small point of the next layer by interlayer connections.

With the mentioned approach, a great gain is obtained in model cost calculations. In LSTM structures, it is prevented from forgetting the words in the time series by keeping them in memory for a long time. In CNN models, automatic detection of words in space is provided (LeCun, Bengio, and Hinton 2015).

The convolution layer, which is the basic layer of the CNN architecture, moves filters on the data to obtain distinctive features in the time series. During filtering, the values in the convolution kernel are multiplied by the corresponding values in the hovering window, and the convolution operation is performed. The specified process is represented by the I data matrix in Equation 5. A filter matrix K of size [i,j] is circulated in this matrix.

$$(I * K)_{xy} = \sum_{i=1}^h \sum_{j=1}^w K_{ij} \cdot I_{x+i-1,y+j-1} \tag{5}$$

2.2.1 Hybrid Model

A hybrid model was created as a result of combining the LSTM cell of the LSTM architecture and the convolution layers of the CNN architecture with fine adjustments in a certain order and plane, the theoretical definitions of which were made in

Sections 2.2.1 and 2.2.2. Information was given about the number of layers, structure, number of steps, and batch size values of the hybrid model, which was obtained as a result of a detailed study with fine adjustments. The Adam optimization method was used to run all models suggested in the article. In Figure 3, the number of layers and structure of the hybrid CNN-LSTM deep learning model are given.

In the first layer, the amount of water per hectare of the crop, the average amount of sunlight received by the hectare, the amount of fertilization per hectare, and the amount of pesticide used per hectare are given as inputs.

In the second and third layers, a one-dimensional convolution operation was carried out by using 64 filters with a window size of 3x3. Capturing distinctive features is provided. In the fourth layer, there is an LSTM structure with 200 units of hidden neurons. With this structure, it is ensured that the data in the time series are kept in memory for a long

time. In the fifth layer, the maximum pooling was performed using a 1x1 filter. The maximum numbers in the filtered windows have been captured. In the sixth layer, the fluctuations between the layers were eliminated by mass normalization. In the seventh layer, there is a Dense layer with 512 neurons. It realizes the full connection with the previous layers. In the eighth layer, there is a dropout layer that releases 0.2 neurons.

The ninth layer contains a layer similar to the dense layer in the seventh layer. In the tenth and eleventh layers, the fully connected layer with the linear activation function is connected with the features from the previous layers. At the end of the twelfth step, the yield value obtained as a result of the specified steps is obtained as output. This value is the output value of the proposed model. How close the value obtained as a result of the output process is to the real value is compared with the performance metrics.

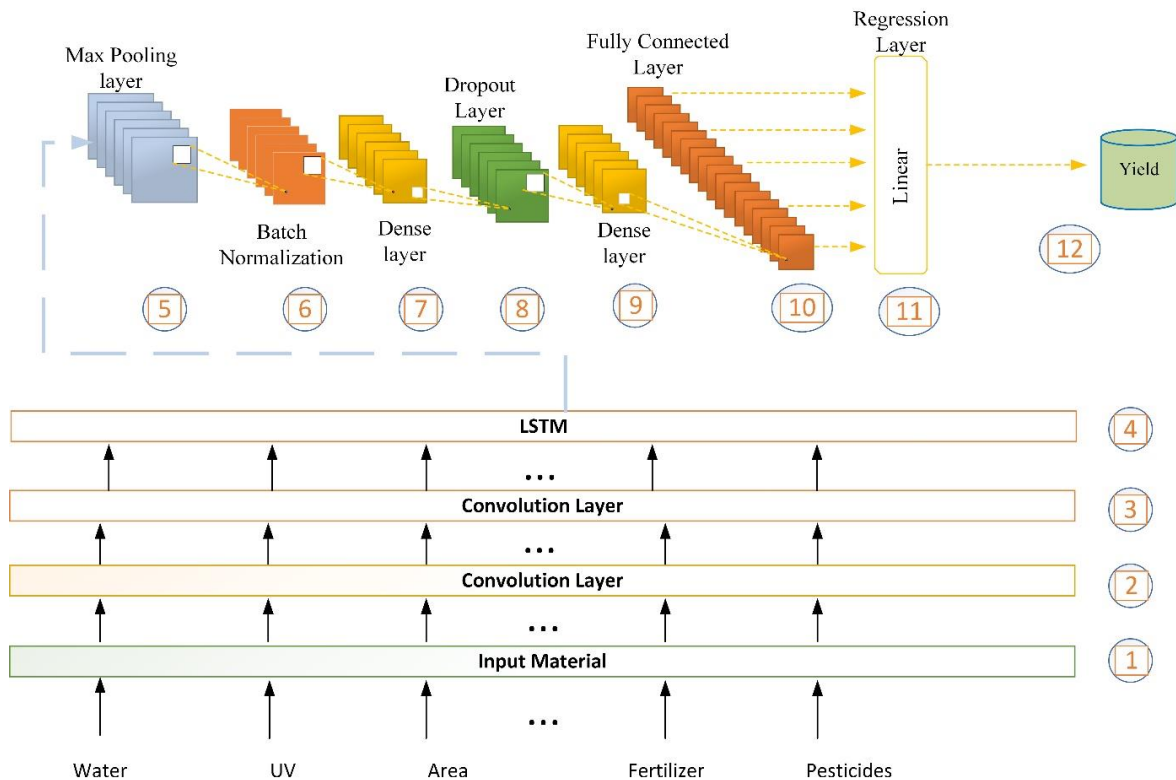


Figure 3. The proposed hybrid deep learning model

3. Experimental Results

The study was carried out on a 64-bit Windows 10 operating system on a computer with an Nvidia GeForce RTX 3060 graphics card. In the experimental analyzes carried out within the scope of the article, the data were first subjected to the normalization process. In the normalization process, the data is reduced to the 0-1 range, thus accelerating the model training process. The data, whose data are normalized to a certain range value, are divided into two training and testing according to the K-fold 4 value. The separated training data were trained separately in 3 different models.

The performance results of the trained models were compared with the performance measurement metrics given in Equations 6-10. Equations 6-10 used MAE, MSE, RMSE, MAPE, and R^2 measurement metrics (Çetiner and Çetiner 2021). The first of the models used in crop forecasting is based on the LSTM structure detailed in Figure 2. The parameters of the LSTM model used in training data are given in Table 2.

Table 2. LSTM model parameters were used.

Parameter	Value
Layers	3, 5, 6
Loss	Mean squared error
Optimizer	Adam
Epochs	100
Batch size	16, 32, 64
Activation name	ReLU

Table 3. Performance results of the LSTM model

Algorithm	R^2 Score	MSE	RMSE	MAE	MAPE
LSTM Model with Adam (Testing)	0.8834	0.0043	0.0369	0.0512	11.22
LSTM Model with Adam (Training)	0.8727	0.0045	0.0385	0.0518	11.30

$$MAE = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^m \left[\frac{Y_i - \hat{Y}_i}{Y_i} \right] \quad (6)$$

$$MSE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (7)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (Y_i - \hat{Y}_i)^2} \quad (8)$$

$$MAPE = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^m \left[\frac{Y_i - \hat{Y}_i}{Y_i} \right] \quad (9)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (10)$$

The LSTM model was created according to the number of basic layers and the setting parameters given in Table 2. In the LSTM model created, the best results were obtained in the 5-layer structure with 125 neurons. In the analyses made, it was seen that the best result was obtained in 100 iteration steps. The MAE, MSE, RMSE, MAPE, and R^2 measurement metrics given in Equations 6-10, which are widely used in the literature, were used to measure the performance of the proposed crop productivity.

The performance results obtained in the training and testing of the LSTM model are given. According to these performance results, the training and test performance results of the proposed LSTM model are shown in Table 3.

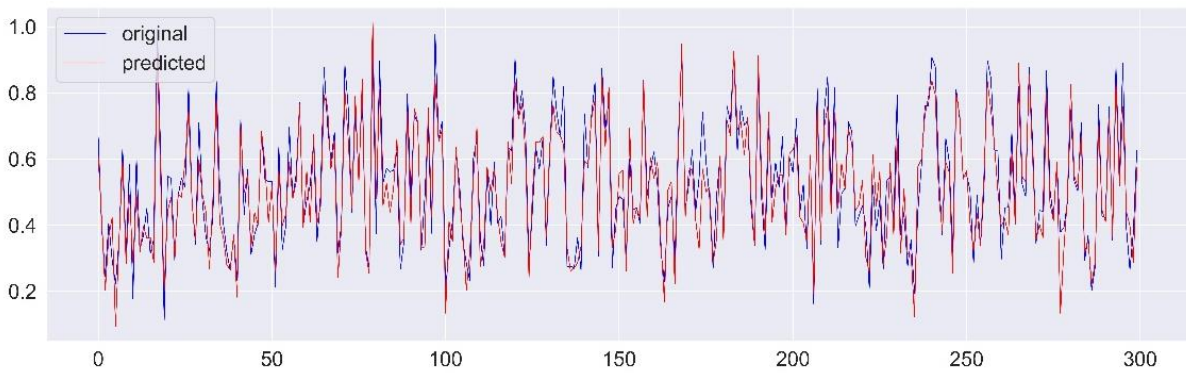


Figure 4. The proposed LSTM model performance output

The test results gave a slightly better result than the training results. As the R^2 value approaches 1, the success rate increases, while the other MSE, RMSE, MAE, and MAPE values have fewer error values, indicating a higher success rate.

For all model outputs, the average of K-fold 4 values is given. In Figure 4, the estimated yield estimation graphs are drawn with the actual crop yield estimation. For the structure in this graph to be seen more closely, the first 40 indexed forms shown in Figure 5 were drawn. Deviations appear on the bottom, top, and sides of this drawing.

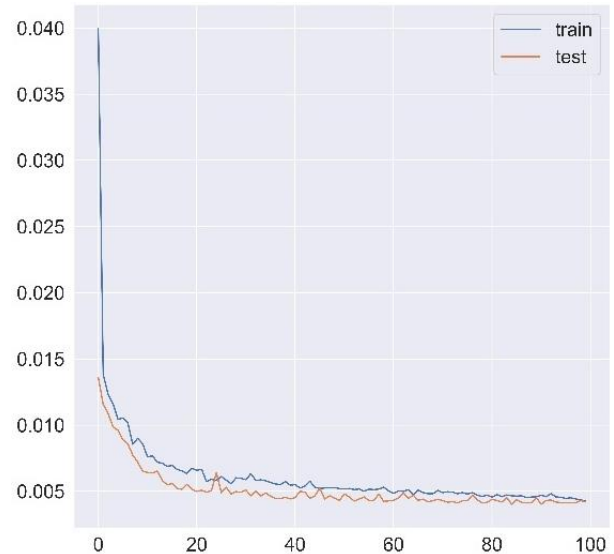


Figure 6. LSTM model training and test loss graph

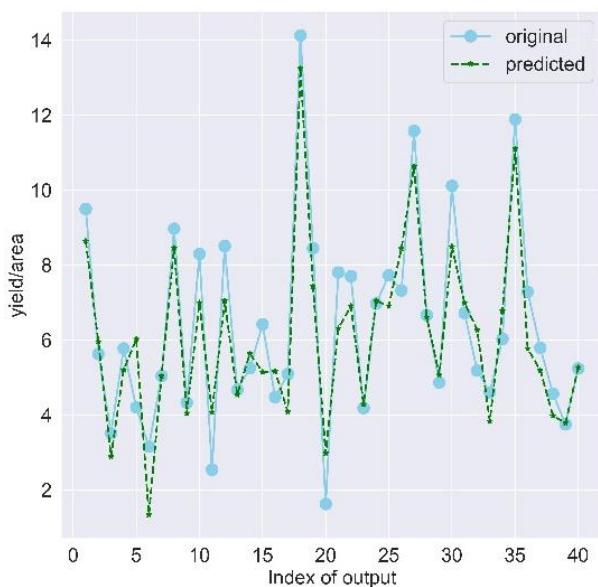


Figure 5. Prediction output of 40 scale LSTM model

In Figure 6, training and test loss rates are plotted. While the test loss rate is less than the training loss rate, both curves converge towards the 100th iteration.

The CNN model was created according to the number of basic layers and the setting parameters given in Table 4. In the proposed CNN model, the model was created using the 1-dimensional convolution layer. In the proposed CNN model, the best results were obtained in the 6-layer structure using 64 filters in 3x3 size. In general, convolution, maximum pooling, dense layer, dropout, batch normalization, fully connected layer, and regression layer are used. The linear activation function is used in the fully connected layer. Filtering outputs were subjected to maximum pooling, and the highest values were selected. In this model, MAE, MSE, RMSE, MAPE, and R^2 measurement metrics given in Equations 6-10, which are widely used in the literature, were used to measure the performance of the proposed crop productivity.

Table 4. Used CNN model parameters

Parameter	Value
Layers	6
Loss	Mean squared error
Optimizer	Adam
Epochs	100
Batch size	32, 128
Activation name	Linear

Table 5. Performance results from the CNN model

Algorithm	R ² Score	MSE	RMSE	MAE	MAPE
CNN Model with Adam (Testing)	0.8624	0.0051	0.0386	0.0573	12.94
CNN Model with Adam (Training)	0.8537	0.0062	0.0398	0.0618	13.98

The performance results obtained in the training and testing of the CNN model are given. According to these performance results, the training and test

performance results of the proposed CNN model are shown in Table 5. The test results gave a slightly better result than the training results.

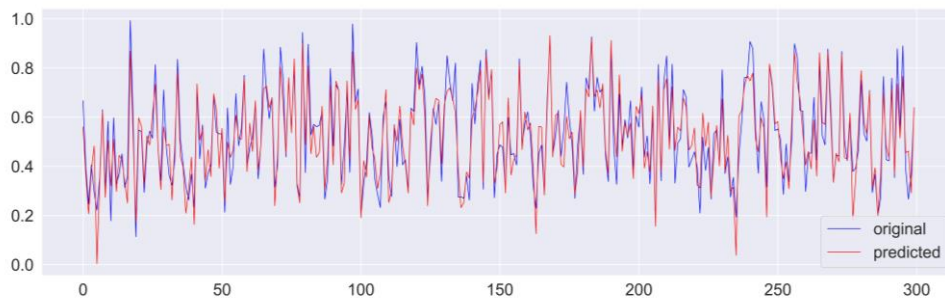


Figure 7. The proposed CNN model performance output

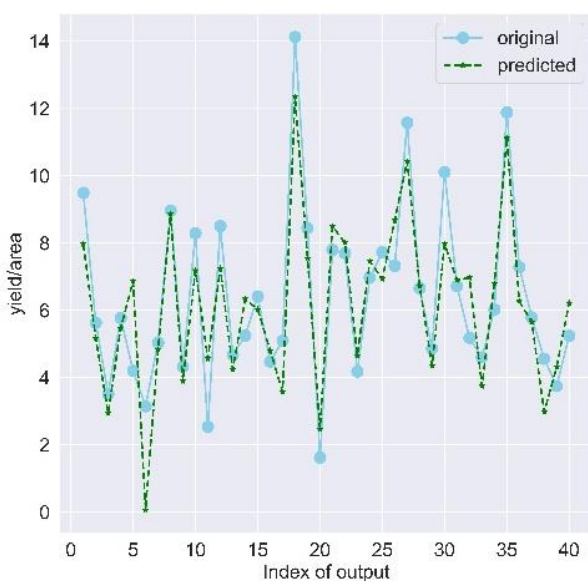


Figure 8. Prediction output of 40 scales CNN models

In Figure 7, the estimated yield estimation graphs are drawn with the actual crop yield estimation. For the structure in this graph to be seen more closely, the first 40 indexed forms shown in Figure 8 have been drawn. There are deviations on the bottom, top, and sides of this drawing. It is seen that the deviations on the sides increases between 35-40 scale. It is seen that the deviations at the peaks are more than the LSTM model. In Figure 9, the training and test loss rates of the CNN model are plotted. The test loss rate is less than the training loss rate. Towards the 100th iteration, both curves move in parallel with each other.

The remainder of this section of the article focuses on the hybrid model, which is one of the important points of the article.

In the hybrid model, which was created by combining the strengths of the LSTM and CNN models, fine adjustments were made to the model to increase the success rate. An LSTM cell layer has been added to ensure that the distinctive features remain in memory for a long time, by enabling the identification of distinctive features with convolution layers. By performing maximum pooling on this cell output, the most remarkable values are separated. The performance results obtained in the whole of the operations carried out by the specified flow chart are given in Figure 10.

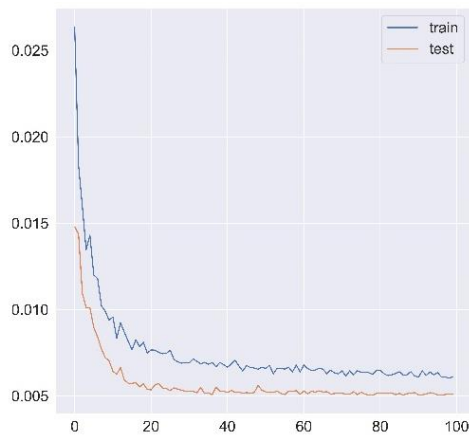


Figure 9. CNN model training and test loss graph

Table 6. Used hybrid model parameters

Parameter	Value
Layers	12
Loss	Mean squared error
Optimizer	Adam
Epochs	100
Batch size	32
Activation name	Linear

The tuning parameters given in Table 6 were used to train the hybrid model. The model, consisting of 12 layers, was run at 100 epochs. The specified parameters were used to obtain the obtained R² Score, MSE, RMSE, MAE, MAPE values. While the training time of the hybrid model was 25.56 minutes, the training times of the CNN and LSTM models took 10.91 and 19.38 minutes, respectively. Although the hybrid model is better than the CNN and LSTM models in terms of performance, the training time is high.

Table 7. Performance results of the hybrid model

Algorithm	R ² Score	MSE	RMSE	MAE	MAPE
Hybrid Model with Adam (Testing)	0.8971	0.0035	0.0248	0.0461	10.10
Hybrid Model with Adam (Training)	0.8945	0.0037	0.0276	0.0483	10.89

The performance results obtained in the training and testing of the hybrid model are given. According to these performance results, the training and test performance results of the proposed hybrid model are shown in Table 7. When the results of the hybrid model in Table 7 are compared with the results of the LSTM model in Table 3 and the results of the

CNN model in Table 7, the hybrid model has the highest R² score. When the MSE, RMSE, MAE, and MAPE values are examined, it is seen that the lowest error values are obtained in the hybrid model. It is seen that the proposed hybrid model can be used effectively in crop yield estimation.

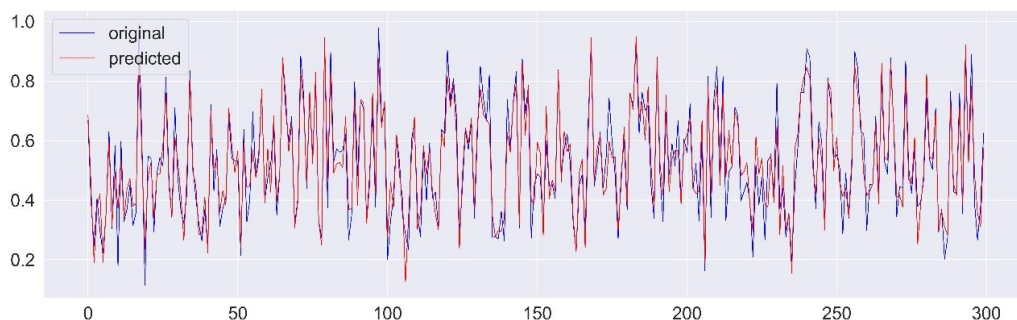


Figure 10. The proposed hybrid model performance output

Although the test results give a result close to the training results, a higher result was obtained than the success rates of other models.

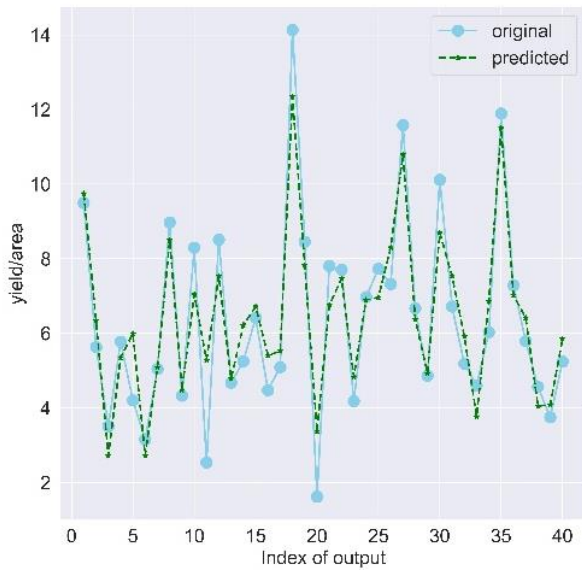


Figure 11. The first 40 index outputs of the hybrid model

In Figure 10, the estimated yield estimation graphs are drawn with the actual crop yield estimate. For the structure in this graph to be seen more closely, the first 40 indexed forms shown in Figure 11 have been drawn.

Table 8. Comparison results of the hybrid model with similar studies

Algorithm	R ² Score	MSE	RMSE	MAE	MAPE
CNN+GP (Gavahi <i>et al.</i> 2021)	0.803	-	0.5755	-	-
CNN+LSTM (Gavahi <i>et al.</i> 2021)	0.786	-	0.5844	-	-
DT (Gavahi <i>et al.</i> 2021)	0.774	-	0.7441	-	-
DeepYield (Gavahi <i>et al.</i> 2021)	0.864	-	0.4803	-	-
Hybrid Model with Adam (Testing)	0.8971	0.0035	0.0248	0.0461	10.10
Hybrid Model with Adam (Training)	0.8945	0.0037	0.0276	0.0483	10.89

Since there is no study using the same dataset, a comparison has been made with a model developed using CNN and LSTM architectures in the literature. The comparison results shown in Table 8 show that the models benefiting from the strengths of CNN and LSTM architectures can compete with the studies in the literature. The comparison results shown in Table 8 show that the models benefiting from the strengths of CNN and LSTM architectures can compete with the studies in the literature. The

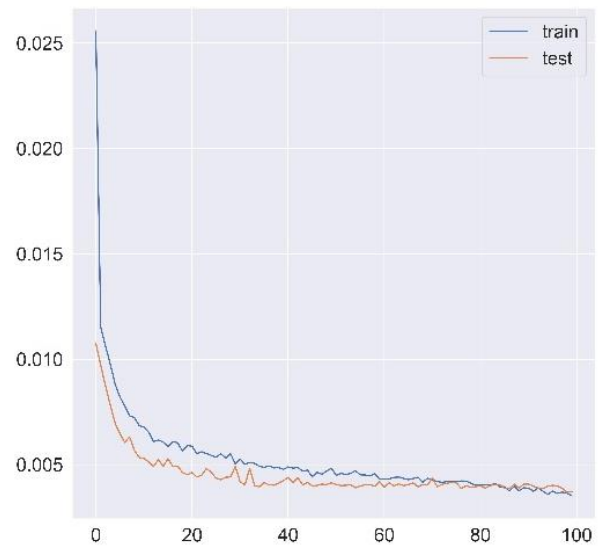


Figure 12. Proposed hybrid model training and test loss graph

From this drawing, it is seen that the deviations in Figure 5 and Figure 8 are slightly reduced. In particular, it is seen that the lateral deviations in the 35-40 scale have decreased. In Figure 12, the training and test loss rates of the hybrid model are plotted. The test loss rate is less than the training loss rate. Towards the 100th iteration, both curves move in parallel with each other.

GP Gaussian Processor is denoted by GP, while the Decision Tree is abbreviated as DT.

4. Conclusion and Discussion

Deep learning models have been proposed to perform yield estimation, which depends on many different parameters to meet food supply and demand. Among the models proposed in this article, the CNN model took 10.91 minutes, the LSTM model

took 19.38 minutes, and the hybrid model took 25.56 minutes.

The hybrid model R^2 , MSE, RMSE, MAE, and MAPE performance metrics were 0.8971, 0.0035, 0.0248, 0.0461, 10.10, respectively. From the proposed CNN model, 0.8624, 0.0051, 0.0386, 0.0573, and 12.94 results were obtained for the R^2 , MSE, RMSE, MAE, and MAPE performance metrics, respectively. From the proposed LSTM model, the results for 0.8834, 0.0043, 0.0369, 0.0512, and 11.22 were obtained for the R^2 , MSE, RMSE, MAE, and MAPE performance metrics, respectively.

When the results obtained are evaluated, the hybrid model is more successful than both the LSTM and CNN models. In future studies, the aim is to develop different studies that will perform an in-depth analysis of a data set that affects the entire crop yield.

5. References

- Aggarwal, C. C. 2018. Neural networks and deep learning. Cham: Springer International Publishing, 1-493.
- Ahmad, I., Saeed, U., Fahad, M., Ullah, A., Habib ur Rahman, M., Ahmad, A., and Judge, J. 2018. Yield forecasting of spring maize using remote sensing and crop modeling in faisalabad-punjab Pakistan. *Journal of the Indian Society of Remote Sensing*, **46(10)**, 1701–1711.
- Ahmad, I., Wajid, S. A., Ahmad, A., Cheema, M. J. M., and Judge, J. 2019. Optimizing irrigation and nitrogen requirements for maize through empirical modeling in semi-arid environment. *Environmental Science and Pollution Research*, **26(2)**, 1227–1237.
- Ahmed, I., Ullah, A., Rahman, M. H. ur, Ahmad, B., Wajid, S. A., Ahmad, A., and Ahmed, S. 2019. Climate change impacts and adaptation strategies for agronomic crops. In *Climate Change and Agriculture*, 1–14. IntechOpen London, UK.
- Asseng, S., Cammarano, D., Basso, B., Chung, U., Alderman, P. D., Sonder, K., ... Lobell, D. B. 2017. Hot spots of wheat yield decline with rising temperatures. *Global Change Biology*, **23(6)**, 2464–2472.
- Asseng, S., Ewert, F., Martre, P., Rötter, R. P., Lobell, D. B., Cammarano, D., ... White, J. W. 2015. Rising temperatures reduce global wheat production. *Nature Climate Change*, **5(2)**, 143–147.
- Ben-Asher, J., Yano, T., Aydın, M., and Garcia y Garcia, A. 2019. Enhanced growth rate and reduced water demand of crop due to climate change in the eastern mediterranean region, *Climate Change Impacts on Basin Agro-ecosystems*, **18**, 269–293.
- Cao, J., Zhang, Z., Luo, Y., Zhang, L., Zhang, J., Li, Z., and Tao, F. 2021. Wheat yield predictions at a county and field scale with deep learning, machine learning, and google earth engine. *European Journal of Agronomy*, **123**, 126204.
- Çetiner, H., and Çetiner, İ. 2021. Analysis of different regression algorithms for the estimate of energy consumption. *European Journal of Science and Technology*, **31**, 23–33.
- Çetiner, H., and Kara, B. 2022. Recurrent neural network based model development for wheat yield forecasting. *Journal of Engineering Sciences of Adiyaman University*, **9(16)**, 204–218.
- Chen, Y., Zhang, Z., Tao, F., Wang, P., and Wei, X. 2017. Spatio-temporal patterns of winter wheat yield potential and yield gap during the past three decades In North China. *Field Crops Research*, **206**, 11–20.
- Cline, W. R. 2007. Global warming and agriculture: end-of-century estimates by country. Peterson Institute.
- Deutsch, C. A., Tewksbury, J. J., Tigchelaar, M., Battisti, D. S., Merrill, S. C., Huey, R. B., and Naylor, R. L. 2018. Increase in crop losses to insect pests in a warming climate. *Science*, **361(6405)**, 916–919.
- Dodds, F., and Bartram, J. 2016. The water, food, energy and climate nexus: challenges and an agenda for action. *Routledge*.
- Dogan, H. G., and Karakas, G. 2018. The effect of climatic factors on wheat yield in Turkey: a panel dols approach. *Fresenius Environ Bull.*, **27**, 4162–4168.
- Dudu, H., and Cakmak, E. H. 2018. Climate change and agriculture: an integrated approach to evaluate economy-wide effects for Turkey. *Climate and*

- Development*, **10(3)**, 275–288.
- FAO, I. 2017. The State of food insecurity in the world, meeting the 2015 international hunger targets: taking stock of uneven progress. *Rome*, FAO.
- Gavahi, K., Abbaszadeh, P., and Moradkhani, H. 2021. DeepYield: a combined convolutional neural network with long short-term memory for crop yield forecasting. *Expert Systems with Applications*, **184**, 115511.
- Gorelick, N., Hancher, M., Dixon, M., Ilyushchenko, S., Thau, D., and Moore, R. 2017. Google earth engine: planetary-scale geospatial analysis for everyone. *Remote Sensing of Environment*, **202**, 18–27.
- Jayaraman, A. K., Murugappan, A., Trueman, T. E., and Cambria, E. 2021. Comment toxicity detection via a multichannel convolutional bidirectional gated recurrent unit. *Neurocomputing*, **441**, 272–278.
- Jeong, J. H., Resop, J. P., Mueller, N. D., Fleisher, D. H., Yun, K., Butler, E. E., ... Kim, S.-H. 2016. Random forests for global and regional crop yield predictions. *Plos One*, **11(6)**.
- Lago, J., De Brabandere, K., De Ridder, F., and De Schutter, B. 2018. Short-term forecasting of solar irradiance without local telemetry: a generalized model using satellite data. *Solar Energy*, **173**, 566–577.
- LeCun, Y., Bengio, Y., and Hinton, G. 2015. Deep learning. *Nature*, **521(7553)**, 436–444.
- Liu, G., and Guo, J. 2019. Bidirectional LSTM with attention mechanism and convolutional layer for text classification. *Neurocomputing*, **337**, 325–338.
- Nasim, W., Amin, A., Fahad, S., Awais, M., Khan, N., Mubeen, M., ... Jamal, Y. 2018. Future risk assessment by estimating historical heat wave trends with projected heat accumulation using simclim climate model in Pakistan. *Atmospheric Research*, **205**, 118–133.
- Qing, X., and Niu, Y. 2018. Hourly day-ahead solar irradiance prediction using weather forecasts by LSTM. *Energy*, **148**, 461–468.
- Srinivasu, P. N., SivaSai, J. G., Ijaz, M. F., Bhoi, A. K., Kim, W., and Kang, J. J. 2021. Classification of skin disease using deep learning neural networks with MobileNet V2 and LSTM. *Sensors*, **21(8)**.
- Srivastava, S., and Lessmann, S. 2018. A comparative study of LSTM neural networks in forecasting day-ahead global horizontal irradiance with satellite data. *Solar Energy*, **162**, 232–247.
- Vanli, Ö., Ahmad, I., and Ustundag, B. B. 2020. Area estimation and yield forecasting of wheat in southeastern Turkey using a machine learning approach. *Journal of the Indian Society of Remote Sensing*, **48(12)**, 1757–1766.
- Vanli, Ö., Ustundag, B. B., Ahmad, I., Hernandez-Ochoa, I. M., and Hoogenboom, G. 2019. Using crop modeling to evaluate the impacts of climate change on wheat in southeastern Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, **26(28)**, 29397–29408.
- Wang, J. Q., Du, Y., and Wang, J. 2020. LSTM based long-term energy consumption prediction with periodicity. *Energy*, **197**, 117197.
- Ye, L., Cao, Z., and Xiao, Y. 2017. DeepCloud: ground-based cloud image categorization using deep convolutional features. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **55(10)**, 5729–5740.
- Zhao, C., Liu, B., Piao, S., Wang, X., Lobell, D. B., Huang, Y., ... Ciais, P. 2017. Temperature increase reduces global yields of major crops in four independent estimates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **114(35)**, 9326–9331.

İnternet kaynakları

- 1- <https://www.fao.org/home/en/>, (07.12.2022).
- 2- <https://data.worldbank.org/>, (07.07.2022).

Araştırma Makalesi / Research Article

Performance Analysis of K -Degree Anonymization on Barabási-Albert Graph

Fatih SOYGAZI¹, Damla OĞUZ^{2*}¹ Aydın Adnan Menderes University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, Aydın.² İzmir Institute of Technology, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, İzmir.e-mail¹: fatih.soygazi@adu.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8426-2283>Corresponding author e-mail^{2*}: damlaoguz@iyte.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6556-7444>

Geliş Tarihi: 27.07.2022

Kabul Tarihi: 02.05.2023

Abstract

Anonymity is one of the most important problems that emerged with the increasing number of graph-based social networks. It is not straightforward to ensure anonymity by adding or removing some nodes from the graph. Therefore, a more sophisticated approach is required. The consideration of the degree of the nodes in a graph may facilitate having knowledge about specific nodes. To handle this problem, one of the prominent solutions is k -degree anonymization where some nodes involving particular degree values are anonymized by masking its information from the attackers. Our objective is to evaluate the achievement of k -degree anonymization with a well-known graph structure, namely, Barabási-Albert graph, which is similar to the graphs on social networks. Hence, we generate multiple synthetic Barabási-Albert graphs and evaluate the k -degree anonymization performance on these graphs. According to experimental results, the success of k -degree anonymity approximately proportional to the number of edges or nodes.

Keywords

Anonymization;
 K -Degree Anonymity;
Barabási -Albert
Graph; Social
Networks; Knowledge
Bases

Barabási-Albert Çizgesinde K -Derece Anonimleştirmenin Performans Analizi

Öz

Anonimlik, çizge tabanlı sosyal ağların sayısının artmasıyla ortaya çıkan en önemli sorunlardan biridir. Çizgeye bazı düğümler ekleyerek veya çıkararak anonimliği sağlamak kolay değildir. Bu nedenle, daha komplike bir yaklaşım gereklidir. Çizgenin yapısı veya çizgedeki düğümlerin derecesi, belirli düğümler hakkında bilgi sahibi olmayı kolaylaştırabilir. Bu sorun için öne çıkan çözümlerden biri olan k -derece anonimleştirme, belirli dereceleri içeren bazı düğümlerin bilgilerinin saldırganlardan gizlenerek anonimleştirilmesidir. Amacımız, sosyal ağlardaki çizgelere benzeyen Barabási-Albert çizgesi gibi iyi bilinen bir çizge yapısı ile k -derece anonimleştirmenin başarısını değerlendirmektir. Bu nedenle, birden çok sentetik Barabási-Albert çizgesi değerlendiriyoruz. Deneysel sonuçlara göre, k -derece anonimliğin başarısı, yaklaşık olarak kenar veya düğüm sayısı ile orantılıdır.

Anahtar kelimeler

Anonimleştirme;
 K -Derece Anonimlik,
Barabási-Albert
Çizgesi; Sosyal Ağlar;
Bilgi Tabanları

1. Introduction

The immense data on social networks that has sharply increased in the last decade leads to anonymity problems and analyzing them helps attackers to infer knowledge about the identities of the users. The solution for the anonymity on social networks might be provided by graph-based anonymization approaches. In a social network, nodes are the individual identities that may describe some social entities, and the edges indicate the

relationships between these nodes. The main question at this point is about the graph modification by applying a minimum number of operations when the identity of each graph element is kept anonymous.

There are three critical anonymity problems that need to be considered such as identity, link, and content disclosures in a social network. Identity disclosure is related to the identity of an individual

node. Link disclosure deals with the privacy of the relationships among the nodes. Content disclosure considers the data of the nodes that are transmitted between each node: like social media messaging between two individuals frequently. While different techniques propose solutions for each disclosure, our aim is to work on identity disclosure in this paper, namely k -degree anonymization (Liu and Terzi 2008).

The definition for k -degree anonymization is: "Given a graph G and an integer k , modify G via a set of edge-addition (or deletion) operations in order to construct a new k -degree anonymous graph G' , in which every node v has the same degree with at least $k - 1$ other nodes." (Liu and Terzi 2008). k -degree anonymity aims to apply a minimum number of modifications to the graph. Hence, the general structure of the graph is preserved mostly, and the degree of anonymity is ensured at the same time.

The aim of this paper is to analyze the achievement of k -degree anonymity on social networks. Network topologies provide a way of structural understanding of a graph in a social network. Therefore, this structure may facilitate generating a simulated social network recognizing the real one. Network topologies can be classified into three categories: random graphs, scale-free and small-world networks (Albert and Barabási 2002). Social networks have similar properties with scale-free networks which follow the power law distribution. This distribution pertains to the network degree of the nodes with their relationships in social networks (Barabási 2016). In simple terms, the probability of making a connection with another node of a specific node increases proportionally with the degree of that node. There is an 80-20 rule between these nodes that denote that 80% of the nodes have a probability of 20% linking with the other nodes in the network (Barabási 2016). Hence, a new relationship between a new node and the existing nodes has higher linking probability for nodes who already have a high node degree compared to the nodes with low degree theoretically. Barabási and

Albert (Barabási and Albert 1999), (Barabási et al. 1999) propose a well-known scale-free network, Barabási-Albert model and the generated graph from this model called Barabási-Albert graph, that is appropriate for generation of a social network.

In this paper, we generate various numbers of Barabási-Albert graphs and apply k -degree anonymization on these graphs to assess identity disclosure performance by changing the number of nodes, edges, and k value as a parameter in k -degree anonymization. Hence, we discuss the success of k -degree anonymization for different configurations in social networks.

The rest of this paper is organized as follows: Section 2 explores the related work. Section 3 introduces the methodology used in this study. Section 4 presents the results and discussions on performance evaluation. Lastly, Section 5 concludes the paper.

2. Related Work

The increase of data especially on the Web has brought about a requirement to handle the identifiability of that data by attackers. Therefore, data anonymization has started to be worked especially on databases and the well-known anonymity technique named as k -anonymity is introduced when disclosing information (Samarati and Sweeney 1998b). Until the emergence of social networks, the studies about anonymization on tabular data have been popular (Samarati and Sweeney 1998a, Aggarwal *et al.* 2005, Bayardo and Agrawal 2005, Zhong *et al.* 2005, Ciriani *et al.* 2007). The common use of social networks has changed the focus from tabular data to graphs with respect to anonymization. Liu and Terzi (2008) propose k -degree anonymity to avoid disclosure of individual's identities in a graph by attackers. Their objective is to keep the identity of each individual anonymously by a graph-based approach. Hay *et al.* (2008) focus on the structural knowledge in the network and propose a model named k -candidate anonymity

with at least k candidate vertices. Their work aggregates the various network structures and generates a sampling model from these structures that facilitate graph anonymization. Narayanan and Shmatikov (2009) present a framework to obtain an anonymized social network graph. Their work on real time data in Twitter and this data can be re-identified with 12% error rate on Twitter graph with 224K nodes. Zou *et al.* (2009) focuses on the problem that the adversary can retain the information about the subgraphs linked to the target node. If a subgraph around a certain node in an anonymized graph is identified with high probability, the chance of identification for the target node also increases. Therefore, the authors have an objective to “construct a graph G' from the original graph G so that for any subgraph $X \subset G$, G' contains at least k subgraphs isomorphic to X ” (Zou *et al.* 2009). They also work on the information loss by modifying the original graph from G to G' . Accordingly, lower anonymization cost to measure the information loss indicates the number of fewer changes in the constructed graph or vice versa (Wu *et al.* 2010). Ying *et al.* (2009) compare the edge-based approach with k -degree anonymization schemes regarding utility and privacy risks. Casas-Roma *et al.* (2013, 2017) present a new algorithm for achieving k -degree anonymity on large networks with minimal edge modifications by utilizing univariate micro-aggregation. Lin and Liao (2015) propose a method for anonymizing social network data by modeling it as directed graphs with signed edge weights and developing a graph anonymization approach based on privacy and attack models. Additionally, a clustering algorithm for graphs is introduced, which groups similar nodes in the graph into clusters while ensuring a minimum cluster size constraints. Their proposed approach employs a relaxed-balance step to lower computational cost and space requirements for large and realistic datasets.

The Barabási-Albert model is a mathematical model that is widely used to study real-world networks. This model has been used in a wide range of fields

to understand the behavior of real-world networks and has been shown to be a useful tool for predicting the behavior of these networks under different conditions. Türker and Sulak (2018) propose that the Twitter hashtag network and typical real networks exhibit power-law degree distributions, indicating that nodes tend to self-organize with preferential attachment mechanisms. They conduct a two-layer analysis of tag networks using Twitter entries data. They examine the intersection layer, consisting of edges present in both layers, and find that it more closely resembles the pure Barabási-Albert model. This similarity can be largely attributed to the semantically validated co-occurrence edges. Türker and Albayrak (2018) find that the most efficient data transfer rates are found in pure Barabási-Albert topology, where the time and number of nodes required for data transfer are minimized.

There are some recent studies (Rossi *et al.* 2015, Qian *et al.* 2016, Ma *et al.* 2017, Mohapatra and Patra 2017, Minello *et al.* 2020, Kiabod *et al.* 2019; 2021, Li *et al.* 2022) which focus on identity disclosure following k -degree anonymity to reduce the total running time or information loss.

To the best of our knowledge, there is not a comprehensive study which analyzes the impact of k -value, number of nodes and edges of k -degree anonymity separately in Barabási-Albert model graphs. In our paper, we analyze the k -degree anonymity (Liu and Terzi 2008) on simulated Barabási-Albert model graphs (Albert and Barabási 2002) by assessing with different parameters to comprehend the graph anonymity in various cases. These cases actually mimic the real social networks following scale-free property (Barabási 2016). Our research aims to provide an understanding of graph anonymization when facing different social networks with different node/edge combinations.

3. Methodology

In this section, first we provide the essential principles of k -degree anonymity (Liu and Terzi 2008) and Barabási-Albert graph (Barabási and Albert 1999), (Barabási et al. 1999) which are the constitutive elements of our proposal. Then, we present the application of k -degree anonymity in a widely used model that is appropriate for social networks, Barabási-Albert graph.

3.1 K -Degree Anonymity

As social media emerges and the private information of the people are easily accessible on the Web, the interlinked data facilitates accessing the information of the people. A fingerprint about a person caught in a social network even without the name or the surname might help traversing different data sources and obtaining a great amount of information. Although the explicit identifiers like name or mobile phone number can be encrypted to minimize the accessibility of those individuals, other jointly used properties (like birthdate, gender, and the city of birth), called quasi-identifiers, can cause the identification of them. Samarati and Sweeney (1998) propose that the generalization or suppression of each property is the way of anonymization to make it difficult for identification. For example, a postcode as 09100 that resembles the city and also the town information is hidden by defining as 09000. Hence the town information is kept secret (generalization). In another case, the date of birth for a person is changed from “1982” to “between 1980 and 1985” (suppression). Hence, a way of generalization or suppression for the common data obfuscates the information retrieval in the social network. The commonly used technique, namely k -anonymity (Ciriani et al. 2007, Samarati 2001, Samarati and Sweeney 1998a, Sweeney 2002), anonymizes the dataset where an individual’s information cannot be distinguished from at least $k-1$ individuals. While k -anonymity is mostly focused on tabular data, the social networks are an application area of graph data structure. Hence, a graph-based anonymization technique

similar to k -anonymity is needed. Graph anonymization mainly focuses on masking the information of a node from the attackers. An attacker having some knowledge about a specific user in a social network facilitates revealing the information of that user. For example, if the number of connections of a user is unique in a social network, he/she might be easily identified. k -degree anonymity (Liu and Terzi 2008, Lu et al. 2012, Minello et al. 2020, Ren et al. 2014) is another technique to make this user (or the node) to anonymize the network in which at least $k-1$ nodes have the same properties. Hence, the number of edges of each node will be the same with at least $k-1$ nodes.

Liu and Terzi (2008) define the concept of the graph-anonymization problem. The problem involves operating a graph construction process on graph G to create a k -degree anonymous graph with the least possible modifications to the original graph. As an example, if there is just one person in the social network involving a unique number of friends such as 178, the identity disclosure of that person is obvious. Hence, the minimum number of graph-based modifications would resolve this situation.

Formally, let $G(V, E)$ be a simple graph; V is a set of nodes and E the set of edges in G . Given a graph $G(V, E)$ and an integer k (degree anonymity value), Liu and Terzi (2008) propose the modification of G via the minimum number of edge addition or deletion operations to construct a new graph $G'(V', E')$.

Definition 1. If every distinct value in a vector v appears at least k -times, v is called k -anonymous. For example, $v = [7,7,7,4,4,4,4,3,3,3,2,2,2]$ is 3-anonymous.

Definition 2. For every node $v \in V$ there is at least $k-1$ other nodes that have the same degree. In that case graph G which involves the nodes V with k -anonymity property is a k -degree anonymous graph. Figure 1 represents sample k -degree anonymous graphs. Figure 1(a) is a 2-degree anonymous graph since there are two nodes with degree 1 and the

degree sequence of G is $d_G = [1,1]$ accordingly. Figure 1(b) is a 4-degree anonymous graph since there are four nodes with degree 1 and the degree sequence of G is $d_G = [1,1,1,1]$. Similarly Figure 1(c) is also a 4-degree anonymous graph since there are four nodes with degree 2 and the degree sequence of G is $d_G = [2,2,2,2]$.

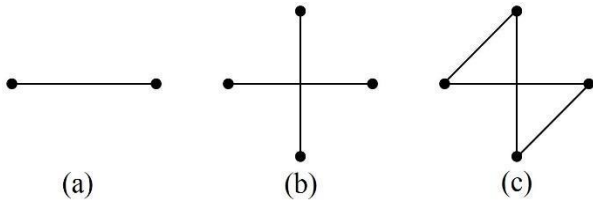


Figure 1. K -degree anonymous graph examples

Definition 3. The symmetric difference between two graphs $G(V, E)$ and $G'(V', E')$ is given in Equation (1). The symmetric difference between G and G' must be minimal for k -degree anonymization. In simple terms, the minimum number of update operations must be applied on G to acquire G' .

$$SymmDiff(G, G') = (E' \setminus E) \cup (E \setminus E') \quad (1)$$

Figure 2 shows a sample situation for symmetric difference between graphs. The blue lines in Figure 2(c) define the difference from the graph in Figure 2(a) to the graph in Figure 2(b). The pink lines represent the difference from the graph in Figure 2(b) to the graph in Figure 2(a). Then, the symmetric difference between the graphs is 7.

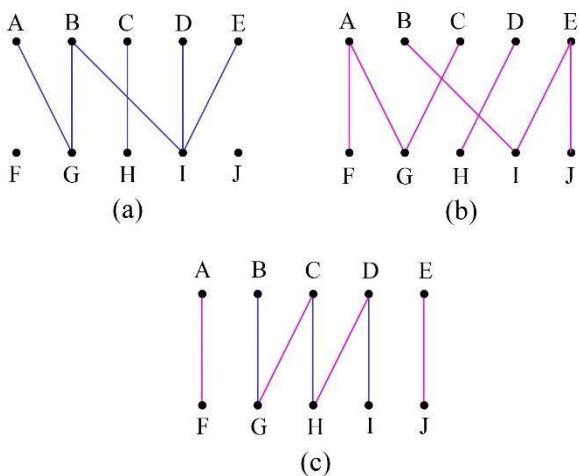


Figure 2. Symmetric difference between two graphs

From the perspective of k -degree anonymity, the modification of the original graph should bring about an anonymous graph with minimum number of operations. Figure 3 shows the k -degree anonymization process by checking symmetric difference. Adding one edge from B to E in Figure 3 anonymizes the initial graph. While the degree sequence of initial graph G is $[2,1,1,1,1]$ and A node is susceptible for attacking, the anonymized graph G' has the degree sequence $[2,2,2,1,1]$ and it is a 2-degree anonymous graph after edge addition.

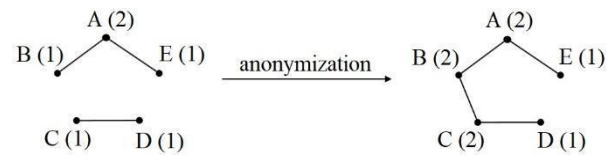


Figure 3. The 2-degree anonymization of a graph

3.2 Barabási-Albert Model

Barabási and Albert (1999) propose a prominent research generating the model to describe the scale free networks. A scale-free network is a network whose degree distribution follows a power law. The degree distribution of the number of edges per node is given in Equation (2) (Cohen *et al.* 2003) where λ is the exponent, it is frequently in the range $2 < \lambda < 3$ and c is a proportionally constant normalization factor. Barabási-Albert model is an algorithm for generating scale-free networks like Figure 4(a) with the degree distribution shown in Figure 4(b).

$$P(k) = ck^{-\lambda} \quad (2)$$

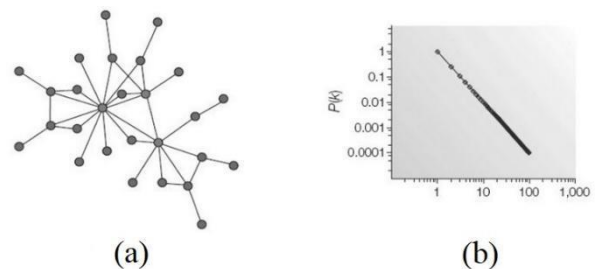


Figure 4. Scale-free network and its degree distribution (Rosato et al. 2008)

Barabási-Albert model has growth and preferential attachment which are the two important general concepts of this model. Both of these attachments are the terms widely appearing in real networks. Growth denotes the addition of new node(s) to the network at each time interval and consequently, defines the number of nodes. Preferential attachment refers to the tendency of a new node in a network to connect to a node that already has a large number of links, and the probability of a node receiving a new link is proportional to its degree. This is also known as the "rich get richer" phenomenon. For example, a newcomer in a social network mostly would like to become acquainted with a well-known person (node).

Barabási-Albert model has two parameters: n , which refers to the number of nodes in the graph, and m , which represents the number of edges in the graph that connect each new node to the existing nodes. Hence, when the total number of nodes in the network is n , the total number of links in the network can be calculated as $n \times m$ [3]. Figure 5(a), (b) and (c) represent the Barabási-Albert model graph with 10 nodes with number of edges 1, 2 and 3 respectively.

The network is generated gradually by the addition of new nodes. Each node is inserted to the network one by one. The new node tends to connect with an existing node having more links. The probability p_i that the new node connected to the node i is given in Equation (3) (Albert and Barabási 2002) where k_i denotes the number of degree of node i and the sum describes the sum of all previously existing nodes j in the graph. According to Equation (3), the nodes around the center of the graph have more degree than the newly added nodes as shown in Figure 5(a), (b) and (c).

$$p_i = \frac{k_i}{\sum_j k_j} \quad (3)$$

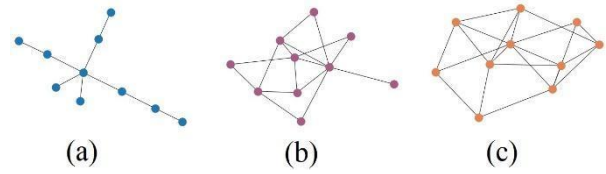


Figure 5. Barabási Albert Model Graph with various degrees

4. Evaluation

This section presents the evaluation results of k -degree anonymization on social networks. We generate synthetic social networks based on the Barabási-Albert model to evaluate anonymization performance with respect to various anonymization-based parameters. We use the *NetworkX* library in Python to create synthetic social networks using the Barabási-Albert model. We generate different graphs by changing the number of nodes and edges in a graph.¹ First, we aim to analyze the effect of the number of edges and nodes on the k -degree anonymity. Second, we aim to understand how the k value affects the success of k -degree anonymity on social networks. We use the percentage of edges overlap as the evaluation metric.

4.1 Impact of Number of Nodes and Edges

In this case we calculate the percentage of edges overlap for different edge numbers when the k value and the number of nodes are fixed. We conduct the experiments for two different numbers of nodes, and we compute 50 anonymized graphs for each experiment. Figure 6 shows the percentage of edges overlap when the k value is assigned to 5 and the number of nodes is assigned to 500 and 5000, respectively. Regardless of the number of nodes, the percentage of edges overlap increases as the number of edges increases. However, the percentage of edges overlap is $\approx 95\%$ in the worst

¹<https://networkx.org/>

case. That is, k -degree anonymity provides graph anonymization with high similarity to the original graph even when the number of edges is small. Furthermore, the success of k -degree anonymity increases as the number of nodes increases.

Figure 7 shows the percentage of edges overlap when the k value is set to 10 and the number of nodes is set to 500 and 5000, respectively. The success of k -degree anonymity increases as the number of edges increases for the both number of nodes. Although the behaviors of results of Figure 6 and Figure 7 are similar, the percentages of edges overlaps are slightly higher in Figure 6. In the generated social networks in Figure 6 and Figure 7, the number of edges is set to 5, 10, 25, 50 and 100 while the k value is fixed to 5 and 10, respectively. When the k value is 10, the anonymization work is a bit more complicated, and it slightly affects the success of edges overlap. However, even the lowest percentage of edges overlap is $\approx 91\%$.

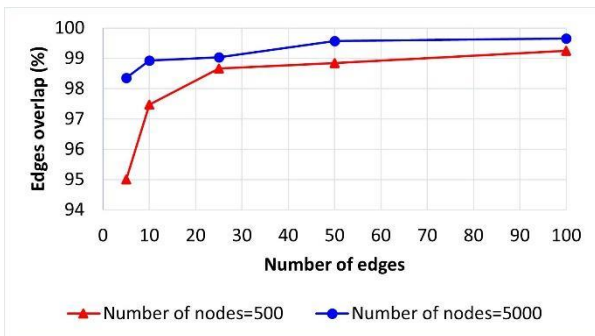


Figure 6. Impact of number of nodes and edges when $k = 5$

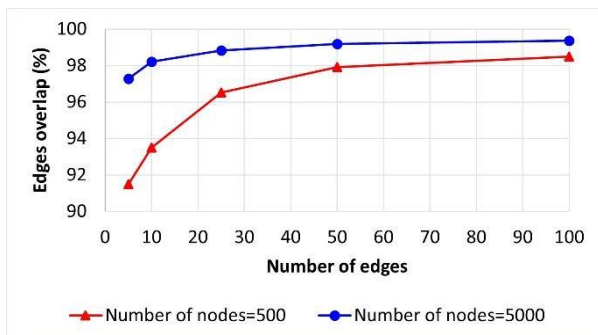


Figure 7. Impact of number of nodes and edges when $k = 10$

Based on the experiments presented in this section, we can conclude that the success of k -degree anonymity is slightly influenced by the number of nodes. As the number of nodes increases, the edges overlap increases on a small scale. For the same number of nodes, the success of k -degree anonymity increases as the increase in the number of edges.

4.2 Impact of the k Value

In Section 4.1, we have shown that the number of nodes slightly affects the success of k -degree anonymity, and we have noticed that the k value has an effect on the percentage of edges overlap. For this reason, in this case we fix the number of nodes and edges when the k value is changed to show the impact of the k value on the success of k -degree anonymity. In order to analyze different conditions we evaluate the percentage of edges overlap when the number of nodes and edges respectively i) 500 and 5, ii) 500 and 10, iii) 500 and 50, iv) 5000 and 5, v) 5000 and 10, and vi) 5000 and 50.

Figure 8 shows the percentage of edges overlap for the first three conditions. The increase in the k value decreases the success of k -degree anonymity since the approach should need to make more changes to provide the anonymization. On the other hand, the increase in the number of edges in the social network affects the success of k -degree anonymity positively. In other words, the flexibility of k -degree anonymity increases as the number of edges in the original network increases. Figure 9 shows the percentage of edges overlap for the remaining conditions - when there are exactly 5000 nodes.

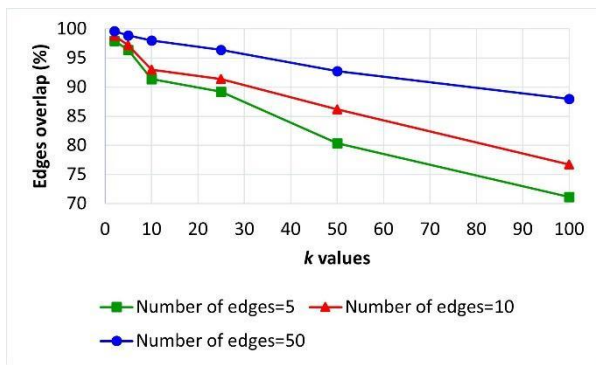


Figure 8. Impact of k value when number of nodes = 500

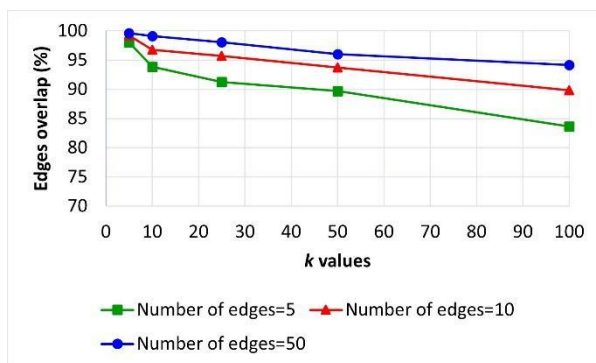


Figure 9. Impact of k value when number of nodes = 5000

According to the comparison of results in Figure 8 and Figure 9, the k -degree anonymity is more successful when the number of nodes is higher in the original social network because the approach is more flexible in a higher number of nodes for the same k -values.

5. Conclusion

In this paper, we focus on the anonymization of social networks and the efficiency of k -degree anonymization on various social networks based on the Barabási-Albert model. We evaluate the success of k -degree anonymity according to the percentage of edges overlap because it shows the percentage of preserved edges from the original graph. The results of the performance evaluation show the efficiency of k -degree anonymity for the Barabási-Albert graph, which is similar to the graphs on social networks. In conclusion, the success of k -degree anonymity increases proportionally with the number of nodes and edges independently. The success of k -degree anonymity decreases as the k value increases since more changes are needed to anonymize the original graph. However, k -degree

anonymity is substantially successful at social network anonymization in high k values.

We are motivated to evaluate the achievement of k -degree anonymization with other graphs such as Erdős-Rényi graph and Watts-Strogatz graph, as they can provide insights into the effectiveness of this technique in various types of networks, including social networks.

6. References

- Aggarwal, G., Feder, T., Kenthapadi, K., Motwani, R., Panigrahy, R., Thomas, D., and Zhu, A., 2005. Approximation algorithms for k -anonymity. *Journal of Privacy Technology (JOPT)*.
- Albert, R. and Barabási, A. L., 2002. Statistical mechanics of complex networks. *Reviews of modern physics*, **74(1)**, 47.
- Barabási, A. L. 2002. *Linked: The New Science of Networks*. Perseus Books Group.
- Barabási, A. L. 2016. *Network Science*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Barabási, A. L. and Albert, R., 1999. Emergence of scaling in random networks. *Science*, **286(5439)**, 509-512.
- Barabási, A. L., Albert, R., and Jeong, H. 1999. Mean-field theory for scale-free random networks. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **272(1-2)**, 173-187.
- Bayardo, R. J., and Agrawal, R. 2005. Data privacy through optimal k -anonymization. *In 21st International Conference on Data Engineering (ICDE'05)*, 217-228.
- Casas-Roma, J., Herrera-Joancomartí, J., and Torra, V. 2013. An algorithm for k -degree anonymity on large networks. *In Proceedings of the 2013 IEEE/ACM International Conference on Advances in Social Networks Analysis and Mining*, 671-675.
- Casas-Roma, J., Herrera-Joancomartí, J., and Torra, V. 2017. k -Degree anonymity and edge selection: improving data utility in large networks. *Knowledge and Information Systems*, **50**, 447-474.

- Ciriani, V., Capitani di Vimercati, S. D., Foresti, S., and Samarati, P. 2007. "κ-anonymity", Secure Data Management in Decentralized Systems, 323-353.
- Cohen, R., Rozenfeld, A. F., Schwartz, N., Ben-Avraham, D., and Havlin, S. 2003. Directed and non-directed scale-free networks. *Statistical Mechanics of Complex Networks*, 23-45.
- Hay, M., Miklau, G., Jensen, D., Towsley, D., and Weis, P., 2008. Resisting structural re-identification in anonymized social networks. *Proceedings of the VLDB Endowment*, **1(1)**, 102-114.
- Kiabod, M., Dehkordi, M. N., and Barekatain, B. 2019. TSRAM: A time-saving k -degree anonymization method in social network. *Expert Systems with Applications*, **125**, 378-396.
- Kiabod, M., Dehkordi, M. N., and Barekatain, B., 2021. A fast graph modification method for social network anonymization. *Expert Systems with Applications*, **180**, 115-148.
- Li, K., Tian, L., Zheng, X., and Hui, B., 2022. Plausible Heterogeneous Graph k -Anonymization for Social Networks. *Tsinghua Science and Technology*, **27(6)**, 912-924.
- Lin, S. H., and Liao, M. H. 2016. Towards publishing social network data with graph anonymization. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, **30(1)**, 333-345.
- Liu, K. and Terzi, E., 2008. Towards identity anonymization on graphs. In *Proceedings of the 2008 ACM SIGMOD International Conference on Management of Data*, 93-106.
- Lu, X., Song, Y., and Bressan, S. 2012. Fast identity anonymization on graphs. In *International Conference on Database and Expert Systems Applications*, 281-295.
- Ma, J., Qiao, Y., Hu, G., Huang, Y., Sangaiah, A. K., Zhang, C., ... and Zhang, R., 2017. De-anonymizing social networks with random forest classifier. *IEEE Access*, **6**, 10139-10150.
- Minello, G., Rossi, L., and Torsello, A. 2020. k -Anonymity on Graphs Using the Szemerédi Regularity Lemma. *IEEE Transactions on Network Science and Engineering*, **8(2)**, 1283-1292.
- Mohapatra, D., and Patra, M. R. 2017. A level-cut heuristic-based clustering approach for social graph anonymization. *Social Network Analysis and Mining*, **7(1)**, 1-13.
- Narayanan, A., and Shmatikov, V., 2009. De-anonymizing social networks. In *2009 30th IEEE Symposium on Security and Privacy*, 173-187.
- Qian, J., Li, X. Y., Zhang, C., and Chen, L., 2016. De-anonymizing social networks and inferring private attributes using knowledge graphs. In *IEEE INFOCOM 2016-The 35th Annual IEEE International Conference on Computer Communications*, 1-9.
- Ren, X. M., Jia, B. X., Wang, K. C., and Cheng, J. 2014. Research on k -anonymity privacy protection of social network. *Applied Mechanics and Materials*, **530**, 701-704.
- Rosato, V., Meloni, S., Simonsen, I., Issacharoff, L., Peters, K., Festenberg, N. V., & Helbing, D. 2008. A complex system's view of critical infrastructures. *Managing Complexity: Insights, Concepts, Applications*, Springer, 241-260.
- Rossi, L., Musolesi, M., and Torsello, A., 2015. On the k -anonymization of time-varying and multi-layer social graphs. In *Ninth International AAAI Conference on Web and Social Media (ICWSM 2015)*.
- Samarati, P., 2001. Protecting respondents identities in microdata release. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, **13(6)**, 1010-1027.
- Samarati, P., and Sweeney, L. 1998a. Protecting privacy when disclosing information: k -anonymity and its enforcement through generalization and suppression.
- Samarati, P., and Sweeney, L. 1998b. Generalizing data to provide anonymity when disclosing information. *PODS*, **98(188)**.

- Sweeney, L. 2002. *k*-anonymity: A model for protecting privacy. *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-based Systems*, **10(05)**, 557-570.
- Türker, İ., and Sulak, E. E. 2018. A multilayer network analysis of hashtags in twitter via co-occurrence and semantic links. *International Journal of Modern Physics B*, **32(04)**, 1850029.
- Wu, X., Ying, X., Liu, K., and Chen, L., 2010. A survey of privacy-preservation of graphs and social networks. *In Managing and Mining Graph Data*, Springer, 421-453.
- Ying, X., Pan, K., Wu, X., & Guo, L. 2009. Comparisons of randomization and *k*-degree anonymization schemes for privacy preserving social network publishing. *In Proceedings of the 3rd workshop on social network mining and analysis* (pp. 1-10).
- Zhong, S., Yang, Z., and Wright, R. N. 2005. Privacy-enhancing *k*-anonymization of customer data. *In Proceedings of the Twenty-Fourth ACM SIGMOD-SIGACT-SIGART Symposium on Principles of Database Systems*, 139-147.
- Zou, L., Chen, L., & Özsu, M. T., 2009. *K*-automorphism: A general framework for privacy preserving network publication. *Proceedings of the VLDB Endowment*, **2(1)**, 946-957.

Araştırma Makalesi / Research Article

End-to-End Artworks Generation Via Deep Convolutional Based Generative Adversarial Networks

Nazlı TURHAN^{1*}, Ahmet Haşim YURTTAKAL²¹Afyon Kocatepe University, Institute of Science, Internet and Information Technologies Management, Afyonkarahisar.²Afyon Kocatepe University, Engineering Faculty, Department of Computer Engineering, Afyonkarahisar.Corresponding author e-mail*: av.nazliturhan@gmail.com.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0854-7583>
ahyurttakal@aku.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5170-6466>

Geliş Tarihi: 27.09.2022

Kabul Tarihi: 16.05.2023

Abstract

While artificial intelligence (AI) technologies are used in many fields such as health, education, art and continue to develop rapidly, emerging artificial intelligence solutions are also being addressed by different disciplines, such as informatics and law. Apart from the problems of legal rules' having access to the speed of social change, the search of a legal infrastructure that is suitable for keeping up with these changes has started to make itself felt in recent years. In the study, the technical stages of digital artworks created by using contentious producer networks from deep learning algorithms were discussed and evaluated within the scope of intellectual and artistic works law. In the study, 6989 abstract and portrait paintings, which are a subset of the Wiki-Art dataset, were used. As a result, it has been seen that the number of images in the dataset affects the originality of the outputs. It is thought that the proposed method can be applied to different branches of art and can give art lovers a different perspective.

© Afyon Kocatepe University

Keywords

Artworks; Generative Adversarial Networks; End-to-End; Artificial Intelligence.

Derin Evrişim Tabanlı Çekişmeli Üretici Ağları İle Uçtan Uca Sanat Eserleri Üretimi

Öz

Yapay zeka (AI) teknolojileri sağlık, eğitim, sanat gibi birçok alanda kullanılıp hızla gelişmeye devam ederken ortaya çıkan yapay zeka çözümleri, bilişim hukuku gibi farklı disiplinler tarafından da ele alınmaktadır. Hukuk kurallarının sosyal değişimin hızına erişim sorunları bir yana, değişime ayak uydurmaya müsait bir hukuki alt yapının varlığının araştırılması da son yıllarda önemini hissettirmeye başlamıştır. Çalışmada derin öğrenme algoritmalarından çekişmeli üretici ağlar kullanılarak oluşturulan dijital sanat eserlerinin teknik aşamaları ele alınarak fikir ve sanat eserleri hukuku kapsamında değerlendirilmiştir. Çalışmada Wiki-Art veri kümesinin bir alt kümesi olan 6989 adet soyut ve portre tablolar kullanılmıştır. Sonuç olarak veri kümesindeki görüntü sayısının çıktılarının orijinalliğine etki ettiği görülmüştür. Önerilen yöntemin farklı sanat dallarına uygulanabileceği ve sanatseverlere farklı bir bakış açısı kazandırabileceği düşünülmektedir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Artists who create works of art reveal the information they have learned throughout their lives by processing them with the creative aspects of their minds. It is impossible for someone who has

never seen a tree to draw the concept of a tree on a table or a natural water element as a stream. On the other hand, the potential effects of groundbreaking artificial intelligence on art and creativity are followed with interest by scientists (Mazzone and Elgammal 2019).

Psychologists define the concept of intelligence as a process in which many different elements come together. Learning, reasoning, problem-solving, perceiving and using language; are inseparable basic elements of intelligence (Terman 1948). Artificial Intelligence, on the other hand, is a situation similar to the working process of human intelligence, extracting unknown information from known data (Hunt 2014). Machine learning algorithms focus on learning by finding relationships from patterns in datasets (Zhou 2021). Machine learning is used in various fields such as healthcare, natural language processing, image processing, agriculture (Hayit *et al.* 2021; Akmese 2022; Aslan *et al.* 2018). Machine learning methods performed by labelling the output with the desired value are called Supervised Learning, while machine learning methods performed without labelling the output data are called Unsupervised Learning (Saravanan and Sujatha 2018). Deep Learning is a sub-branch of machine learning in which complex structures are learned in datasets (Alaskar and Saba 2021). It has been found that deep learning algorithms trained using large-scale data perform significantly better than classical image processing techniques (Wason 2018). The first image generation model of deep networks was proposed in 2014 (Goodfellow *et al.* 2014).

Turhan and Bilge (2020) obtained a high-resolution image on the MNIST dataset using a Generative Network and Autoencoder hybrid. Xue (2021) proposed a two-step GAN algorithm consisting of Sketch and Paint stages on a dataset consisting of 2192 images. Roziere *et al.* (2020) proposed an evolution-based generative network on different data sets such as cat, dog, horse, and face. Chen *et al.* (2020) proposed generative networks with style transfer to produce works of art. Shahriar (2022) presented a comparative survey analysis of Gan Networks' production of different artworks.

In this study, Deep Convolutional Generative Adversarial Networks (DCGANs) were proposed for producing original artworks on the Wiki-Art dataset with access for academic research. Remarkable works were obtained in printouts and presented to the attention of art lovers.

The data set and the DCGANs are presented in the second part of the article, while the outputs obtained in the third part are presented. In the last section, a discussion and conclusion are given.

2. Material and Methods

This section presents the dataset used in the study and the proposed architecture's basic structure.

2.1 Dataset

Two datasets consisting of abstract paintings and portraits were used in the study. Both datasets are subsets of the Wiki-Art Visual Art Encyclopedia dataset (Int. Source 1). The number of abstract artworks in the datasets feeding the proposed model is 2872, and the number of portrait artworks is 4117. Artworks have different width and height values. Sample images from the datasets are given in Figure 1.

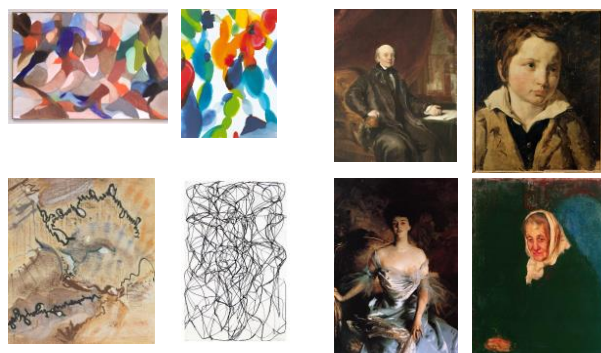


Figure 1. Sample Images from the Datasets

2.2 Deep Convolutional Generative Adversarial Networks (DCGANs)

Generative Adversarial Networks (GANs) are a type of deep learning structure that generates data with similar properties to the fed dataset. Networks of GANs consist of two different network structures working together. One of these network structures, the Generator network, generates data similar to the data in the dataset from randomly generated noise data.

The generator network is Unsupervised Learning. The discriminator network distinguishes whether the data is real or generated. Discriminator network is Supervised Learning (Radford *et al.* 2015). The DCGAN structure is given in Figure 2.

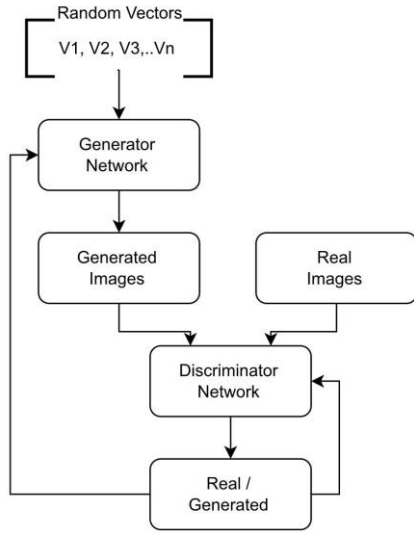


Figure 2. The GAN Structure

Discriminator output is a binary classification as real or generated and is denoted by Y . Equation 1 gives the loss function for the generator network, and Equation 2 gives the loss function for the discriminator network. Here δ denotes the loss function, and μ denotes the mean operation. Y_{real} represents the probability that the discriminator network output is real images, while Y_{fake} represents the probability of generated images.

$$\delta_{gen} = -\mu(\log(Y_{fake})) \tag{1}$$

$$\delta_{disc} = -\mu(\log(Y_{real})) - \mu(\log(1 - Y_{fake})) \tag{2}$$

The scoring metric measures how well the generator and discriminator networks have achieved their goals. In Equation 3, the formula of the scoring metric of the Generator network is given, while in Equation 4, the formula of the scoring metric of the Discriminator network is given.

$$\partial_{gen} = \mu(Y_{generated}) \tag{3}$$

$$\partial_{disc} = \frac{1}{2}\mu(Y_{real}) + \frac{1}{2}\mu(1 - Y_{generated}) \tag{4}$$

3. Simulation Results

The developed method has been tested on a personal notebook computer with an i5-1035G1 processor and 8GB RAM. The structure of the Generator network of the proposed method consists of 13 layers. The layers are given in detail in Table 1.

Table 1. Generator Network

No	Layer Name	Layer Description
1	Input	100 features
2	Reshape	Reshape 4x4x512
3	Convolution	numFilter=256 Filter Size=5x5 Striding= [1 1] Cropping = [0 0 0 0]
4	Normalization	Batch normalization
5	Activation	ReLU
6	Convolution	numFilter=128 Filter Size=5x5 Stride=[2 2] Cropping ='same'
7	Normalization	Batch normalization
8	Activation	ReLU
9	Convolution	numFilter=64 Filter Size=5x5 Striding= [2 2] Cropping='same'
10	Normalization	Batch normalization
11	Activation	ReLU
12	Convolution	numFilter=3 Filter Size=5x5 Striding= [2 2] Cropping = 'same'
13	Activation	Hyperbolic tangent

There are four convolutions, four activation and three normalization layers in the Generator network of the model. While the hyperbolic tangent activation function is used in the last layer, ReLu is used in other activation functions. The structure of the Discriminator network of the proposed method consists of 15 layers. The layers are given in detail in Table 2.

Table 2. Discriminator Network

No	Layer Name	Layer Description
1	Input	64x64x3 images
2	Dropout	50%
3	Convolution	numFilter=64 Filter Size=5x5 Striding= [2 2] Padding='same'
4	Activation	Leaky ReLU Scale=0.2
5	Convolution	numFilter=128 Filter Size=5x5 Striding=[2 2] Padding='same'
6	Normalization	Batch normalization
7	Activation	Leaky ReLU Scale=0.2
8	Convolution	numFilter=256 Filter Size=5x5 Striding=[2 2] Padding='same'
9	Normalization	Batch normalization
10	Activation	Leaky ReLU Scale=0.2
11	Convolution	numFilter=512 Filter Size=5x5 Striding=[2 2] Padding='same'
12	Normalization	Batch normalization
13	Activation	Leaky ReLU Scale=0.2
14	Convolution	numFilter=1 Filter Size=4x4 Striding=[1 1] padding=[0 0 0 0]
15	Activation	Sigmoid

There are five convolutions, five activation and three normalization layers in the Discriminator network of the model. While the Sigmoid Activation function is used in the last layer, Leaky Relu is used in other activation functions. The hyperparameters of the proposed model are given in Table 3.

Table 3. Hyper-parameters

Parameter	Value
Epoch	500
Minibatch	128
Learn Rate	0.0002
gradientDecayFactor	0.5
squaredGradientDecayFactor	0.999
validationFrequency	100

Hyperparameters can be changed and different images can be obtained in different trials. Transforms have been applied to the images so that the discriminator network cannot easily learn real and generated images. Generated abstract pictures are given in Figure 3.

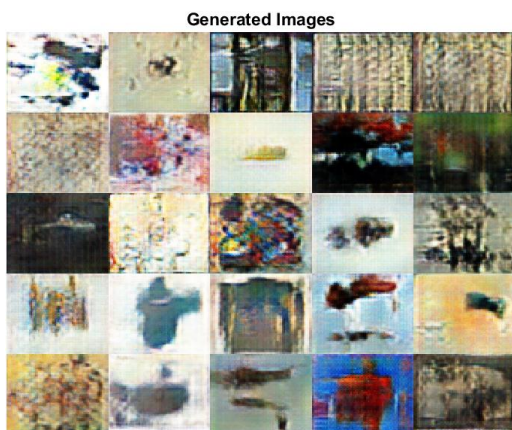


Figure 3. Generated Abstract Images

When the produced abstract artworks are examined, it is seen that some similar works have been produced. The reason for this is considered to be that the data set is relatively small. In some abstract paintings, the colour variety is limited, and there are also images where white colour is dominant. This situation had a direct effect on the output images. On the other hand, generated portrait pictures are given in Figure 4.

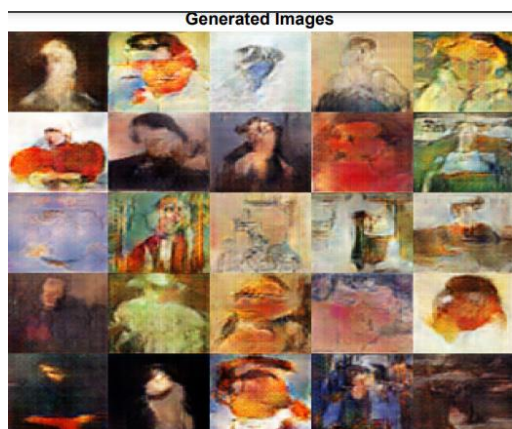


Figure 4. Generated Portrait Images

When the portrait artworks produced are examined, it is seen that they are mostly different, and some of them resemble human beings. The reason for this is considered to be because the data set is relatively large. Generator and discriminator scores are given in Figure 5.

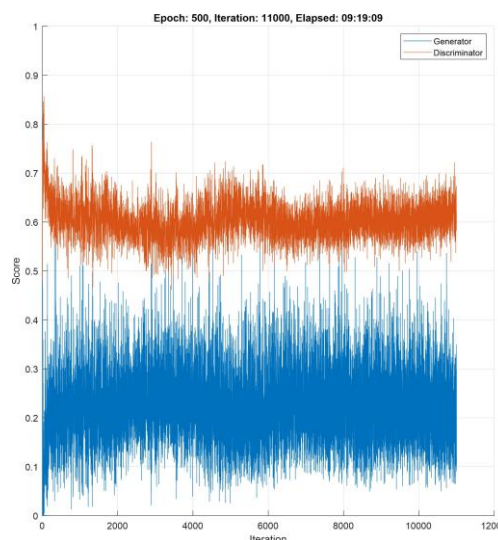


Figure 5. Generator-Discriminator Score

During the training period, which lasted approximately 9 hours, it was observed that the generator and discriminator networks were competing and produced score values close to each other in some iterations. This shows that the education process is realized as desired.

4. Discussion and Conclusion

Humans have begun to experience that there may be beings who think and make decisions other than themselves with artificial intelligence and machine learning technologies. In machine learning, the information in the outside world is digitized and taught to a machine. Deep Learning, on the other hand, is closely related to representational Learning, unlike machine learning. This process can be compared to a baby in the learning age, experiencing the outside world step by step and coding it into his conscious system. Therefore, it can be said that the paintings painted by the painters present the already existing information, which they have previously encoded in their memories, in line

with a composition. One of the most interesting and attractive topics of deep Learning is GAN structures.

In this study, artworks were produced using the DCGAN structure. The images in our dataset are the Wiki-Art dataset, and there are artworks by artists such as Pablo Picasso, Claude Monet, and Salvador Dali. Our primary motivation in this study was to produce new images, present them to art lovers, and evaluate the produced works in the context of intellectual property law.

According to the 5846 Law on Intellectual and Artistic Works, work refers to all kinds of intellectual and artistic products considered works of science and literature, cinema, and music with the owner's characteristics. While there are clear lines on conventional works of art in the Law on Intellectual and Artistic Works, there is no regulation on works of art created through machine learning yet.

For this reason, although there are legal rights to the pictures used in our data set, the artists who made them have legal rights; it is impossible to evaluate this study by our current law since the pictures created as a result of machine learning are other creations.

Intellectual efforts created through artificial intelligence technology are a value that should be protected when directed to the appreciation of society. While the regulations protect intellectual and artistic works, the value protected here is not only creations but also society's appreciation. In other words, art and society have mutually created each other for centuries. Therefore, in addition to making legal regulations that act with the spirit of protecting all kinds of artificial intelligence products offered to the public, there is a need for new initiatives that support artificial intelligence and recognize it in the legal world and make room for it. Instead of defining artificial intelligence as a separate entity from humans, it should not be ignored that the features that exist in humans and that have not yet been noticed have benefits that encourage them to emerge and gain value.

However, while the legal framework for machine learning-supported creations is being drawn, it is thought that a legal step is needed to not only be limited to the regulations focused on the creations in question but also to respect and protect the appreciation of the society.

In conclusion, the proposed method has obtained interesting images on the pictures. It has been observed that more different images are obtained, especially in portrait tables with more data than abstract pictures. In future studies, it is thought to be applied to different branches of art, such as literature, poetry and music.

5. References

- Akmeşe, Ö. F., 2022. Diagnosing Diabetes with Machine Learning Techniques. *Hittite Journal of Science and Engineering*, **9(1)**, 9-18.
- Alaskar, H., & Saba, T., 2021. Machine Learning and Deep Learning: A Comparative Review. *Proceedings of Integrated Intelligence Enable Networks and Computing: IIENC 2020*, 143-150.
- Aslan, O., Gunal, S., & Dincer, B. T., 2018. A computational morphological lexicon for turkish: Trlex. *Lingua*, **206**, 21-34.
- Chen, H., Zhao, L., Qiu, L., Wang, Z., Zhang, H., Xing, W., & Lu, D., 2020. Creative and diverse artwork generation using adversarial networks. *IET Computer Vision*, **14(8)**, 650-657.
- Goodfellow, I. J., Pouget-Abadie, J., Mirza, M., Xu, B., Warde-Farley, D., Ozair, S., ... & Bengio, Y., 2014. Generative adversarial networks 2014. *arXiv preprint arXiv:1406.2661*, 1406.
- Hayit, T., Erbay, H., Varçın, F., Hayit, F., & Akci, N., 2021. Determination of the severity level of yellow rust disease in wheat by using convolutional neural networks. *Journal of Plant Pathology*, **103(3)**, 923-934.
- Hunt, E. B., 2014. *Artificial intelligence*. Academic Press.

- Mazzone, M., & Elgammal, A., 2019. Art, creativity, and the potential of artificial intelligence. In: *Arts. MDPI*, **8(1)**.
- Terman, L. M., 1948. The measurement of intelligence, 1916.
- Turhan, C.G., & Bilge, H.Ş., 2020. Scalable image generation and super resolution using generative adversarial networks. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, **35(2)**.
- Radford, A., Metz, L., & Chintala, S., 2015. Unsupervised representation learning with deep convolutional generative adversarial networks. arXiv preprint arXiv:1511.06434.
- Roziere, B., Teytaud, F., Hosu, V., Lin, H., Rapin, J., Zameshina, M., & Teytaud, O., 2020. Evogan: Evolutionary generative adversarial networks. In *Proceedings of the Asian Conference on Computer Vision*.
- Saravanan, R., & Sujatha, P., 2018,. A state of art techniques on machine learning algorithms: a perspective of supervised learning approaches in data classification. In *2018 Second international conference on intelligent computing and control systems (ICICCS)*, IEEE, 945-994.
- Shahriar, S., 2022. GAN computers generate arts? a survey on visual arts, music, and literary text generation using generative adversarial network. *Displays*, 102237.
- Wason, R., 2018. Deep learning: Evolution and expansion. *Cognitive Systems Research*, **52**, 701-708.
- Xue, A., 2021. End-to-end chinese landscape painting creation using generative adversarial networks. In *Proceedings of the IEEE/CVF Winter conference on applications of computer vision*, 3863-3871.
- Zhou, Z. H., 2021. *Machine learning*. Springer Nature.

Int. Sources

1-<https://www.wikiart.org/> (07.03.2023)

Araştırma Makalesi / Research Article

Gated Recurrent Unit Network-based Fuzzy Time Series Forecasting Model

Serdar ARSLAN¹¹Cankaya University, Faculty of Engineering, Computer Engineering Department, Ankara.

e-mail: sarslan@cankaya.edu.tr.

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3115-0741>

Geliş Tarihi: 14.09.2022

Kabul Tarihi: 02.05.2023

Abstract

Time series forecasting and prediction are utilized in various industries, such as e-commerce, stock markets, wind power, and energy demand forecasting. An accurate forecast in these applications is an essential and challenging task because of the complexity and uncertainty of time series. Nowadays, deep learning methods are popular in time series forecasting and show better performance than classical methods. However, in the literature, only some studies use deep learning methods in fuzzy time series (FTS) forecasting. In this study, we propose a novel FTS forecasting model based upon the hybridization of Recurrent Neural Networks with FTS to deal with the complexity and uncertainty of these series. The proposed model utilizes Gated Recurrent Unit (GRU) to make predictions using a combination of membership values and past values from original time series data as model input and produce real forecast value. Moreover, the proposed model can handle first-order fuzzy relations and high-order ones. In experiments, we have compared our model results with state-of-art methods by using two real-world datasets; The Taiwan Stock Exchange Capitalization Weighted Stock Index (TAIEX) and Nikkei Stock Average. The results indicate that our model outperforms or performs similarly to other methods. The proposed model is validated using the Covid-19 active case dataset and BIST100 Index dataset and performs better than Long Short-term Memory (LSTM) networks.

Keywords

Gated Recurrent Unit;
Time Series
Forecasting; Fuzzy
Time Series;
Deep Learning.

Kapılı Tekrarlayan Hücreler Tabanlı Bulanık Zaman Serileri Tahminleme Modeli

Öz

Zaman serisi tahminleme hava durumu, iş dünyası, satış verileri ve enerji tüketimi tahminleme gibi bir çok alanda uygulama alanına sahiptir. Bu alanlarda tahminleme yaparken kesin sonuçlar elde etmek çok önemlidir ama aynı zamanda zaman serilerinin karmaşık ve de belirsizlik içeren veriler olması nedeniyle çok zordur. Günümüzde, derin öğrenme metotları bu alanda klasik metotlara göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Fakat literatürde bulanık zaman serileri tahminleme konusunda çok az çalışma vardır. Bu çalışmada, zaman serilerindeki karmaşıklığın ve belirsizliğin doğurduğu problemleri yok etmek için Yinelemeli sinir Ağları ile bulanık zaman serilerini bir arada kullanan bir model ortaya konmuştur. Bu çalışmada, Kapılı Tekrarlayan Hücreler kullanarak geçmiş veriler ile bulanık verilerin üyelik değerleri birleştirilerek tahminleme değeri hesaplanmıştır. Ayrıca, bu çalışmadaki model ilk seviye bulanık ilişkileri ele alabildiği gibi, çoklu seviye bulanık ilişkileri de kapsamaktadır. Testlerde literatürde var olan çalışmalar ilgili model ile iki açık veri seti ile karşılaştırılmış olup bahsi geçen modelin daha iyi veya benzer sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca model Covid-19 ve BIST100 borsa verileri kullanılarak da test edilmiş ve Uzun-Kısa Süreli Bellek modellerinden daha iyi sonuç vermiştir.

Anahtar kelimeler

Kapılı Tekrarlayan
Hücreler; Zaman Serisi
Tahminleme; Bulanık
Zaman Serisi; Derin
Öğrenme.

1. Introduction

Time series analysis and forecasting methods are important research areas in machine learning and indispensable in diverse applications such as energy consumption, business retail or the stock market, cryptos, wind power, antibiotic resistance, weather pollution, water pollution, etc. In a simple manner, time series forecasting is a process of predicting the following values of time series by examining its historical values. Time series forecasting aims to understand and extract some implicit patterns such as seasonality, trend, and noise in these series. However, the traditional time series approaches cannot solve prediction problems on data with uncertainty raised due to imprecision, vagueness, and representation of this series in linguistic terms. Thus, Fuzzy Time Series (FTS) was proposed by Song and Chissom in 1993 (Song and Chissom 1993) in order to cope with this uncertainty problem by using the concepts of fuzzy set theory. In FTS, historical data is represented as linguistic values. The domain of the time series dependent variable, Universe of Discourse (U), is first defined and then divided into sub-domains. These sub-domains are linked to a fuzzy set, and this process is called *the fuzzification* step. After *the fuzzification* step, the fuzzy logical relationships (FLR) are established in *the fuzzy inference* step. In this step, forecasts are produced using FLRs. As a final step, after FLR identification and obtaining the forecast values on FTS, *the defuzzification method is applied* to have actual forecast values.

The establishment of fuzzy relationships is very important in FTS since it directly affects the accuracy of the forecasting model (Yu and Huarng 2010, Panigrahi and Behera 2020). Thus, in the literature, there are many approaches proposed such as fuzzy logic group relation table (Song and Chissom 1993, Bulut 2014, Chen and Chen 2014, Chen and Tanuwijaya 2011, Efendi, Ismail, and Deris 2015, Huarng 2001b, Huarng 2001a, Lee,

Wang, and Chen 2008), fuzzy relation matrices (Aladag *et al.* 2012; Sullivan and Woodall 1994; Tsaur, O Yang, and Wang 2005; Wong, Tu, and Wang 2010), statistical methods (Cai *et al.* 2015, Chang *et al.* 2011, George E. P. Box 2015, De Gooijer and Hyndman 2006, Kocak 2017, Novák 1995, Sadaei *et al.* 2016, Sadaei *et al.* 2019, Torbat *et al.* 2018, Tseng *et al.* 2001) in order to determine and establish these relationships.. In addition to these methods, there are also many machine learning methods for identifying FLRs. In (Bas *et al.* 2018), a high-order neural network based on pi-sigma artificial neural network is proposed for fuzzy time series. A single multiplicative neuron model is proposed in (Aladag 2013). In (Bas *et al.* 2015), a FTS neural network model is presented for both linear and non-linear time series. In (Cagdas *et al.* 2009, Aladag *et al.* 2010a, Egrioglu *et al.* 2009, Egrioglu *et al.* 2013, Huarng and Yu 2006), feed forward neural networks are used. These models used fuzzy sets index number as input and tried to produce an index number as output. However, (Yu and Huarng 2010) and (Aladag 2013) have used neural network model with different input/output. They used membership degrees to determine fuzzy relations. In (Hájek and Olej 2017, Kocak *et al.* 2021), intuitionistic fuzzy time series are modeled with neural networks and membership degrees and non-membership degrees are used as input. Using membership degrees as input-output provides better accuracy results but requires much more computational time because of large number of nodes (Bose and Mali 2019). There are also other machine learning methods for determining FLRs such as (Cagcag *et al.* 2017, Chang *et al.* 2011, Chen and Kao 2013, Jang 1993, Nie 1997, Panigrahi and Behera 2020, Stefanakos 2016).

Recurrent Neural Network (RNN) is a type of deep learning method that uses sequential data or time series data (Lin *et al.* 1998). Long short-term memory networks(LSTM) and gate recurrent unit networks(GRU) are two popular variants of RNN with long-term memory. LSTM is an improved

version of RNN by adding two extra gates to capture long-term information; thus, it performs better in long-sequence data. Bidirectional LSTM (BiLSTM) is a popular variant of LSTM that uses forward and backward LSTM layers to learn long-term bidirectional dependencies of time series. BiLSTM often performs better than LSTM (Siami-Namini, Tavakoli, and Namin 2019).

LSTM is widely used in time series forecasting (Lindemann *et al.* 2021, Arslan 2022). However, a few studies in the literature applied LSTM in FTS. In (Tran *et al.* 2018), multivariate fuzzy time series are used as input for their LSTM model for forecasting. In (Kocak *et al.* 2021), authors proposed an intuitionistic fuzzy time series (Castillo *et al.* 2007) forecasting model using a simple LSTM with a single hidden layer of LSTM units and an output layer used to make a prediction. They used merged membership and non-membership values as input to produce one-dimensional output.

Gated Recurrent Unit (GRU) is another RNN model that is very similar to LSTM with a few internal changes (Cho *et al.* 2014). It has considered having a simpler architecture than LSTMs since it uses only two gates, whereas LSTM has three gates. Similar to LSTMs, GRUs have also been used in forecasting time series in different types of domains (Becerra-Rico *et al.* 2020, Dutta *et al.* 2020, Shen *et al.* 2018a, Tan *et al.* 2020, Wang *et al.* 2018) and outperforms LSTM models (Jozefowicz, Zaremba, and Sutskever 2015, Yang *et al.* 2020). However, these studies use classical time series for forecasting.

Recently, hybrid models which use a neural network with FTS are a significant development in forecasting (Singh 2017). Using deep learning methods provides the ability to deal with large data sets and also ensures fast learning capability. On the other hand, enabling fuzzy sets in the forecasting domain contributes to handling uncertainty and imprecision of time series data.

Thus, hybridizing deep learning models with FTS is expected to produce much better results than classical forecasting methods, especially for complex systems.

In this study, we used GRU and BiLSTM with FTS (called FTS-GRU and FTS-BiLSTM, respectively) to identify first-order and high-order fuzzy logical relationships and compared the proposed hybrid model with neural network models, including LSTM. Moreover, the hybrid model is compared with other state-of-art models in the literature. The input of the proposed model is fuzzy membership values to all fuzzy sets. The model is trained, the optimal weights for fuzzy relations are obtained, and the model output is computed using the trained model. The accuracy of the model is calculated using outputs and actual values. Hence the main contributions of this work are enlisted as follows;

- Two different RNN-based deep learning methods, GRU (FTS-GRU) and BiLSTM (FTS-BiLSTM) are separately used for defining FLRs that support first-order FTS and high-order FTS.
- The fuzzy time series model obtained using GRU for identifying fuzzy relations using membership values as input and output produces superior forecasting performance than other RNN-based approaches.
- An empirical study has been conducted for four real-world data sets; TAIEX, Nikkei 225 stock exchange, BIST100 index, and Covid-19 cases in Turkey.
- The proposed models are also compared with state-of-art methods, and the FTS-GRU hybrid model shows better forecasting performance than these methods.

2. Methods

2.1. LSTM

LSTM neural networks are designed as a new recurrent neural network (RNN) form. Essentially, LSTM networks have their memory structure. Typical RNNs endeavor to solve the poor performance of feed-forward neural networks on sequential inputs. They are widely used in speech recognition, opinion and sentiment analysis, text processing, and time series prediction. In the LSTM model, an extended data sequence is memorized or held by adapting a gating structure. The structure of an LSTM cell is depicted in Fig. 1.

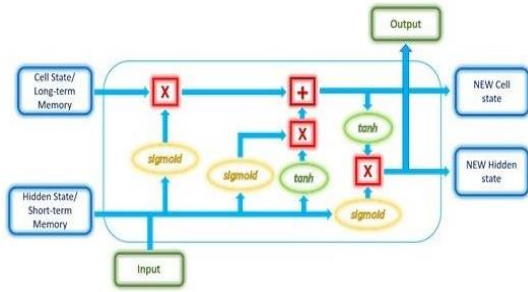


Fig. 1. LSTM cell structure (Arslan 2022)

The forget gate is utilized to specify which data will be preserved or not. In order to achieve this preservation, the following formula are used;

$$f_t = \sigma(W_f[h_{t-1}, x_t] + b_f) \quad (1)$$

where x_t is input at time t , h_{t-1} is the output of previous cell, and σ is sigmoid function. The information is kept in the cell state if forget gate produces one as output. In the next stage, the sigmoid function constructs a vector. This vector contains possible new values. Input gates are used to specify the updated values, and new possible values are stored in the vector C^{\sim}_t . This new vector is constructed with the following formulas;

$$i_t = \sigma(W_i[h_{t-1}, x_t] + b_i) \quad (2)$$

$$C^{\sim}_t = \tanh(W_c[h_{t-1}, x_t] + b_c) \quad (3)$$

Now cell's old state C_{t-1} is updated to new cell state C_t .

$$C_t = f_t * C_{t-1} + i_t * C^{\sim}_t \quad (4)$$

Eventually, we select the network's output regarding on the cell state. This selection process is carried out by using the following formulas;

$$o_t = \sigma(W_o[h_{t-1}, x_t] + b_o) \quad (5)$$

$$h_t = o_t * \tanh(C_t) \quad (6)$$

Stacked LSTMs (SLSTMs) are a special type of classical LSTMs (Graves *et al.* 2013). In SLSTMs, one and/or more LSTM layers are utilized and merged. The first LSTM layer employs the time series data as input and deliver the output. This output now becomes the input of next LSTM layer. All LSTM layers have an identical inner architecture with various units. Fig. 2 represents an example SLSTM network.

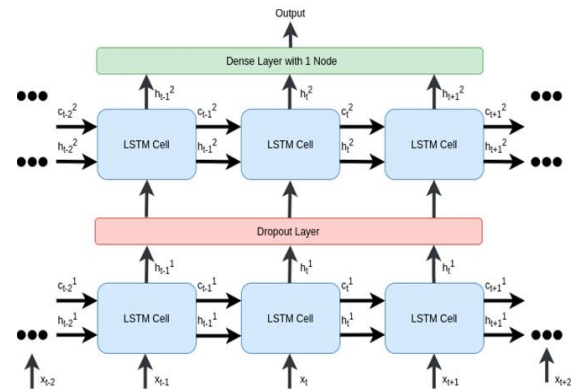


Fig. 2. Stacked LSTM network (Arslan 2022)

Classic LSTMs use only previous information to resolve the following states. Bidirectional LSTMs (BiLSTMs) are devised to deal with data in both directions (Schuster and Paliwal 1997). Two distinct hidden layers assemble BiLSTMs. Therefore, in order to push bidirectional information passing achievable at every time step, the overall model uses these two separated LSTMs. A BiLSTMs cell has two inputs; one from the previous step and the other from the next step. These two inputs are

fused in the cell; thus, it makes BiLSTMs network capable of storing information from both the past and future. The general architecture of BiLSTM is illustrated in Fig. 3 (Cui and Wang 2017).

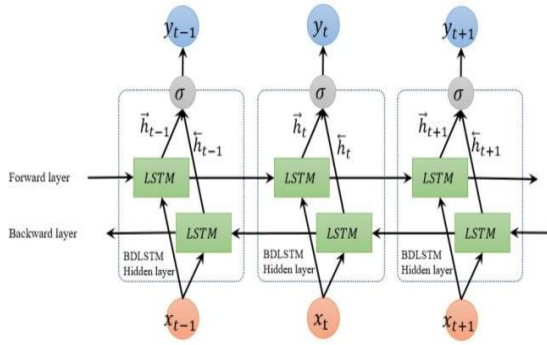


Fig. 3. Bidirectional LSTM network (Arslan 2022)

2.2. GRU

GRU is simplified version of LSTM and widely used in sequence modeling, natural language processing, time series analysis etc. Unlike LSTM, GRU has only two gates; update and reset. Update gate is used to determine the amount of previous data which will be passed to the next state. By using update gate, GRU model can copy all the past data if necessary. Reset gate is, on the contrary to update gate, for forgetting or neglecting the past data. This means, with the help of reset gate, GRU model decides whether previous cell state is important or not.

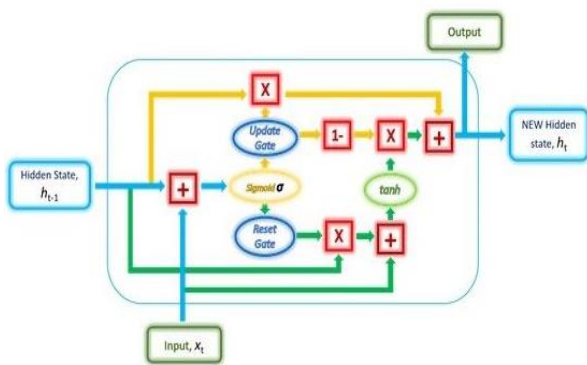


Fig. 4. GRU cell structure (Arslan 2022)

GRU models do not contain internal memory and also do not have output gate which is used in LSTM models (Fig. 4). The recent studies shows that the

GRU outperforms the LSTM on forecasting tasks (Dutta *et al.* 2020; Jozefowicz *et al.* 2015; Shen *et al.* 2018b).

2.3. Fuzzy Time Series

Fuzzy Time Series(FTS) are first introduced in (Song and Chissom 1993) and uses basic fuzzy set principles developed by Zadeh (Zadeh 1965). For last decades, FTS have been applied to various number of forecasting problems in the literature (Bose and Mali 2019, Singh 2017). A fuzzy set can be described as class with varying degrees of membership in the set.

Let U be the universe of discourse, where

$$U = \{u_1, u_2, \dots, u_n\} \tag{7}$$

Thus, a fuzzy set A of the universe of discourse U is defined as follows:

$$A = f_A(u_1)/u_1 + f_A(u_2)/u_2 + \dots + f_A(u_n)/u_n \tag{8}$$

where, f_A is the membership function of the fuzzy set A , $f_A : U \rightarrow [0, 1]$ and $f_A(u_i)$ represents the degree to which u_i belongs to the fuzzy set A , and $1 \leq i \leq n$. In this equation "+" symbol represents union operation. If the universe of discourse U is infinite and also continuous then the fuzzy set A can be defined as:

$$A = \{ \int f_A(u_i)/u_i \} \tag{9}$$

where $\forall u_i \in U$ and " \int " symbol represents union of fuzzy singletons $f_A(u_i)/u_i$.

The definitions of fuzzy time series are reviewed as follows:

Definition 2.1. Let $Y(t)(t = \dots, 0, 1, 2, \dots)$ be a subset of R (real number) and also the universe of discourse on which fuzzy sets $f_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots$) are defined. Let $F(t)$ be a collection of $f_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots$). Then, $F(t)$ is called a fuzzy time

series on $Y(t)(t = \dots, 0, 1, 2, \dots)$ (Song and Chissom 1993).

In this definition, $F(t)$ represents a linguistic variable and $f_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots$) can be regarded as possible linguistic values of $F(t)$ (Song and Chissom 1993).

Definition 2.2. Let U_{min} and U_{max} be minimum and maximum values of the time series data respectively. By using these values, we can define the universe of discourse U as (Song and Chissom 1993):

$$U = [U_{min}, U_{max}] \tag{10}$$

Thus, fuzzy logical relationships can be established using the following definition.

Definition 2.3. If there exist a fuzzy relationship $R(t - 1, t)$, such that:

$$F(t) = F(t - 1) \circ R(t - 1, t) \tag{11}$$

Then $F(t)$ is said to be caused by $F(t - 1)$. “o” symbol represents max-min composition operator. Assume that $F(t - 1) = A_i$ and $F(t) = A_j$. The relationship between $F(t)$ and $F(t - 1)$ is called as a fuzzy logical relationship (FLR) and can be represented by:

$$A_i \rightarrow A_j \tag{12}$$

In Eq.12, A_i refers to left-hand side (LHS) and A_j refers to right-hand side (RHS) of FLR. Now we can group FLRs if FLRs have the same fuzzy sets on LHS and this group is referred as fuzzy logical relationship group (FLRG). For example, if we have following FLRs;

$$\begin{aligned} A_i &\rightarrow A_k \\ A_i &\rightarrow A_l \\ A_i &\rightarrow A_m \end{aligned}$$

These FLRs can be grouped into a FLRG as:

$$A_i \rightarrow A_k, A_l, A_m \tag{13}$$

FTS models are represented by using these FLRs. If $F(t)$ is caused by only $F(t - 1)$ then it is called first-order model and can be represented as Eq.11. However, if $F(t)$ is caused by $F(t - 1), F(t - 2), \dots,$ and $F(t - n)$, then this model is called n-th order model and can be represented as:

$$F(t - n), \dots, F(t - 2), F(t - 1) \rightarrow F(t) \tag{14}$$

2.4. FTS forecasting model

FTS forecasting models uses five different steps in general (Panigrahi and Behera 2020, Bose and Mali 2019, Singh 2017, Chen 1996); *defining and partitioning the universe of discourse, defining fuzzy sets, fuzzification of data, identifying of FLRs and FLRGs, forecasting and defuzzification* and these steps shown in Fig. 5.

Step 1. Defining the universe of discourse. The universe of discourse U can be defined by using Eq.10. In order to partition U , the length of the intervals “l” should be defined. After that, U is partitioned into equal length intervals by using this l value. There are several studies in the literature for finding intervals on U and effective partitioning (Panigrahi and Behera 2020, Bose and Mali 2019, Singh 2017).

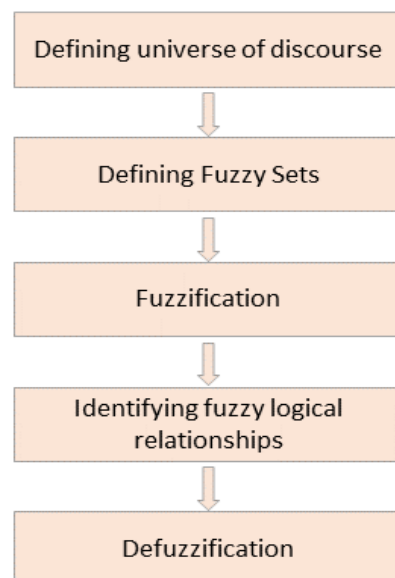


Fig. 5. FTS forecasting model steps

For an example, U can be defined as [4600,10300] for TAIEX 2000 dataset. After finding interval length l , U is divided into equal-lengths partitions. The number of partitions called “ n ” can be calculated by using following equation:

$$n = \frac{(U_{max} - U_{min})}{l} \quad (15)$$

Let l is equal to 100, then U has $n = 57$ partitions. Thus, each interval is formed using this l parameter;

$$u_1 = [4600, 4700]$$

$$u_2 = [4700, 4800]$$

...

$$u_{57} = [10200, 10300]$$

Step II. Defining fuzzy sets. After partitioning U and finding intervals, linguistic terms for each interval should be defined. These terms (A_1, A_2, \dots, A_n) are represented as fuzzy sets and can be defined by using Eq.8. Thus, each linguistic term is evaluated as follows:

$$\begin{aligned} A_1 &= 1/u_1 + 0.5/u_2 + 0/u_3 + \dots + 0/u_{n-2} + 0/u_{n-1} + 0/u_n \\ A_2 &= 0.5/u_1 + 1/u_2 + 0.5/u_3 + \dots + 0/u_{n-2} + 0/u_{n-1} + 0/u_n \\ A_3 &= 0/u_1 + 0.5/u_2 + 1/u_3 + \dots + 0/u_{n-2} + 0/u_{n-1} + 0/u_n \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ A_n &= 0/u_1 + 0/u_2 + 0/u_3 + \dots + 0/u_{n-2} + 0.5/u_{n-1} + 1/u_n \end{aligned} \quad (16)$$

The degree of membership of each observation in original time series values belonging to each linguistic term is now defined. Thus, each interval correspondence to all linguistic terms is calculated, for example, for interval u_1 the degree of

correspondence to linguistic term A_1 is equal to 1 whereas for A_2 it is equal to 0.5. Similarly, for u_2 , the degree of membership values to A_1, A_2 and A_3 are 0.5, 1 and 0.5 respectively.

Step III. Fuzzification. Now, each observation in original time series data is fuzzified by obtaining its membership degree to each linguistic term (A_1, A_2, \dots, A_n).

Step IV. Identification of FLRs. FLRs are identified on fuzzified time series by using Definition 2.3. Most studies in the literature uses first-order FLRs (Bose and Mali 2019, Huarng and Yu 2006, Panigrahi and Behera 2020, Singh 2017) but using high-order FLRs can increase the accuracy of forecasting (Cagdas H Aladag *et al.* 2009, Aladag *et al.* 2010b, Kocak *et al.* 2021, Lee *et al.* 2008, Singh 2017). The identifying of FLRs is very crucial for accuracy of forecasting model and in the literature there are various numbers of studies using different methodologies; statistical approaches, fuzzy relation tables and matrices, and recently machine learning based methodologies (Yu and Huarng 2010, Panigrahi and Behera 2020).

Step V. Defuzzification In the study (Chen 1996), defuzzification step is constructed using following rules:

- If the FLR is empty ($A_i \rightarrow \emptyset$), then defuzzified forecast calculated as centroid of the corresponding interval u_i .
- If FLR has only one interval in RHS ($A_i \rightarrow A_j$) then defuzzified forecast is calculated as centroid of the corresponding interval u_j .
- If RHS of FLR has more than one intervals ($A_i \rightarrow A_{j1}, A_{j2}, \dots, A_{jn}$), then defuzzified forecast is arithmetic mean of corresponding interval centroids:

$$Forecasted_{value} = \left[\frac{A_{j1} + A_{j2} + \dots + A_{jn}}{n} \right] \quad (17)$$

The study in (Song and Chissom 1993) defines defuzzification rules as follows: (1) if there is only one output membership value (which can be referred as single maximum value) then forecasted value is the centroid of the interval corresponding to the maximum. (2) if there is more than maximum membership then the arithmetic average is calculated for corresponding intervals.

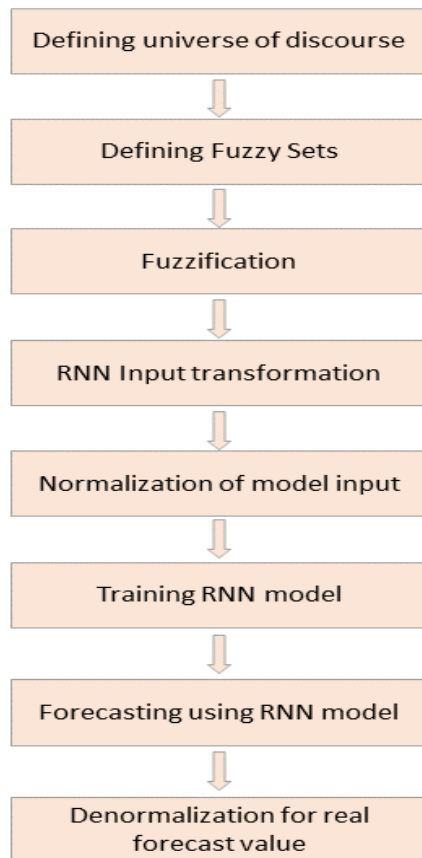


Fig. 6. FTS-GRU forecasting model steps

2.5. Proposed hybrid model.

In FTS domain, neural networks are used in different stages of forecasting. Some of these works have used neural networks in order to define and partition the universe of discourse (Bahrepour *et al.* 2011, Singh and Borah 2014). In (Singh and Borah 2013), a neural network is used in the defuzzification of the FTS values. Moreover, there have been a various number of studies that use a neural network to identify FLRs. Most of these works have used the index number of the interval

as input to produce the index number as output (Cagdas H Aladag *et al.* 2009, Aladag *et al.* 2010a, Egrioglu *et al.* 2009, Egrioglu *et al.* 2013, Huarng and Yu 2006). The studies by (Yu and Huarng 2010) and (Kocak *et al.* 2021) have used a neural network model with membership degrees as input/output to determine fuzzy relations.

In this study, we used GRU to identify FLRs (FTS-GRU). The GRU model is applied to the fourth step of FTS modeling (Step IV. Identifying FLRs), and the methodology chart is illustrated in Fig. 6. The proposed model uses membership values obtained in the fuzzification step and also original time series value in order to produce the actual forecast. Thus, our model does not need to defuzzification step. The algorithm for using GRU in FTS is explained in Algorithm 1.

Furthermore, we have used another RNN model (Bidirectional LSTM) as an alternative method for identifying FLRs (FTS-BiLSTM). The algorithm of this model is similar to Algorithm 1 except using two BiLSTM instead of GRU.

The proposed model can handle first-order fuzzy relations and high-order ones since the model input is formed by membership values and also actual values for corresponding original time series. For the first-order FLRs, there is only one real value as additional input to the GRU model. In contrast, for the n -order FLRs, n actual values are used as input to produce a single output, the actual forecast value, as shown in Table 1.

We can use Fuzzy C-means based partitioning (Li, Cheng, and Lin 2008) or partitioning method proposed by Huarng in (Huarng 2001a) at line 2 of Algorithm1. However, for simplicity, we have used equal length partitioning method. For FTS-BiLSTM, the model implementation at line 11 of the algorithm is replaced with BiLSTM implementation. Both LSTM and GRU models are implemented using *Tensorflow* (Martín Abadi, Ashish Agarwal, Paul Barham *et al.* n.d.).

Algorithm 1: FTS-GRU Methodology**Input:** $Y_t(y_1, y_2, \dots, y_j)$ Original time series n : number of partitions**Output:** acc : accuracy of forecasting

```

//Define the universe of discourse U
1:    $U = [\min(Y_t), \max(Y_t)]$ 
      //Partition U by using even length grid partitioning
2:    $\{u_1, u_2, \dots, u_n\} = [\min(Y_t), \max(Y_t)]/n$ 
      //Compute the midpoints of the intervals
3:    $\forall u \in U, m_i = [u_{i-lower} + u_{i-upper}]/2$ 
      //Fuzzify using membership function
4:    $A [j, n] = 0$ 
5:    $A = f_A(u_1)/u_1 + f_A(u_2)/u_2 + \dots + f_A(u_n)/u_n$ 
6:    $m = \text{order of } A$  // define the order of FTS
      // Add real time series value to fuzzified time series
7:   for  $i = [1, m]$ 
8:      $A [j, n + i] = (y_{j-m+i})$ 
      //normalize fuzzified time series
9:    $\tilde{A} = \text{normalize}(A)$ 
      //split train and test data
10:   $X_{\text{train}}, y_{\text{train}}, X_{\text{test}}, y_{\text{test}} = \text{split}(\tilde{A}, 0.8)$ 
      //train GRU model using test data and make prediction
11:   $GRU\_model = \text{train}(X_{\text{train}}, y_{\text{train}})$ 
12:   $\hat{y} = GRU\_model.\text{prediction}(X_{\text{test}})$ 
      //Compute accuracy using  $\hat{y}$  and  $y_{\text{test}}$ 
13:   $acc = \text{rmse}(\hat{y}, Y_{\text{test}})$ 
14:  return  $acc$ 

```

Table 1. Sample input for GRU using high-order FLRs(n=2)

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	$Y(t-2)$	$Y(t-1)$	$Y(t)$
0	0.54	1	0.46	0	2720	3126	3522

2.6. Model evaluation

The actual time series values and our model's prediction results are compared to evaluate the proposed work's performance. Two performance metrics, namely Root Mean Square Error (RMSE) and Mean Absolute Error (MAE), are used for this evaluation. These metrics are computed using the following equations;

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y'_i - Y_i)^2}{n}} \tag{18}$$

$$MAE = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n |(Y_i - Y'_i)| \tag{19}$$

3. Results and Discussion

To demonstrate proposed model performance, we have conducted accuracy tests on four different datasets (Table 2). The sample from these datasets are shown in Table 3-5.

Table 2. Dataset description

Dataset	Number of observations	
	Train	Test
TAIEX2000	194	48
TAIEX2001	191	48
TAIEX2002	196	49
TAIEX2003	197	49
TAIEX2004	198	49
NIKKEI225	1466	244
COVID-19 CASES	233	58
BIST100 INDEX	3200	800

Table 3. Sample data from TAIEX2000 Dataset.

Date (MM/DD)	Opening Price	Highest Price	Lowest Price	Closing Price
01/04	8,644.91	8,803.61	8,642.50	8,756.55
01/05	8,690.60	8,867.68	8,668.02	8,849.87
01/06	8,876.59	9,023.99	8,863.91	8,922.03
.....
10/27	5,991.83	6,003.38	5,805.17	5,805.17
10/30	5,644.26	5,666.96	5,615.90	5,659.08
10/31	5,530.80	5,626.03	5,502.67	5,544.18

Table 4. Sample data from NIKKEI225 Dataset.

Date YY/MM/DD	Opening Price	Highest Price	Lowest Price	Closing Price
2011/01/04	10352.1	10409.1	10321.2	10398.0
2011/01/05	10387.9	10413.4	10358.0	10380.7
2011/01/06	10477.5	10530.1	10477.5	10529.7
.....
2017/12/20	22834.9	22923.5	22806.7	22891.7
2017/12/21	22852.0	22894.9	22728.0	22866.0
2017/12/22	22850.7	22908.8	22801.1	22902.7

Table 5. Sample data from BIST100 Dataset.

Date YY/MM/DD	Opening Price	Highest Price	Lowest Price	Closing Price
2013/09/19	749.22	751.65	744.99	746.60
2013/09/18	782.14	805.70	782.14	794.66
2013/09/20	794.68	795.06	775.82	778.63

Table 6. Descriptive statistics for BIST100 Dataset.

Mean	Std. Deviation	Min	Max
824.55	186.55	595.67	1133.56

Table 7. Related fuzzy forecasting methods.

Study	Establishing FLR for forecasting
Chen (Chen 1996)	Rule based
Huarng (Huarng and Yu 2006)	Neural network
Aladag (Cagdas H. Aladag et al. 2009)	Neural network
Yu (Yu and Huarng 2010)	Neural network
Aladag (Aladag 2013)	multiplicative neuron model
Bas (Bas et al. 2018)	pi-sigma neural network
Panigrahi (Panigrahi and Behera 2020)	SVM, LSTM and neural network

First of all, in order to show performance comparison of proposed models, Covid-19 active cases of Turkey are used. Dataset contains 291 days of active cases. The RMSE and MAE results are demonstrated in Figure 7. One can observe from Figure 7 that FTS-GRU has better accuracy results than both LSTM based approaches (FTS-BiLSTM and FTS-LSTM). The models are evaluated using first order FLRs. Number of units in hidden layers of each model is set to 32 partition number is set to 40 for this performance test. Moreover, we have tested our approach using BIST100 Index dataset. This dataset contains 4000 values of Turkish Stock Market between 08/06/2005 and 20/09/2013. The descriptive analysis of this dataset is shown in Table 6.

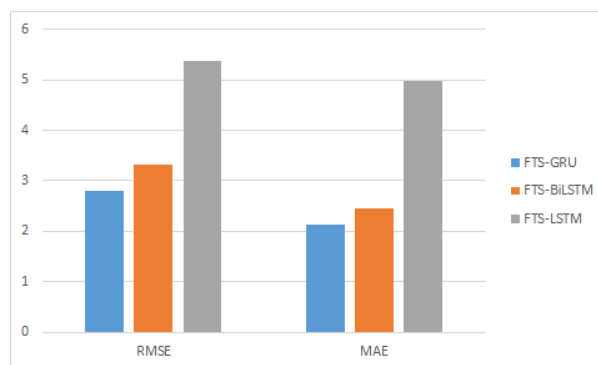


Fig. 7. RMSE and MAE graphic for Covid-19 dataset.

Table 8. RMSE results for TAIEX dataset.

Dataset	Chen (Chen 1996)	Huarng (Huarng and Yu 2006)	Aladag (Cagdas H. Aladag et al. 2009)	Yu (Yu and Huarng 2010)	Aladag (Aladag 2013)	Bas (Bas et al. 2018)	Panigrahi (Panigrahi and Behera 2020)	FTS-GRU	FTS-BiLSTM	FTS-LSTM
TAIEX2000	176.32	152.00	2857.58	149.59	2297.60	2297.85	264.00	188.65	201.54	255.69
TAIEX2001	147.84	130.00	564.14	98.91	546.40	481.25	173.54	103.57	114.52	278.74
TAIEX2002	101.18	84.00	611.03	78.71	530.59	533.68	86.93	155.89	135.60	185.41
TAIEX2003	74.46	56.00	644.44	58.78	511.03	142.06	78.36	69.45	98.41	112.51
TAIEX2004	84.28	NA	303.66	55.91	336.47	364.4	73.77	52.77	87.13	158.47

Table 9. Test results for Nikkei225 dataset.

Metric	Aladag (Aladag 2013)	Kocak (Kocak et al. 2021)	FTS-GRU (first order)	FTS-GRU (second order)
RSME	58.03	34.47	87.74	51.57
MAE	44.27	27.88	63.57	44.32

Moreover, to show effectiveness of the proposed model we used another dataset, Taiwan Stock Exchange Capitalization Weighted Stock Index (TAIEX) which is widely used in FTS studies (Bose and Mali 2019).

The RMSE results are compared with state-of-art studies in the literature (summarized in Table 7) by taking their RMSE values obtained from (Bose and Mali 2019; Huarng and Yu 2006; Panigrahi and Behera 2020; Singh 2017) and summarized in Table 8. Again, the proposed models are evaluated using first order FLRs. Number of units in hidden layers of each model for each TAIEX dataset are set to (32,32,64,50,64) respectively. Partition number is set to 40 for each TAIEX dataset.

The test results in Table 8 show that the proposed FTS-GRU model outperforms LSTM based approaches again. Moreover, we can observe from the table that FTS-GRU outperforms most of the studies except Yu (Yu and Huarng 2010) but our study shows very close performance. Furthermore, for TAIEX2004 dataset, FTS-GRU has better RMSE values than each of these models.

A recent study of Kocak *et al.* 2021, which uses LSTM for intuitionistic fuzzy time series forecasting applied Nikkei 225 stock exchange dataset for performance evaluation. Thus, we conducted same RMSE performance test by using this dataset and compared our results with the results obtained from (Kocak *et al.* 2021 and Aladag 2013). Moreover, since they have used intuitionistic fuzzy sets, they tried to forecast FTS by using high order FLRs.

Hence, we have evaluated performance comparison by defining first order and also second order FLRs and result are shown in Table 9. For this evaluation, number of hidden layer is set to 8 (eight) and

partition number is set to 10 (ten). The test results show that our work outperforms Aladag 2013 but not so good as Kocak *et al.* 2021.

Table 10. Test results for BIST100 dataset.

Metric	Gocken (Gocken et al. 2016)	FTS-GRU (first order)	FTS-GRU (second order)
RSME	2.413	2.207	1.781
MAE	2.813	1.715	1.511

However, the overall RMSE accuracy values are not presented in Kocak *et al.* 2021, rather, they present only a subset of their test set containing 10(ten) elements and its accuracy value. Thus, for a meaningful comparison, the overall performance values for whole dataset should be computed and compared.

The test results for a recent dataset (BIST100 Index) is shown in Table 10. The proposed work is compared with Gocken *et al.* 2016, which integrates metaheuristics and artificial neural networks. The test results also confirm the previous results and our approach has better RSME and MAE values for this dataset.

4. Conclusion

Deep learning approaches are extensively used in time series forecasting. However, a few studies use deep learning methods in fuzzy time series forecasting problems in the literature. In this study, we proposed a novel fuzzy time series forecasting model which uses recurrent neural networks. Our model is based on Gated Recurrent Unit (GRU), which has recently been widely used in time series forecasting. The proposed model(FTS-GRU) tries to combine the effectiveness of GRU in nonlinear time series forecasting with the fuzzy set theorem in order to handle uncertainty.

The proposed model evaluates both the time series non-linearity and the inherent uncertainty and ambiguity of the data. At the same time, this model has high accuracy compared to state-art techniques in time series prediction resulting that this model can play an essential role in real-world applications.

Four different data sets are used in the experiments. The model is compared with the Bidirectional LSTM and also a single LSTM-based FTS forecasting model and has better prediction results.

Our numerical experiments revealed that fuzzy time series and deep learning may efficiently be adapted to develop strong, stable, and reliable forecasting models. It is worth mentioning that due to the sensitivity of various hyper-parameters of the proposed models and their high complexity, it is possible that their prediction ability could be further improved by performing additional optimized configuration and mostly feature engineering. Nevertheless, the accuracy results show that our method outperforms most of state-art techniques. Thus the proposed hybrid method can be competitive among these techniques.

Another future work may be to study whether the network model proposed in this paper has the effect of further improving the prediction accuracy on the problem of fuzzy cluster number optimization and hyperparameter selection.

5. References

- Aladag, C. H., Basaran M.A., Egrioglu, E., Yolcu U., and Uslu, V.R., 2009. Forecasting in High Order Fuzzy Times Series by Using Neural Networks to Define Fuzzy Relations. *Expert Systems with Applications*, **36(3, Part 1)**,4228–4231.
- Aladag, C. H., 2013. Using Multiplicative Neuron Model to Establish Fuzzy Logic Relationships. *Expert Systems with Applications*, **40(3)**, 850–53.
- Aladag, Cagdas Hakan, Ufuk Yolcu, and Erol Egrioglu. 2010a. A High Order Fuzzy Time Series Forecasting Model Based on Adaptive Expectation and Artificial Neural Networks. *Mathematics and Computers in Simulation*, **81(4)**, 875–82.
- Aladag, C. H., Yolcu, U., and Egrioglu, E., 2010. A High Order Fuzzy Time Series Forecasting Model Based on Adaptive Expectation and Artificial Neural Networks. *Mathematics and Computers in Simulation*, **81(4)**,875–82.
- Aladag, C. H., Yolcu, U., Egrioglu, E., and Dalar A. Z., 2012. A New Time Invariant Fuzzy Time Series Forecasting Method Based on Particle Swarm Optimization. *Applied Soft Computing*, **12(10)**,3291–99.
- Arslan S., 2022. A hybrid forecasting model using LSTM and Prophet for energy consumption with decomposition of time series data. *PeerJ Computer Science* **8:e1001**
- Bahrepour, M., Akbarzadeh-T. M., Yaghoobi, M., and Naghibi-S., M., B., 2011. An Adaptive Ordered Fuzzy Time Series with Application to FOREX. *Expert Systems with Applications*,**38(1)**,475–85.
- Bas, E., Egrioglu, E., Aladag, C. H., and Yolcu, U., 2015. Fuzzy-Time-Series Network Used to Forecast Linear and Nonlinear Time Series. *Applied Intelligence*, **43(2)**,343–55.
- Bas, E., Grosan, C., Egrioglu, E., and Yolcu, U., 2018. High Order Fuzzy Time Series Method Based on Pi-Sigma Neural Network. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, **72**,350–56.
- Becerra-Rico, J., Aceves-Fernández, M. A., Esquivel-Escalante, K., and Pedraza-Ortega, J. C., 2020. Airborne Particle Pollution Predictive Model Using Gated Recurrent Unit (GRU) Deep Neural Networks. *Earth Science Informatics*, **13(3)**, 821–34.
- Bose, M., and Mali K., 2019. Designing Fuzzy Time Series Forecasting Models: A Survey. *International Journal of Approximate Reasoning*, **111**, 78–99.
- Bulut, E. 2014. Modeling Seasonality Using the Fuzzy Integrated Logical Forecasting (FILF) Approach. *Expert Systems with Applications*, **41(4, Part 2)**, 1806–12.
- Cagcag Yolcu, O., and Lam, H. K., 2017. A Combined Robust Fuzzy Time Series Method for Prediction of Time Series. *Neurocomputing* **247**, 87–101.

- Cai, Q., Zhang, D., Zheng, W., and Leung, S. C. H., 2015. A New Fuzzy Time Series Forecasting Model Combined with Ant Colony Optimization and Auto-Regression, *Knowledge-Based Systems*, **74**, 61–68.
- Castillo, O., Alanis, A., Garcia, M., and Arias, H., 2007. An Intuitionistic Fuzzy System for Time Series Analysis in Plant Monitoring and Diagnosis. *Applied Soft Computing*, **7(4)**, 1227–33.
- Chang, J. R., Liang-Ying W., and Cheng, C. H., 2011. A Hybrid ANFIS Model Based on AR and Volatility for TAIEX Forecasting. *Applied Soft Computing*, **11(1)**, 1388–95.
- Chen, M. Y., and Chen, B. T., 2014. Online Fuzzy Time Series Analysis Based on Entropy Discretization and a Fast Fourier Transform. *Applied Soft Computing*, **14**, 156–66.
- Chen, S. M., and Kao, P. K., 2013. TAIEX Forecasting Based on Fuzzy Time Series, Particle Swarm Optimization Techniques and Support Vector Machines. *Information Sciences*, **247**, 62–71.
- Chen, S. M., and Tanuwijaya, K., 2011. Fuzzy Forecasting Based on High-Order Fuzzy Logical Relationships and Automatic Clustering Techniques. *Expert Systems with Applications*, **38(12)**, 15425–37.
- Chen, S. M., 1996. Forecasting Enrollments Based on Fuzzy Time Series. *Fuzzy Sets and Systems*, **81(3)**, 311–19.
- Cho, K., Van Merriënboer, B., Gülçehre, Ç., Bahdanau, D., Bougares, F., Schwenk, H., and Bengio, Y., 2014. Learning Phrase Representations Using RNN Encoder-Decoder for Statistical Machine Translation. BT - Proceedings of the 2014 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing, EMNLP 2014, October 25-29, 2014, Doha, Qatar, A Meeting of SIGDAT,. 1724–1734.
- Cui, Z., and Wang, Y., 2017. Deep Stacked Bidirectional and Unidirectional LSTM Recurrent Neural Network for Network-Wide Traffic Speed Prediction.
- Dutta, A., Kumar, S., and Basu, M., 2020. A Gated Recurrent Unit Approach to Bitcoin Price Prediction. *Journal of Risk and Financial Management* **13(2)**.
- Efendi, R., Ismail, Z., and Deris, M. M., 2015. A New Linguistic Out-Sample Approach of Fuzzy Time Series for Daily Forecasting of Malaysian Electricity Load Demand. *Applied Soft Computing*, **28**, 422–30.
- Egrioglu, E., Aladag, C. H., and Yolcu, U., 2013. Fuzzy Time Series Forecasting with a Novel Hybrid Approach Combining Fuzzy C-Means and Neural Networks. *Expert Systems with Applications*, **40(3)**, 854–57.
- Egrioglu, E., Aladag, C. H., Yolcu, U., Uslu, V. R., and Basaran, M. A., 2009. A New Approach Based on Artificial Neural Networks for High Order Multivariate Fuzzy Time Series. *Expert Systems with Applications*, **36(7)**, 10589–94.
- George E. P. Box, Jenkins, G. M., Reinsel, G. C., Ljung, G. M., 2015. *Time Series Analysis: Forecasting and Control*. John Wiley & Sons.
- De Gooijer, J. G., and Hyndman, R. J., 2006. 25 Years of Time Series Forecasting. *International Journal of Forecasting*, **22(3)**, 443–73.
- Gocken, M., Ozcalici M., Boru A., and Dosdogru A.T., 2016. Integrating metaheuristics and Artificial Neural Networks for improved stock price prediction. *Expert Syst. Appl.*, **44**, pp. 320–331.
- Graves, A., Mohamed, A., and Hinton, G. E., 2013. Speech Recognition with Deep Recurrent Neural Networks. *IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing*, 6645-6649.
- Hájek, P., and Olej, V., 2017. Intuitionistic Neuro-Fuzzy Network with Evolutionary Adaptation. *Evolving Systems*, **8(1)**, 35–47.

- Huang, K., 2001. Effective Lengths of Intervals to Improve Forecasting in Fuzzy Time Series. *Fuzzy Sets and Systems*, **123(3)**, 387–394.
- Huang, K., 2001. Heuristic Models of Fuzzy Time Series for Forecasting. *Fuzzy Sets and Systems* **123(3)**, 369–386.
- Huang, K., and Yu, T. H. K., 2006. The Application of Neural Networks to Forecast Fuzzy Time Series. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, **363(2)**, 481–491.
- Jang, J. R. 1993. ANFIS: Adaptive-Network-Based Fuzzy Inference System. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, **23(3)**, 665–85.
- Jozefowicz, R., Zaremba, W., and Sutskever, I., 2015. An Empirical Exploration of Recurrent Network Architectures. *32nd International Conference on Machine Learning, ICML 2015* **3**, 2332–40.
- Kocak, C., 2017. ARMA(p,q) Type High Order Fuzzy Time Series Forecast Method Based on Fuzzy Logic Relations. *Applied Soft Computing* **58**, 92–103.
- Kocak, C., Egrioglu, E., and Bas, E., 2021. A New Deep Intuitionistic Fuzzy Time Series Forecasting Method Based on Long Short-Term Memory. *Journal of Supercomputing*, **77(6)**, 6178–96.
- Lee, L. W., Wang, L. H., and Chen, S. M., 2008. Temperature Prediction and TAIFEX Forecasting Based on High-Order Fuzzy Logical Relationships and Genetic Simulated Annealing Techniques. *Expert Systems with Applications*, **34(1)**, 328–36.
- Li, S. T., Cheng, Y. C., and Lin, S. Y., 2008. A FCM-Based Deterministic Forecasting Model for Fuzzy Time Series. *Computers & Mathematics with Applications*, **56(12)**, 3052–63.
- Lin, T., Horne, B. G., and Giles, C. L., 1998. How Embedded Memory in Recurrent Neural Network Architectures Helps Learning Long-Term Temporal Dependencies, **11(5)**, 861–68.
- Lindemann, B., Müller, T., Vietz, H., Jazdi, N., and Weyrich, M., 2021. A Survey on Long Short-Term Memory Networks for Time Series Prediction. *Procedia CIRP*, **99**, 650–55.
- Martín A., Agarwal, A., Barham, P., Brevdo, E., Chen, A. D. Z., Citro, C., Corrado, G. S., Goodfellow, I., Dean, J., Devin, M., Ghemawat, S., Jia, Y., Harp, A., Irving, G., Isard, M., Jozefowicz, R., and Yuan Yu, X. Z., n.d. TensorFlow: Large-Scale Machine Learning on Heterogeneous Systems. Retrieved (<https://www.tensorflow.org/>) (July 2022).
- Nie, J., 1997. Nonlinear Time-Series Forecasting: A Fuzzy-Neural Approach. *Neurocomputing*, **16(1)**, 63–76.
- Novák, V., 1995. Towards Formalized Integrated Theory of Fuzzy Logic BT - Fuzzy Logic and Its Applications to Engineering, Information Sciences, and Intelligent Systems. 353–63 in, edited by Z. Bien and K. C. Min. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Panigrahi, S., and Behera, H. S., 2020. A Study on Leading Machine Learning Techniques for High Order Fuzzy Time Series Forecasting. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, **87**.
- Sadaei, H. J., Enayatifar, R., Guimarães, F. G., Mahmud, M., and Alzamil, Z. A., 2016. Combining ARFIMA Models and Fuzzy Time Series for the Forecast of Long Memory Time Series, **175**, 782–796.
- Sadaei, H. J., Silva, P. D. L., Guimarães, F. G., and Lee, M. H., 2019. Short-Term Load Forecasting by Using a Combined Method of Convolutional Neural Networks and Fuzzy Time Series. *Energy*, **175**, 365–377.
- Schuster, M., and Paliwal, K. K., 1997. Bidirectional Recurrent Neural Networks. *IEEE Transactions on Signal Processing*, **45(11)**, 2673–2681.
- Shen, G., Tan, Q., Zhang, H., Zeng, P., and Xu, J., 2018. Deep Learning with Gated Recurrent

- Unit Networks for Financial Sequence Predictions. *Procedia Computer Science*, **131**, 895–903.
- Siami-Namini, S., Tavakoli, N., and Namin, A. S., 2019. The Performance of LSTM and BiLSTM in Forecasting Time Series. Pp. 3285–92 in *2019 IEEE International Conference on Big Data (Big Data)*.
- Singh, P., 2017. A Brief Review of Modeling Approaches Based on Fuzzy Time Series. *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, **8(2)**, 397–420.
- Singh, P., and Borah, B., 2013. High-Order Fuzzy-Neuro Expert System for Time Series Forecasting. *Knowledge-Based Systems*, **46**, 12–21.
- Singh, P., and Borah, B., 2014. An Effective Neural Network and Fuzzy Time Series-Based Hybridized Model to Handle Forecasting Problems of Two Factors. *Knowledge and Information Systems*, **38(3)**, 669–90.
- Song, Q., and Chissom, B. S., 1993. Fuzzy Time Series and Its Models. *Fuzzy Sets and Systems* **54(3)**, 269–77.
- Stefanakos, C., 2016. Fuzzy Time Series Forecasting of Nonstationary Wind and Wave Data. *Ocean Engineering*, **121**, 1–12.
- Sullivan, J., and Woodall, W. H., 1994. A Comparison of Fuzzy Forecasting and Markov Modeling. *Fuzzy Sets and Systems*, **64(3)**, 279–93.
- Tan, Q., Mang Y., Baoyao Y., Siqi L., Ma, A. J., Cheuk-Fung Yip, T., Wong, G. L. H., and Yuen, P. C., 2020. DATA-GRU: Dual-Attention Time-Aware Gated Recurrent Unit for Irregular Multivariate Time Series. *Proceedings of the AAAI Conference on Artificial Intelligence*, **34(01)**, 930–37.
- Torbat, S., Khashei, M., and Bijari, M., 2018. A Hybrid Probabilistic Fuzzy ARIMA Model for Consumption Forecasting in Commodity Markets. *Economic Analysis and Policy* **58**, 22–31.
- Tran, N., Nguyen, N., Nguyen, B. M., and Nguyen, G., 2018. A Multivariate Fuzzy Time Series Resource Forecast Model for Clouds Using LSTM and Data Correlation Analysis. *Procedia Computer Science*, **126**, 636–45.
- Tsaur, R. C., Yang, J. C. O., and Wang, H. F., 2005. Fuzzy Relation Analysis in Fuzzy Time Series Model. *Computers & Mathematics with Applications*, **49(4)**, 539–48.
- Tseng, F. M., Tzeng, G. H., Yu, H. C., and Yuan, B. J. C., 2001. Fuzzy ARIMA Model for Forecasting the Foreign Exchange Market. *Fuzzy Sets and Systems*, **118(1)**, 9–19.
- Wang, Y., Wenlong L., and Chang, Y., 2018. Gated Recurrent Unit Network-Based Short-Term Photovoltaic Forecasting. *Energies* **11(8)**.
- Wong, H. L., Tu, Y. H., and Wang, C. C., 2010. Application of Fuzzy Time Series Models for Forecasting the Amount of Taiwan Export. *Expert Systems with Applications*, **37(2)**, 1465–1470.
- Yang, S., Yu, X., Zhou, Y., and Yu, X., 2020. LSTM and GRU Neural Network Performance Comparison Study: Taking Yelp Review Dataset as an Example. Pp. 98–101 in *Proceedings - 2020 International Workshop on Electronic Communication and Artificial Intelligence, IWECAI 2020*.
- Yu, T. H. K., and Huarng, K. H., 2010. A Neural Network-Based Fuzzy Time Series Model to Improve Forecasting. *Expert Systems with Applications*, **37(4)**, 3366–72.
- Zadeh, L. A., 1965. Fuzzy Sets. *Information and Control*, **8(3)**, 338–53.

Araştırma Makalesi / Research Article

Göktürk-1 Stereo Uydu Görüntüleri ile 1/5000 Ölçekli Fotogrametrik Harita Yapılabilirliğinin AraştırılmasıÇağrı KILINÇ^{1*}, Murat UYSAL²¹ Harita Genel Müdürlüğü, Ankara² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.Sorumlu yazar e-posta*: cagri.kilinc@harita.gov.tr
muysal@aku.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8980-0239>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5202-4387>

Geliş Tarihi: 08.03.2023

Kabul Tarihi: 14.06.2023

Öz

Günümüzde uydu görüntüleri kullanılarak harita üretimi veya mevcut haritaların güncellenmesi gibi çalışmalar yapılmaktadır. Çünkü uydu görüntülerinin yeryüzü alanlarına ait konumsal verileri kullanıcılara diğer fotogrametrik yöntemlere göre daha az zahmetle ve her mevsimde sağlaması gibi avantajları vardır. Bu kapsamda da ülkemizin sahip olduğu yüksek çözünürlüklü uydusu olan Göktürk-1 uydusunun da harita üretimi alanında kullanılması ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada 50 cm çözünürlüklü stereo Göktürk-1 uydu görüntüsü kullanılarak fotogrametrik iş istasyonunda 1/5000 ölçekli harita yapılmış ve sonuçlar 15 cm çözünürlüklü stereo hava fotoğrafları ile karşılaştırılarak doğruluk analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde stereo Göktürk-1 uydu görüntüleri ile çalışma bölgesindeki detaylar %93 oranında değerlendirilmiştir. Böylelikle Göktürk-1 stereo uydu görüntülerinin 1/5000 ölçekli harita üretim ölçütlerini karşılayabileceği değerlendirilmektedir.

Anahtar kelimelerGöktürk-1; Uydu; Hava
Fotoğrafı;
Fotogrametrik Harita;**Investigation of the Usability of GOKTURK-1 Stereo Satellite Images in 1/5000 Scale Photogrammetric Map Production****Abstract**

Today, studies such as map production or updating of existing maps are carried out using satellite images. Because satellite images have the advantages of providing geospatial data of the earth's areas to users with less effort than other photogrammetric methods and in all seasons. In this context, a study has been carried out on the use of GOKTURK-1 satellite, which is the high resolution satellite of our country, in the field of map production. In this study, a 1/5000 scale map was made on the photogrammetric workstation using a 50 cm resolution GOKTURK-1 stereo satellite image and the results were compared with 15 cm resolution stereo aerial photographs and an accuracy analysis was made. When the results obtained are examined, the details in the study area were evaluated at a rate of %93 with stereo GOKTURK-1 satellite images. Thus, it is evaluated that GOKTURK-1 stereo satellite images can be feasible to use for compilation of 1/5000 scale topographic map.

KeywordsGöktürk-1; Satellite;
Aerial photographs;
Photogrammetric Map;

1. Giriş

Günümüzde uzaktan algılama birçok alanda araştırma yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle uydu görüntüleri tarım, orman, çevre, jeoloji, meteoroloji, oşinografi gibi alanlarda çeşitli araştırmalarda vazgeçilmez bir veri kaynağıdır. Aynı zamanda uydu görüntüleri bahsedilen bu alanlar da olduğu kadar haritacılık alanında kendine yer edinmiştir. Özellikle uydu görüntülerindeki çözünürlük değerleri iyileştikçe hem harita üretimi hem de mevcut haritaların güncellenmesi ve Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) kurulumu alanlarında kullanımının uygun olup olmayacağı konusunda birçok araştırmalar yapılmaktadır. Araştırmalar daha çok ortogörüntü, sayısal yükseklik modeli ve topoğrafik harita üretimi üzerine yapılmaktadır. Bu kapsamda da uydu görüntülerinin sayısal hava fotoğraflarını yerini alıp alamayacağı sürekli bir tartışma konusu olmuştur. Örneğin; Ordnance Survey tarafından Batı Avrupa gibi yüksek kaliteli harita verileri olan bölgelerde harita üretimi ve güncellenmesi, harita üretim maliyetlerin düşürülmesi, 3B kentsel modeller, arazi kullanım sınıflandırılması gibi işler için uydu görüntülerinin potansiyeli araştırılmıştır (Ridley *et al.* 1997). Bunun gibi çalışmaların yanında IKONOS uydu görüntüleri ile hava fotogrametrisinin yeterli gelişemediği veya gerekli altyapısının kurulamadığı bölgelerde de harita üretiminde kullanılması konusunda araştırmalar yapılmıştır (Kumar and Castro 2001). Ayrıca European Organization for Experimental Photogrammetric Research (OEEPE) kurumu tarafından da yüksek çözünürlüklü uydu görüntülerinin topoğrafik harita üretimi konusunda araştırma yapılmıştır (Holland *et al.* 2003). Bu organizasyona ülkemizden de katılım sağlanmıştır. Çalışmadan çıkan sonuç uydu görüntülerindeki çözünürlüğün iyileşmesiyle doğru orantılı olarak görüntüde detay teşhisi artmakta ve böylece kentsel haritaların yapılabilirliği artmaktadır. Avrupa ile Amerika da topoğrafik haritalar hem hava fotoğrafları hem de uydu görüntüleri yardımıyla güncellenmektedir (Forghani 2000). Axes vd (2004) tarafından SPOT-5 uydu görüntüleri kullanarak topoğrafik ve kadastral harita çalışmaları ile harita güncelleme çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Ancak

literatürde yapılan çoğu çalışma mono görüntüler kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada ise stereo uydu görüntüleri kullanılmıştır.

Uydu görüntülerinden harita bilgisi üretmek için öncelikle görüntünün gerekli çözünürlük ve doğruluk kriterlerini sağlaması gerekir. Bu iki kriter doğrultusunda üretilecek haritanın ölçeğine karar verilmesi gerekir. Örneğin 50 cm veya altı çözünürlüklü uydu görüntüleri ile 1/50 000 ve üstü harita yapmak uygun olmayacağı gibi 2 m veya üstü çözünürlüklü uydu görüntüleri ile de 1/5000 ölçekli harita yapmaya çalışmak doğru bir yaklaşım değildir.

Hava fotoğrafı veya uydu görüntülerinden harita üretilmesi ve güncellenmesinde yeryüzüne ait nesnelere tanınması kritik öneme sahiptir. Detayların ve nesnelere görüntüler üzerinden tanınmasını sağlayan etkenlerin en önemlisi ise konumsal çözünürlüktür (Forghani 2001).

Uyduların konumsal çözünürlüğü yükseldikçe uydu görüntüleri ile büyük ölçekli haritaların yapılabileceği değerlendirilmektedir (Li 1998). Bu çalışmada ise Türkiye'nin sahip olduğu yüksek çözünürlüklü uydusu olan GÖKTÜRK-1 uydusunun stereo görüntüleri ile 1/5000 ölçekli harita üretim potansiyeli araştırılmıştır. Yapılan bu çalışma stereo fotogrametrik kıymetlendirme çalışmaları alanında Göktürk-1 uydu görüntüsünün kullanıldığı ilk çalışmadır. Bu çalışma ile siyasi ve askeri kısıtlamalar veya meteorolojik olaylar nedeniyle uçuş yapılamayan bölgelerde 1/5000 ölçekli stereo fotogrametrik harita üretmek için Göktürk-1 uydusu görüntüsünün hava fotoğraflarına alternatif olarak kullanılabileceğini göstermek amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada veri seti olarak Ankara bölgesine ait 24 Ekim 2019 tarihinde 50 cm çözünürlüklü, 31.69 derecelik açı ile stereo çekilmiş geometrik düzeltmesi yapılmış pankromatik Göktürk-1 uydu görüntüsü ile Ağustos 2020 tarihinde Harita Genel Müdürlüğü (HGM) tarafından sayısal hava kamerası ile çekilmiş fotoğraf ölçeği 1/37500 olan 15 cm çözünürlüklü stereo hava fotoğrafları kullanılmıştır. Göktürk-1 uydusu uzaya Avrupa Uzay Ajansına ait VEGA roketi ile Fransız Guyanası'ndan 05 Aralık

2016 tarihinde TSİ 16.51.44 de fırlatılmış ve yörüngeye başarıyla yerleştirilmiştir. Uydu ile iletişim doğrudan görme prensibine dayalı olarak sağlanmaktadır. Bu doğrultuda uydu ile haberleşme konisi adı verilen ve Ankara da konuşlu yer istasyonu merkez olmak üzere yaklaşık 4600 km çaplı bir koni tabanı içerisinde iken iletişim sağlanabilmektedir. Gün içinde uydu ile kurulan iletişim sayısı 4 - 5'tir.

Göktürk-1 Uydusu yörünge istikametine ek olarak doğu-batı veya tersi istikamette de çekim yapabilmektedir. Uydu iletişim konisi içerisinde bir geçişte maksimum 102 adet spot görüntü (15x15 km) ile 780 km uzunluğunda şerit görüntü çekip indirebilme kabiliyetine sahiptir. Ayrıca maksimum 410 km uzunluğunda stereo görüntü ile 410 km x 34 km büyüklüğünde geniş alan görüntü çekebilmektedir (İnt. Kyn. 1).

Uydu dünya etrafında bir turunu 98 dakika da tamamlamaktadır ve 24 saatte toplam 14-15 tur atmaktadır (İnt. Kyn. 2). Göktürk-1 uydusuna ait teknik özellikler Çizelge 1 de gösterilmiştir.

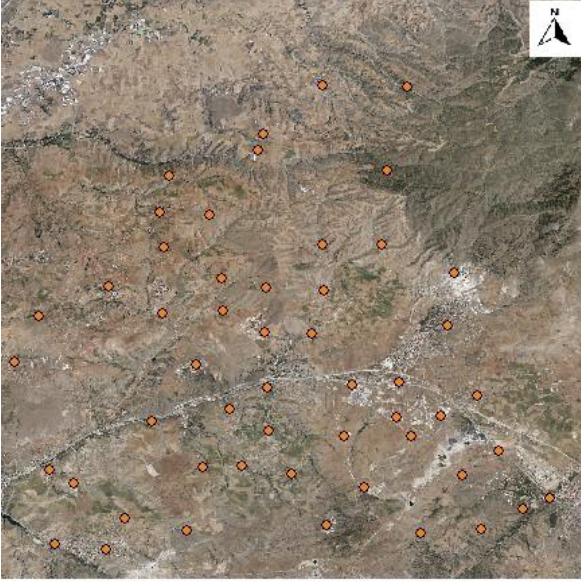
Çizelge 1 . Göktürk-1 Uydusu teknik özellikleri.

Göktürk-1 Uydusu	
Yörünge Tipi	Güneş Eşzamanlı
Yörünge İrtifası	681 km
Eğim Açısı	98,11°
Yörünge Hızı	7,51 km/sn.
Periyot	98 dk 11 sn.
Spot Boyutu	15 X 15 km
Şerit Genişliği	15 km
Şerit Uzunluğu	780 km
Uydu Kütlesi	1061 kg (yakıt dahil)
Çözünürlük (Mekansal)	0,5 m PAN – 2 m MS
Radyometrik Çözünürlük	11-Bit
Konumsal Doğruluk	Ortalama
	Yatay olarak
	10 m (GCP'siz), 2 m (GCP'li)
Düşey olarak	20 m (GCP'siz), 3 m (GCP'li)
Spektral Bantlar	PAN, RGB, NIR
Günlük Yörünge Sayısı	14-15 (14,7)

Stereo Göktürk-1 uydu görüntülerinin yöneltmesi amacıyla Rasyonel Polinom Katsayıları (RPC) parametreleri ile dengeleme işlemleri için ise GNSS ölçümleri yapılmış çalışma alanını kapsayan 5 adet yer kontrol noktaları (YKN) kullanılmış (Şekil 1) ve stereo model elde edilmiştir (Die et al. 2003). Gereğinden fazla YKN kullanmak geometrik doğruluğu arttırıcı bir etkisi olmaz ancak coğrafi konumlandırma işleminin güvenilirliği hakkında bilgi verir (Fraser 2004). Stereo modelin düşey doğruluğunun doğruluk analizi için Harita Genel Müdürlüğü tarafından Türkiye jeoit modeli (TG-20) oluşturma çalışmaları Simav vd (2021) kapsamında üretilen yer kontrol noktaları kullanılmıştır (Şekil 2). Elde edilen stereo model fotogrametrik iş istasyonunda DATEM Summit Evolution ile MicroStation yazılımı üzerinde 3B olarak kıymetlenmiştir. Aynı şekilde HGM tarafından çekimi yapılan stereo sayısal hava fotoğrafları da fotogrametrik iş istasyonunda deneyimli operatörler tarafından kıymetlenmesi yapılarak referans olarak kabul edilerek hem uydu görüntüleri hem de hava fotoğraflarından elde edilen vektör veriler nicelik bakımından karşılaştırılmıştır (Çizelge 4). Bunun için nokta detaylar adet, alan detaylar kilometre kare (km²), çizgi detaylar ise kilometre (km) cinsinden hesaplanmıştır. Bu işlemler ArcGIS programında yapılmıştır.



Şekil 1. Dengeleme işlemi için yer kontrol noktası (YKN) dağılımı.



Şekil 2. Düşey kontrol için yer kontrol noktası (YKN) dağılımı.

2.1 Çalışma Alanı

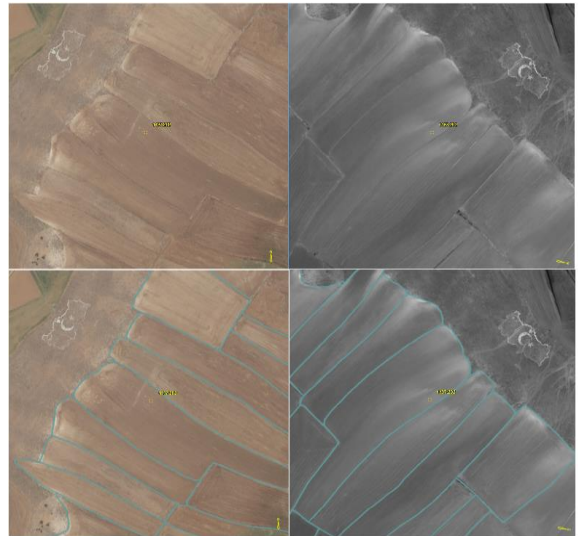
Seçilen çalışma bölgesi Ankara'nın kuzeydoğu bölgesi olup pafta içerisinde ilçe merkezi ile gayrimeskun ekili dikili alanlar bulunmaktadır. Topografya denizden ortalama 1135 m yükseklikte, orta engebeli ve hafif dağlık bir bölgedir. (Şekil 3). Alanın seçiminde detay çeşitliliği bakımından yeterli olan bölge seçilmeye dikkat edilmiştir.



Şekil 3. Çalışma bölgesi.

2.1 Stereo Çizimlerin Yapılması

Çalışma bölgesine ait stereo Göktürk-1 uydu görüntüleri ile sayısal hava kamerası ile çekilmiş hava fotoğrafları kullanılarak oluşturulan stereo modellerde paralaks olup olmadığı kontrol edilerek fotogrametrik iş istasyonunda 1/5000 ölçekli pafta bazında 3B kıymetlendirilmesi yapılmıştır (Şekil 4 ve Şekil 5). 1/5000 ölçekli stereo kıymetlendirme işleminde parsel sınırları ile bina detayların çatı kenar sınırları önemlidir. Ayrıca harita üreten bazı kurum ve kuruluşlar 1/5000 ölçekli fotogrametrik kıymetlendirmede kaldırım kenarları, reklam panoları, rögarlar gibi detaylarında çizilmesini talep edebilirler. Bunun için bu detaylara da dikkat edilmiştir. Kıymetlendirilmesi yapılan 15 cm çözünürlüklü hava fotoğrafları uydu görüntülerinden elde edilen detayların karşılaştırılması için referans olarak kullanılmıştır. Yapılan karşılaştırmada bina, parsel, duvar, çit, yarma, dolma sınırları rahatlıkla uydu görüntüsünden kıymetlendirilmektedir. Yol detaylarında 50 cm altı patika yolların teşhisinde operatör zorlanabilir. Ekili dikili alanlar rahatlıkla teşhis edilebilir fakat sınıflandırma için yardımcı kaynak gerekebilir. Menfezler teşhis edilebilir fakat rögar, reklam panoları, elektrik ve telefon direkleri, anten gibi detayların teşhisinde operatör için yardımcı kaynak gerekebilir.



Şekil 4. 15cm çözünürlüklü hava fotoğrafı (sol üst ve sol alt) ile 50 cm çözünürlüklü Göktürk-1 uydu görüntüsü (sağ üst ve sağ alt).



Şekil 5. 15cm çözünürlüklü hava fotoğrafı (sol üst ve sol alt) ile 50 cm çözünürlüklü Göktürk-1 uydu görüntüsü (sağ üst ve sağ alt).

3. Bulgular

50 cm çözünürlüklü Göktürk-1 Stereo uydu görüntüsünün 1/5000 ölçekli pafta bazında kıymetlendirilmesi yapılmadan önce uydu görüntülerinin RPC parametreleri ile iç yöneltmesi yapıldıktan sonra GNSS ile ölçülen yer kontrol noktaları ile dengelemesi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 2 de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Stereo Göktürk-1 uydu görüntüsü dengeleme sonuçları.

Nokta No	r_x (m)	r_y (m)	r_z (m)
N06 -539	-0.14	0.341	-0.026
N06 -525	0,016	-0,301	0,012
N06 -473	-0,089	0,320	-0,017
N06 -051	0,159	-0,010	0,022
N06 -036	0,055	-0,353	0,008

Düşey doğruluğunu belirlemek için HGM tarafından TG-20 projesi kapsamında üretilen yer kontrol noktaları kullanılarak Karesel Ortalama Hata (KOH) hesaplanmıştır. Burada noktanın bilinen yükseklik değeri ile noktanın model üzerinde bulunan konumundaki stereo modelin yüksekliği kullanılarak sadece düşey yöndeki KOH hesaplanmıştır. Yatay yönde doğruluk içinde 15 cm çözünürlüklü sayısal hava fotoğraflarından oluşturulan 3B model referans alınarak bina, duvar ve beton zemin köşeleri fotogrametrik iş istasyonunda 3B okunarak bütün bu noktaların karesel ortalama hataları hesaplanmıştır. Elde edilen yatay ve düşey doğruluklar Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. Göktürk -1 uydusu görüntüsünden oluşturulan stereo modelin yatay ve düşey doğrulukları.

Yöntem	m_x (m)	m_y (m)	m_z (m)	m_{xy} (m)	Nokta Sayısı (adet)
GNSS ile ölçülmüş (TG-20) noktalar ile 3B modelin düşey yönünde hesaplanan KOH	-	-	0.63	-	53
Detayların 3B Stereo Okumalar ile hesaplanan KOH	0.49	0.98	0.33	1.10	28

Son olarak stereo uydu görüntüsünden 1/5000 ölçek bazında 3B çizilen vektör veriler, hava fotoğraflarının 3B kıymetlendirilmesi ile elde edilen vektör veriler ile karşılaştırılarak uydu görüntüsü ile hava fotoğrafının birbirini karşılama oranı nicelik olarak incelenerek Çizelge 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. Göktürk-1 uydu görüntüsünden 3B kıymetlendirilen detayların hava fotoğrafı ile nicelik olarak karşılaştırılması.

Kategori	Detaylar	Hava Fotoğrafı	Uydu Görüntüsü	Uydu/Hava (%)
Alan (km ²)	Ekili Dikili Alanlar	2	2	1
	Bina	0.31	0.3	0.968
	Parsel	6	6	1
Çizgi (km)	Yol	140	138	0.986
	Dere, Kanal vb.	7	7	1
	İletim Hatları	38	29	0.763
	Sınırlar (Duvar, Çit vb.)	12	12	1
	Ağaç, Çalı	542	534	0.985
Nokta (adet)	Menfez	18	16	0.889
	Diğer detaylar (Pano, Anten, Trafo vb.)	11	8	0.727
Ortalama (Uydu/Hava) (%)				0.932

4. Tartışma ve Sonuç

Küreselleşen dünyamızda harita bilgileri üretmek ve güncellemek amacıyla yüksek çözünürlüklü uydu görüntülerini çözünürlük ve harita ölçeği dengesi gözetilerek kullanılmalıdır. Çünkü kullanıcıların uydu ile görüntü elde etmede politik ve askeri gibi sınırlamalara maruz kalmaması, hava şartlarına bağlı olmaması ve uyduların görüntü çekim alanlarının uçak veya İHA'lara göre daha büyük olması hava fotoğraflarına göre avantaj sağlamaktadır. Ancak sayılan avantajlarla birlikte çözünürlük söz konusu olduğunda hava fotoğrafları da günümüzde önemini korumaktadır.

Bu çalışmada da ülkemizin sahip olduğu 50 cm konumsal çözünürlüklü Göktürk-1 uydu görüntüleri ile 1/5000 ölçekli fotogrametrik harita yapılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için 6 km²'lik bir alan 1/5000 ölçek stereo olarak kıymetlendirilmiştir. Elde edilen bulgular incelendiğinde Göktürk-1 uydusunun 1/5000 ölçekli stereo fotogrametrik harita üretim ölçütünü yüzde 93 oranında karşıladığı görülmüştür. Ancak görüntü üzerinde operatör

tarafından kıymetlendirilmekte zorlanılan iletim hatları direkleri, rögar, menfez vb. nokta detaylar için yardımcı kaynak veya arazi bütünlemesi gerektirebilir.

Elde edilen bu bulgular değerlendirildiğinde literatürde uydu görüntüleri ile fotogrametrik harita üretimi ile ilgili çalışmaları destekler niteliktedir. Örneğin Ridley *et al.* (1997) çalışmasında 1m çözünürlüklü uydu görüntüsünün mono ve stereo olarak değerlendirmiş stereo çizimlerde uydu görüntüsünde detayların %65,9 u değerlendirilmiş, mono değerlendirmede ise %51 oranında değerlendirilerek 1 m çözünürlüklü uydu görüntüsünün 1/10000 ölçekli harita üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Detay değerlendirmede binalar ve yollar gibi detayların tanımlanmasının ve yorumlanmasının benzer olduğu fakat çit gibi detayların tanımlanmasının zor olduğu belirtilmiştir. Ancak Göktürk-1 uydu görüntüsünün çözünürlüğü 50 cm olduğu için çit gibi detaylar rahatlıkla tespit ve teşhis edilebilmiştir (Çizelge 4).

Kumar ve Castro (2001), IKONOS uydusu ile yaptığı çalışmada arazinin nispeten düz olduğu yeterli sayıda kontrol noktasının mevcut olması koşuluyla 1/10000 ölçekli harita yapımı için uydu görüntüsünün kullanılabileceği belirtildi. Ancak bizim çalışmamızda ise engebeli alanlarda da detay değerlendirme ve geometrik doğruluk açısından düz alanlara göre herhangi bir farklılık olmadığı görülmüştür (Çizelge 3).

European Organization for Experimental Photogrammetric Research (OEEPE) projesi çalışmaları sonucunda ise uydu görüntüsünden topografik harita üretirken detay tespit ve yorumlanmasında mono yerine stereo değerlendirme yapılmasının detay değerlendirme oranını önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Bizim çalışmamızda da stereo değerlendirme yapılmıştır.

Sonuç olarak Göktürk-1 Stereo uydu görüntüsünün 1/5000 ölçekli fotogrametrik harita üretimini hem doğruluk hem de detay teşhis edilebilirliği bakımından sağladığı değerlendirilmiştir.

Teşekkür

Bu makale ikinci yazarın danışmanlığında sorumlu yazarın doktora tezinden alınmıştır. Tez danışmanı olan ikinci yazara ve Harita Genel Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Axès, F., Baillarin, F., de Boissezon, H., 2004. SPOT 5 Application Valorisation Program Conclusions. XX. Congress of International Society for Photogrammetry and Remote Sensing (ISPRS), Commission VI, 12-23 July 2004, İstanbul-Türkiye.

Di, K., Ma R. and Li R., 2003. Rational functions and potential for rigorous sensor model recovery. Photogrammetric Engineering and Remote Sensing, 33-41.

Forghani, A. 2000. Decision Trees for Mapping of Roads from Aerial Photography Employing a GISGuided Technique. Proceedings of the 10th Australasian Remote Sensing and Photogrammetry Conference, Adelaide, Australia 21-25 August 2000, pp.1-12.

Forghani, A. 2001. Evaluation of New Satellite Imagery Applications for Maintenance of AUSLIG Spatial Databases. Technical Report, Research and Development Section. Mapping and Maritime Boundaries Program. August 2001, pp. 1-135.

Fraser, C. S. 2004. *Prospects For Mapping From High-Resolution Satellite Imagery*. *Asian Journal of Geoinformatics*, pp. 3-10.

Holland, D., Guilford, R. and Murray, K., 2003. Topographic Mapping from High Resolution Space Sensors. OEEPE Official Publication.

Kumar, M. and Castro, O., 2001. Practical Aspects of Ikonos Imagery for Mapping. 22nd Asian Conference on Remote Sensing.

Li, R. 1998. Potential of High-Resolution Satellite Imagery for National Mapping Products. Photogrammetric Engineering & Remote Sensing, December 1998, 12, pp. 1165-1169.

Ridley, H. M., Atkinson, P.M., Aplin, P., Muller, J-P. and Dowman, I., 1997. Evaluating the potential of the forthcoming commercial U.S. high-resolution satellite sensor imagery at the Ordnance Survey.

Photogrammetric Engineering and Remote Sensing, 63, 997-1005.

Simav, M., Akpınar, İ., Akdoğan, Y.A., Yıldız, H., 2021. *Türkiye’de Güncel Yersel Gravimetri Çalışmaları*. *Harita Dergisi* Ankara, Temmuz 2021, 166, 10-24

İnternet kaynakları

1-<https://www.telespazio.com.tr>, (07.12.2022)

2-<https://www.telespazio.com.tr>, (08.12.2022)

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigating the Material Deteriorations on the Facades of Stone Structures by Terrestrial Laser Scanning Method: Case Study of Mardin Mansion

Lale KARATAŞ^{1*}, Aydın ALPTEKİN², Murat YAKAR³¹Department of Architecture and Urban Planning, Mardin Vocational School, Mardin Artuklu University, Mardin, Turkey²Department of Geological Engineering, Faculty of Engineering, Mersin University, Mersin, Turkey³Department of Geomatics Engineering, Faculty of Engineering, Mersin University, Mersin, Turkey

e-mail : aydinalptekin@mersin.edu.tr

e-mail : myakar@mersin.edu.tr

Corresponding author e-mail*: lalekaratas@artuklu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5605-0758>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2664-6251>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8582-4612>

Geliş Tarihi: 01.11. 2022

Kabul Tarihi: 18.06. 2023

Abstract

Keywords

Terrestrial laser scanning;
Orhtophoto;
Deterioration;
Stone material;
Cultural Heritage

Mardin Mansion is located in the protected area of the Mardin urban site. The building is a valuable building that reflects the architectural features of the traditional houses of Mardin. The aim of the study is to investigate the stone material problems of the historical Mardin mansion, which reflects the traditional housing characteristics of the province of Mardin. For this purpose, the data obtained from observational and laser scanning were combined and interpreted. As a result of the study, the most common types of material deterioration in buildings; It has been seen that there are discolouration and plants. It is thought that the intense discolouration occurring on the facades is due to the effect of increasing air pollution in the region. As a result, it is recommended to take precautions against the damages caused by air pollution on the facades of the buildings in the region.

Taş yapıların cephelerindeki malzeme bozulmalarının yersel lazer tarama yöntemiyle araştırılması: Mardin Konağı Örneği

Öz

Anahtar Kelimeler

Yersel lazer tarama;
Ortofoto;
Bozulma;
Taş malzeme;
Kültürel miras

Mardin Köşkü, Mardin kentsel sit alanındaki koruma altına alınmış bölgede yer almaktadır. Yapı Mardin geleneksel evlerinin yöreye mimari özelliklerini yansıtan değerli bir yapıdır. Geleneksel konakta, çeşitli etkenlerden dolayı oluşan bozulmalar açıkça görülmektedir. Çalışmanın amacı, Mardin ili geleneksel konut özelliklerini yansıtan tarihi Mardin konağının taş malzeme sorunlarının araştırılmasıdır. Bu amaçla gözlemsel ve lazer taramadan elde edilen veriler birleştirilerek yorumlanmıştır. Çalışma sonucunda yapılarda en sık görülen malzeme bozulması türlerinin; yüzey kirliliği ve bitkilenme olduğu görülmüştür. Cephelerde meydana gelen yoğun yüzey kirliliğinin, yörede artan hava kirliliğinin etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuçta, bölgedeki yapıların cephelerinde hava kirliliğinin neden olduğu hasarlara karşı önlem alınması önerilmektedir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

The preservation of the physical integrity of the buildings is also important for the sustainability of the traditional architectural culture prevailing in that geographical context (Riegert and Turkington

2003). Stone structures are subject to physical deterioration as a result of various factors (Karataş *et al.* 2022, Alptekin *et al.* 2019, Kanun *et al.* 2022). These deteriorations in the structures occur with the effect of various factors and processes (Karataş

2023). It is of great importance in terms of determining and understanding these factors and processes correctly and applying appropriate protection interventions (Martinho *et al.* 2014, Kapsalas *et al.* 2007).

When the relevant literature is reviewed, it is seen that there are numerous factors affecting the stone material deteriorations in the world. Factors such as the hours of sunshine on the structure due to the location of the structure and the wetness – drying process affecting the stone are among the most significant factors affecting the deterioration of stone structures in the world (Robinson and Williams 1996, Paradise 1999, O'Brien *et al.* 1992). Fioretti *et al.* 2018, states that the material deteriorations, which are dominant on the stone structures, differ between the locations on the facades of the structure and hours of sunshine and weather data during exposure must be investigated in order to interpret the deterioration rates. Another major factor, which causes stone material deterioration, is the humidity content and saline affecting the stone. The presence of humidity and saline solution remaining for a long term within the porous environments of the stone materials provides the environment required by various deterioration types and intensify the segregation processes (Martinho *et al.* 2014). It is seen that deteriorations called as plant formation on the stone material with the impact of the water and saline within the solution occur more, since the porosity is higher, particularly in the countries, where limestone constructions are high, such as in South Italy (Fioretti *et al.* 2018).

In the literature stated that the deteriorations types seen as black crust on the stone structures are also increasing (Graue *et al.* 2013, Corvo *et al.* 2010, Moroni *et al.* 2004, Spezzano 2021). Main component of the black crust, which are observed on the areas of the monuments that are protected by rain, is caused by sulfur dioxide (SO₂) (Moroni *et al.* 2004). Formation of black crust appear as decolorization and a discolouration varying from reddish-brown to brown-black depending on the exposure of the lower layer and chemical composition (Kapsalas 2007).

Stone material deteriorations may be caused by different reasons due to the changing environmental conditions. Within this context, it is emphasized in the literature that there is an increasing need to research which strategies may be appropriate to manage the material deterioration processes on stone cultural heritage structures, to understand which factors trigger the deterioration processes, and retard their start (Smith *et al.* 2008, Brimblecombe and Grossi 2005, Smith and Prikryl 2007). Assessing the mechanisms, which play a role in stone deterioration, and measuring the scope and severity of stone deterioration processes is crucial to conserve the stone cultural heritage and ensuring their sustainability (Cammarano and Tian 2018). In addition, it is also highlighted in the literature that the traditional methods are insufficient to analyze the material deterioration better, and the advantages of combining terrestrial laser scanning with the other software tools De Reu *et al.* 2013. De Reu *et al.* 2013, demonstrated that 3D modelling of Rome has been created easily within a shorter period and the material deteriorations have been determined easily, by using digital data created with the air images that are enriched by laser scanning and photogrammetry. In the study conducted by Guidi *et al.* 2009, the interventions necessary to conserve, repair and renew the stone material of the church have been demonstrated on the facade drawings by the investigations conducted with laser scanning, in order to determine the material deteriorations of Mathias Church.

It is proven with the studies conducted that there is an increasing acceleration in material deteriorations occurring on the stone structures, which constitute the majority of or cultural heritage, and it is seen that the researches aiming to solve this problem are being intensified recently. It is emphasized that today different disciplines must work together aiming to solve this complex problem, in order to understand the material deterioration processes better, and to make accurate determinations. It is proven with various studies that more accurate results can be determined in a short period with the use of various technologies such as UAV photogrammetry and terrestrial laser scanning, in

order to determine material problems easily and within a short period. However, researches and additional researches, which shall be conducted to determine the material deteriorations within different geographic contexts, are needed, since the factors and processes affecting the stone materials differ in each geographic context (O'Brien 1992, Alptekin *et al.* 2019).

The scope of the study was determined based on the requirements of investigating the environmental factors, which cause material deterioration of different geographic contexts emphasized in the literature, and of combining the other techniques, which meet today's competencies, in the documentation stage of material deterioration. Traditional Mardin Mansion that is the subject of the study, is a formation, which has unique characteristics and a special importance among the examples of stone civil architecture located in Anatolia, has been formed under the decisiveness of the regional elements such as the topography, material, climate, and the cultural elements in the vicinity, as well as the factors such as Turkish-Islamic family structure. The aim of the study is to investigate the material problems of a historical mansion reflecting the characteristics of the traditional housings in Mardin City, which is a unique geographic area, by utilizing the terrestrial laser scanning method.

The article differs in the context of presenting a method using the dense point cloud data obtained

from a laser scanner instead of sparse point clouds, which have been used in previous studies utilizing terrestrial laser scanning technique to identify material issues. In similar studies in the literature, the sparse point cloud used to obtain orthophotos creates various disadvantages in damage detection due to low resolution. In this study, these disadvantages have been overcome by utilizing the high resolution provided by the dense point cloud. The novelty that this study brings to the field is the ability to detect damages more accurately, precisely, and quickly using the high-resolution data obtained from laser scanning.

As a result of the study, it was seen that the most frequent material deterioration types seen on the structure were surface contamination and plant formation. The findings of the study confirm that discolouration on the facades of the stone structures caused by increasing air pollution have also occurred within this geographical context.

1.1. Location and history of research area

Mardin Mansion is located at Şar Neighbourhood, 219 Varan Sokak No:1 affiliated to Mardin Province, Centre Artuklu County ("Fig. 1"). Residence entrances of the building are on Varan Sokak located on the east; and the entrances of the stores are located on the Avenue 1. They constitute a part of the complicated building on Avenue 1.

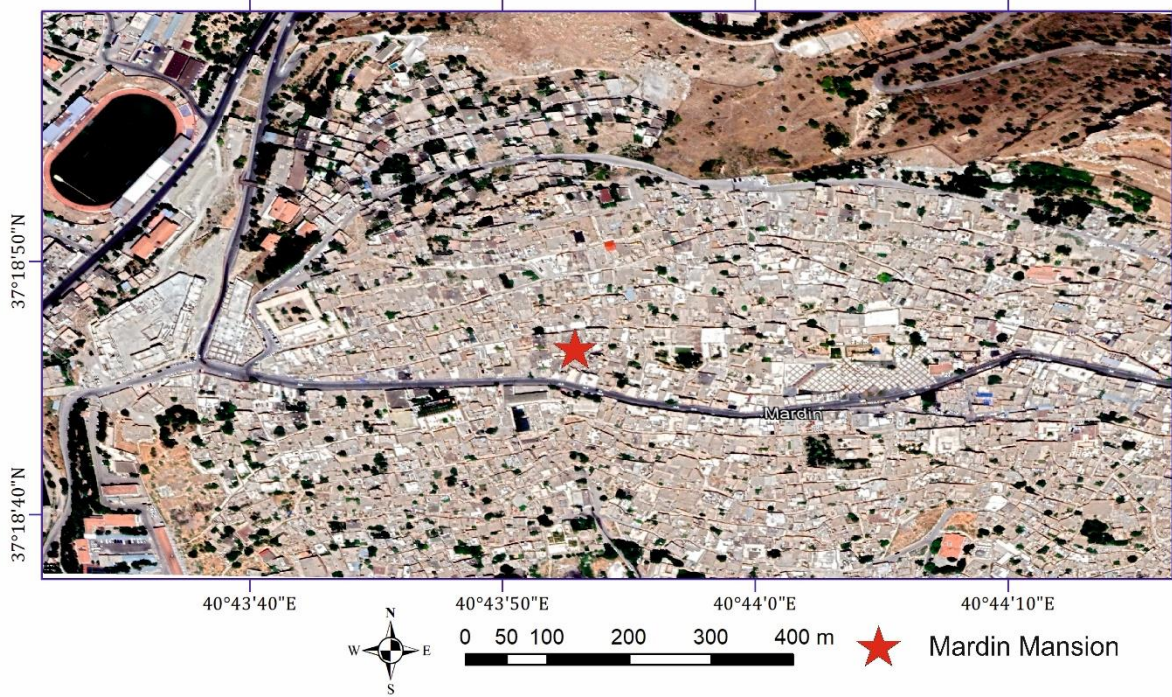


Figure 1. Location map of the study area

A road expansion work between 1950 and 1960 is mentioned in the searches conducted based on verbal data. When the epigraphs of the neighbouring buildings are reviewed, the date of 1958 is seen on the upper floors. There are two epigraphs in the adjacent rooms, which are the continuation of the units, for the history of the building ("Fig. 2").

The date of 1881 is read on the 1st epigraph and 1958 is read on the second epigraph, in the dates written by Arabic numbers on the epigraphs. The date of 1958 is seen on the epigraphs of the concrete adjacent buildings, which were constructed new. This detail shows that there was a construction activity in the interval of 1958 ("Fig. 3").



Figure 2. Epigraph of 1958 on the adjacent buildings



(a)



(b)

Figure 3. Epigraphs on the building a) Epigraph-1 with drop motive b) Epigraph-2 with flat motive

It is known that the oldest owner of the building was a person named Hacı Hasan –dave-alakuşın the middle of 1980, it was purchased by Pamukçu Family, which is one of the established families in Mardin. In 2019, it was purchased by Filigree Master İbrahim Cihan, who is the owner today. Stores are utilized as filigree sales point and soap sales point, and the upper floors are utilized by an architecture restoration firm, in the current status. The neighbouring units that are the continuance of the building are used by Mr Doğan Ağalday for 12 years: the lower floors are used as stores; upper floors are used as residence and TÜFAD – Turkish Association of Football Coaches, Mardin Branch and ASKF – Federation of Mardin Amateur Sports Clubs.

1.2. Spatial characteristics

Mardin House, which is located in Mardin Province, Artuklu County, Şar Neighbourhood, on block 83 and plot 06, is in a plan scheme that is used frequently among the traditional Mardin houses, with its U plan scheme. The building constitutes the section located on the northeast wing of a complicated house. The building has reached today with road opening works and the construction activities carried out later. The building is consisted of two main floors and two mezzanine floors on Avenue 1. It is consisted of two stores on the facade facing the main road, bathroom on the upper mezzanine floor, two rooms on the second main floor, and mezzanine floor on the top. Balcony is reached from the upper main floor on the south and roof is reached by a stair. Entrance of the stores is on the south, and the entrance of the upper floor is provided on the east from the beginning of the street.

There are two stores facing south on the ground floor. Construction system of the store on the east is reinforced concrete and the construction system of the store on the west is barrel vault. The room, which the entry is provided from the south with a wooden shop window, and which the construction system is barrel vault, is used as the sales point of filigree. When measurements are made in the store, of which its modification was carried out within the scope of simple repairs, it is seen that any furnishing

was not made. Woods of the stores have been completed within the process. The niches and candle holders are on the north, east and west facades within the room. Flooring, walls, and the ceilings of the store are stone. It is thought that the room has a connection with the adjacent stores located on the southwest of the room (“Fig. 4”).

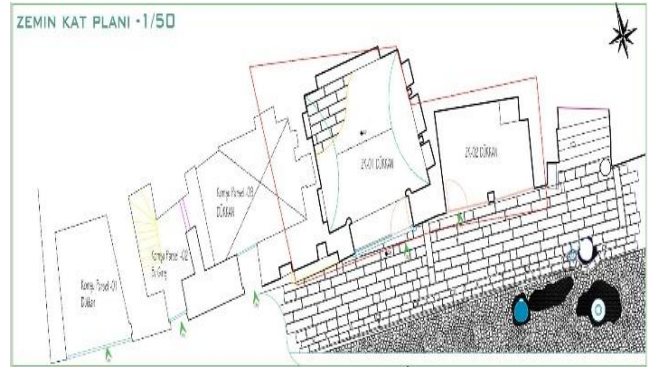


Figure 4. Sketch of ground floor

The stairs, which is accessed via a metal door on the facade of the building facing the east, and the unit utilized as bathroom and WC are located on the first floor (“Fig. 5”).

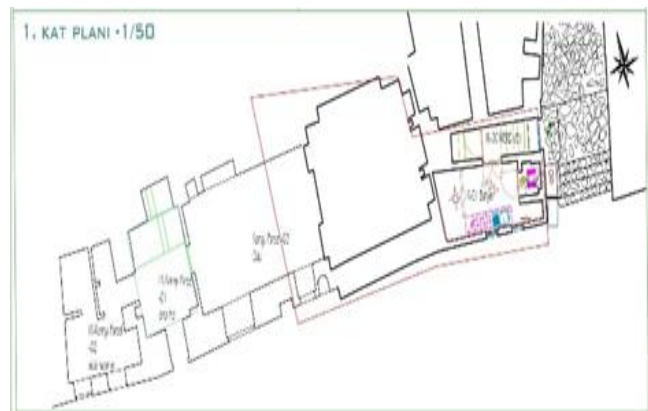


Figure 5. Sketch of the 1st floor

Plan of the 2nd Floor: Mezzo hall, waiting room, kitchen, two rooms and the stairs reaching to the upper roof are located in the second floor, which is accessed through the Stairway Landing. Although the base of the construction system involves masonry walls, except the room located on the west, it is reinforced concrete (“Fig. 6”).

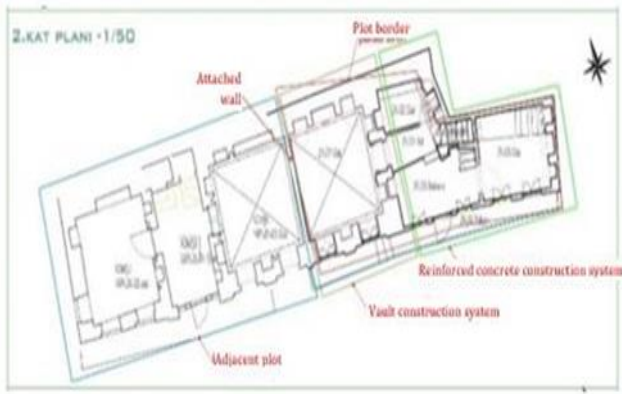


Figure 6. Sketch of 2nd floor

Roof plan: The roof, which is accessed by a metal door from the east, has two stages; the reinforced concrete section, which was constructed later, and the roof section of the vault part. The flooring is concrete screed; the surrounding of the roof is briquette wall and plaster on the north, and there are metal rail guards and two-lines of freestone on the east and south. ("Fig. 7").

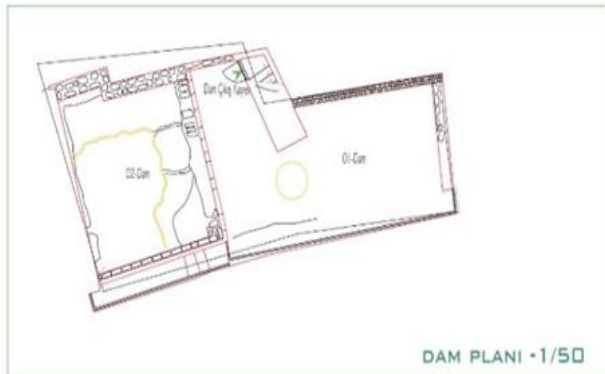


Figure 7. Sketch of roof

The carrier system of the building is groined vault and reinforced concrete. It is thought that the emergence of concrete in Mardin and the expansion works on the Avenue 1 has been efficient on the recent status of this building. When the building facade is assessed together with the neighbouring plots, it is seen as a whole ("Fig. 8").

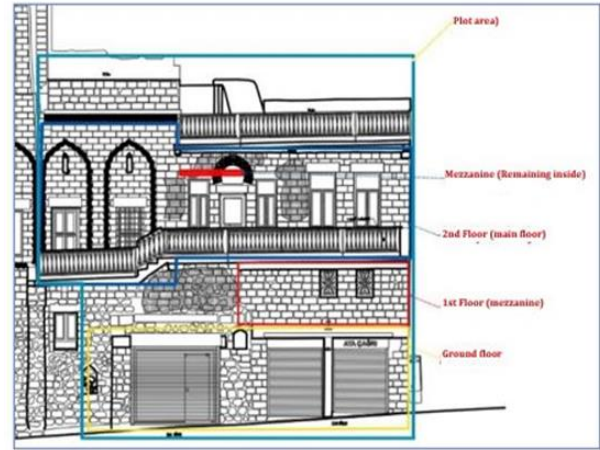


Figure 8. View of the floors of the building

1.3. Facade characteristics

North facade: Rubble, freestone and briquette masonry are seen on the facade, there are facade beams of reinforced concrete attachment, which was made later ("Fig. 9").



Figure 9. North façade

South Facade: The south facade faces the main avenue. It is seen that the facade of the room, which is located on the west of the facade, was constructed in the same system with the adjacent building. The facades of two stores on the ground level, two windows of the upper mezzanine floor, balcony and the metal joinery of the building are seen. The building has been subjected to major changes during opening the Avenue 1 ("Fig. 10").



Figure 10. South Façade

East Facade: Double-wing metal entrance door, concrete beams of it, freestone masonry level and the plastered area are seen on the east facade ("Fig. 11").

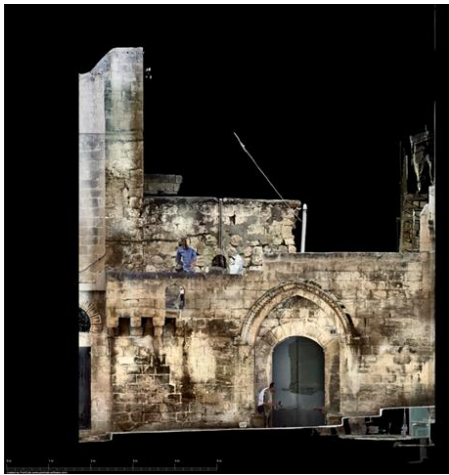


Figure 11. East Facade

2. Material and Method

Terrestrial laser scanning is frequently used recently in the solution of both engineering and architectural problems (Alptekin *et al.* 2019). Intense and sensitive point cloud, which is obtained from laser scanning, can be taken without contacting with the object and thus the object is not damaged during data collections (Alptekin and Yakar 2020). With laser scanning, millions of coloured points can be obtained as 3D in a short time (Alptekin and Yakar 2020). Laser scanners are used in natural disasters, mining, forestry, in determining the sink-hole area, in determining the deformation of bridge piers, in volume calculations, in modelling of the geological structures, and in relievio studies (Yakar *et al.* 2009, Yılmaz and Yakar 2006).

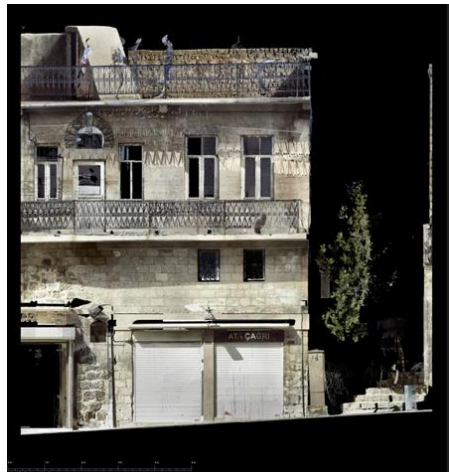
Measurement and documentation procedures were carried on the housing via terrestrial laser scanning device of Faro Focus 3d X 130 brand. Device was installed on 82 different stations on the area of the building and the building was scanned via Faro Focus 3d laser scanning device and point cloud were obtained. Raw scanning data, which was obtained after the scanning procedures on the area, was combined with the Scene 6.2.03 software, which is produced specifically for Faro Focus 3d laser scanning device. Coloring procedure was carried out by designating color to the point data on each coordinate from the photographs obtained via the integrated camera of the device, after the combining procedure is completed. The point cloud data was converted into a format, which can operate in CAD softwares, by exporting it in .pod and .rcp. Besides, the point cloud, which was obtained by using PointCab 3.3 Software, was transferred to dwg media as 2-dimensional orthophotograph ("Fig. 12").



(a)



(b)



(c)

Figure 12. Orthophotographs obtained regarding the frontages a) Orthophotograph of east frontage b) Orthophotograph of south frontage c) Orthophotograph of north frontage

Panoramic photograph album of each station, where the device was installed, was created by using Pointcab 3.3 programme. Its measured drawings was created in the light of all data obtained, and damage and material determination study were conducted.

3. Results

It is seen that unoriginal stones were used in some venues of the building. Blackening, humidity, swelling and spalling have occurred on vault surfaces, where intervention has been made with plaster, of the building. Building's flooring of the roof was filled with concrete screed afterwards. The legend is provided below regarding the stone material deteriorations occurred on the building ("Fig. 13").

DAMAGE LEGEND	
	Plant
	Blackening / Humidity
	Plaster and/or spalling
	Deterioration (wear-crack)
	Dissolve on the Surface of Stone

Figure 13. Legend regarding the stone material deteriorations

Blackening is present on **North facade** ("Fig. 14"). **South facade:** Major changes have been made on the building during opening. Blackening is present on the facade ("Fig. 15"). **East facade:** There are blackening and humidity-originated plant formation present on the facade ("Fig. 16").

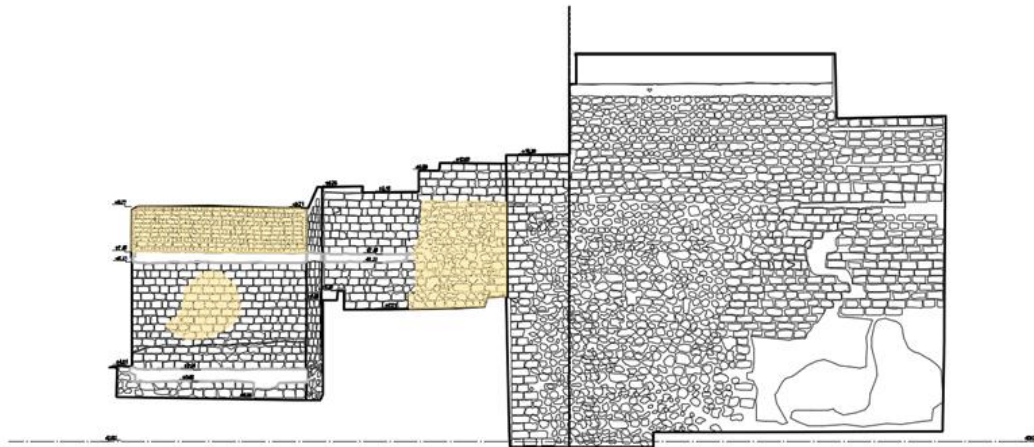


Figure 14. Material deterioration measured drawing of north façade



Figure 15. Material deterioration measured drawing of south façade

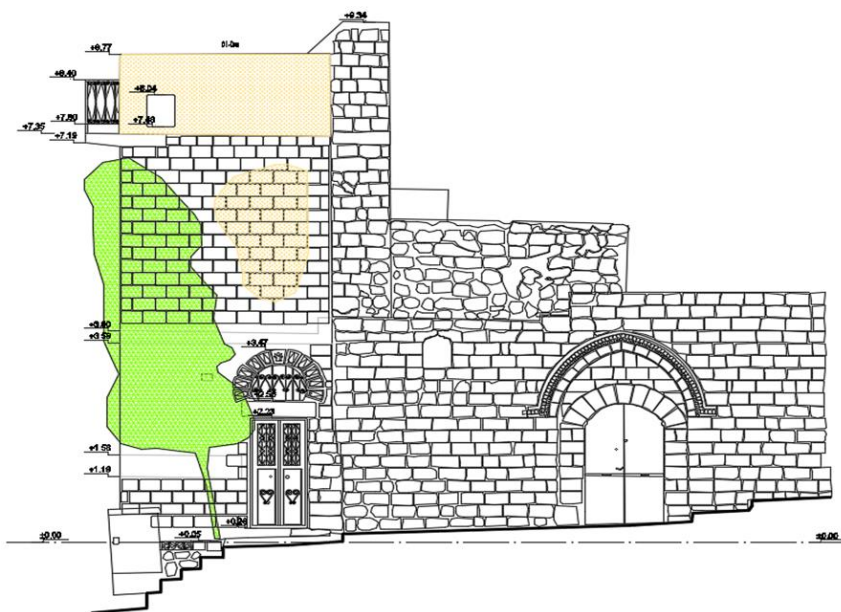


Figure 16. Material deterioration measured drawing of east façade

4. Discussion

The aim of the study is to investigate the material problems and causes of a historical mansion reflecting the characteristics of the traditional housings in Mardin City, which is a unique geographic area, by utilizing the terrestrial laser scanning method. As a result of the study, the first finding that must be emphasized is that the most frequent stone material deterioration type seen on the building is in the form of discolouration as a result of air pollution.

As a result of the observations carried out on the historical building, the excessiveness discolouration on the facades that are caused by the air pollution, due to the fact that the building is located on the avenue called Avenue 1, where the vehicle traffic is the most intense, draws attention. This result support the finding determined in the studies conducted in different studies, regarding that the types of deteriorations seen in the form of discolouration and black crust on the facades of stone structures increase as a result of air pollution, specific to Mardin Province (Karataş *et al.* 2022, Karataş and Alptekin 2022, Karataş,2023).

Another significant finding that must be emphasized is the intensity of plant formation seen on the east facade of the building. The reason of the intensity of this plant formation is the excessiveness of the factors such as wetness – drying process, which affects the stone due to having less hours of sunshine on east facade. This finding confirms the fact that factors such as sunshine hours and the wet-drying process in the building are effective in the deterioration of stone structures in the world (Robinson and Williams 1996, Paradise 1999, Martinho *et al.* 2014, O'Brien 1992, Kapsalas *et al.* 2007). For this reason, in order to interpret the causes of deterioration in the facades correctly, the factors that the facades are exposed to should be investigated specifically for the facade.

As a result of the study, it is seen that material deteriorations can be created easily and in a short time from the data obtained from the terrestrial

laser scanning method, and the material deteriorations can be determined easily. This result verifies the results of the study performed by Guidi *et al.* 2009 regarding that the interventions required to renew the stone material can be easily mapped on the facade drawings with laser scanning carried out to determine the material deteriorations. Furthermore, the study supports the results emphasizing that the material deteriorations can easily be determined with the method of terrestrial laser scanning, traditional methods are insufficient today to analyse the material deteriorations better, and the advantages of combining terrestrial laser scanning method with the other software tools (De Reu *et al.* 2013).

5. Conclusion

Within the scope of the study conducted, the material problems and causes of a historical mansion reflecting the characteristics of the traditional housings in Mardin City, which is a unique geographic area, with the help of the terrestrial laser scanning method. As a result of the study, it was seen that the most frequent stone material deterioration type seen on the building was discoloration and plant formation. The results of the study confirm the finding regarding that the discoloration on the facades, which are caused by air pollution on stone structures within different geographic contexts of the world, are high.

Besides, it was revealed as a result of the study that factors such as hours of sunshine and wetness – drying process occurring on the building have impact on the deterioration of stone structures in the world, with the effect of the location of the building, material deteriorations, which are dominant on the stone structures, differ between the locations on the facades of the structure and the factors, which the facades are exposed to, must be investigated in order to interpret the deterioration rates.

In the study, it is recommended to remove the plant formations existing on and surrounding of the building, and to clean the places, where humidity, mould and blackening are seen, with pulp, during

the repair process of the building, within the scope of the deterioration types revealed on the building. With the conservation of cultural heritage of a historical mansion reflecting the characteristics of the traditional housings in Mardin City, which is a unique geographic area, through the repairs and reinforcements to be carried out on the building within this context, not only the protection of the physical integrity of the building, but also the sustainability of the abstract concepts such as cultural experiences and social impacts within that geographical context shall be ensured. The results of the study are significant within the context of determining and understanding these factors and processes accurately, applying the appropriate conservation interventions, knowing the deteriorations that shall occur on the structures in advance and taking measures.

5. Kaynaklar

- Alptekin, A., and Yakar, M., 2020. Kaya bloklarının 3B nokta bulutunun yersel lazer tarayıcı kullanarak elde edilmesi. *Türkiye LİDAR Dergisi*, **2(1)**, 1-4.
- Alptekin A and Yakar M, 2020. Mersin Akyar Falez'i'nin 3B modeli. *Türkiye Lidar Dergisi*, **2(1)**, 5-9.
- Alptekin A., Çelik M. Ö., and Yakar, M., 2019. Anıtmezarın yersel lazer tarayıcı kullanarak 3B modellenmesi. *Türkiye Lidar Dergisi*, **1(1)**, 1-4.
- Alptekin, A., Fidan, Ş., Karabacak, A., Çelik, M. Ö., and Yakar, M., 2019. Üçayak Örenyeri'nin yersel lazer tarayıcı kullanılarak modellenmesi. *Türkiye Lidar Dergisi*, **1(1)**, 16-20.
- Brimblecombe, P., and Grossi, C. M., 2005. Aesthetic thresholds and blackening of stone buildings. *Science of the Total Environment*, **349(1-3)**, 175-189.
- Cammarano, D., and Tian, D., 2018. The effects of projected climate and climate extremes on a winter and summer crop in the southeast USA. *Agricultural and Forest Meteorology*, **248**, 109-118.
- Corvo, F., Reyes, J., Valdes, C., Villaseñor, F., Cuesta, O., Aguilar, D., and Quintana, P., 2010. Influence of air pollution and humidity on limestone materials degradation in historical buildings located in cities under tropical coastal climates. *Water, Air, and Soil Pollution*, **205(1)**, 359-375.
- De Reu, J., Plets, G., Verhoeven, G., De Smedt, P., Bats, M., Cherretté, B., and De Clercq, W., 2013. Towards a three-dimensional cost-effective registration of the archaeological heritage. *Journal of Archaeological Science*, **40(2)**, 1108-1121.
- Fioretti, G., Mazzoleni, P., Acquafredda, P., and Andriani, G. F., 2018. On the technical properties of the Carovigno stone from Apulia (Italy): physical characterization and decay effects by means of experimental ageing tests. *Environmental Earth Sciences*, **77(2)**, 1-11.
- Graue, B., Siegesmund, S., Oyhantcabal, P., Naumann, R., Licha, T., and Simon, K., 2013. The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environments—a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals. *Environmental Earth Sciences*, **69(4)**, 1095-1124.
- Guidi, G., Russo, M., Ercoli, S., Remondino, F., Rizzi, A., and Menna, F., 2009. A multi-resolution methodology for the 3D modeling of large and complex archeological areas. *International Journal of Architectural Computing*, **7(1)**, 39-55.
- Kanun, E., Alptekin, A., and Yakar, M., 2021. Cultural heritage modelling using UAV photogrammetric methods: a case study of Kanlıdivane archeological site. *Advanced UAV*, **1(1)**, 24-33.
- Kapsalas, P., Maravelaki-Kalaitzaki, P., Zervakis, M., Delegou, E. T., and Moropoulou, A., 2007. Optical inspection for quantification of decay on stone surfaces. *NDT & E International*, **40(1)**, 2-11.
- Karataş, L., 2023. Investigating the historical building materials with spectroscopic and geophysical methods: A case study of Mardin Castle. *Turkish Journal of Engineering*, **7(3)**, 266-278.
- Karataş, L., Alptekin, A., Kanun, E., & Yakar, M., 2022. Tarihi kârgir yapılarda taş malzeme bozulmalarının İHA fotogrametrisi kullanarak tespiti ve belgelenmesi: Mersin Kanlıdivane ören yeri vaka çalışması. *İçel Dergisi*, **2(2)**, 41-49.

- Karataş, L., Alptekin, A., and Yakar, M., 2022. Creating architectural surveys of traditional buildings with the help of terrestrial laser scanning method (TLS) and orthophotos: historical Diyarbakır sur mansion. *Advanced Lidar*, **2(2)**, 54–63.
- Karataş, L. & Alptekin, A., 2022. Kagir yapılarıdaki taş malzeme bozulmalarının lidar tarama yöntemi ile belgelenmesi: geleneksel Silvan Konağı vaka çalışması. *Türkiye Lidar Dergisi*, **4 (2)**, 71-84.
- Karataş, L., 2023. Yersel lazer tarama yöntemi ve ortofotoların kullanımı ile kültür varlıklarının cephelerindeki malzeme bozulmalarının dokümantasyonu: Mardin Mungan Konağı örneği. *Geomatik*, **8 (2)**, 152-162.
- Martinho, E., Dionísio, A., Almeida, F., Mendes, M., and Grangeia, C., 2014. Integrated geophysical approach for stone decay diagnosis in cultural heritage. *Construction and Building Materials*, **52**, 345-352.
- Moroni, B., Pitzurra, L., and Poli, G., 2004. Microbial growth and air pollutants in the corrosion of carbonate building stone: results of laboratory and outdoor experimental tests. *Environmental Geology*, **46(3)**, 436-447.
- O'Brien, P. F., Cooper, T. P., and Jeffrey, D. W., 1992. Measurement of stone decay rates at remote locations using ion exchange resins. *Environmental Technology*, **13(5)**, 485-491.
- Paradise, T. R., and Zayadine, F., 1999. Analysis of sandstone weathering of Roman theater in Petra, Jordan. *Annual of the Department of Antiquities of Jordan*, **43**, 353-368.
- Riegert, M., and Turkington, A., 2003. Setting stone decay in a cultural context: conservation at the African Cemetery No. 2, Lexington, Kentucky, USA. *Building and Environment*, **38(9-10)**, 1105-1111.
- Robinson, D. A., and Williams, R. B. G., 1996. An analysis of the weathering of Wealden sandstone churches. *Processes of Urban Stone Decay*, 133-149.
- Smith, B. J., and Pşikryl, R., 2007. Diagnosing decay: the value of medical analogy in understanding the weathering of building stones. *Geological Society, London, Special Publications*, **271(1)**, 1-8.
- Smith, B. J., Gomez-Heras, M., and McCabe, S., 2008. Understanding the decay of stone-built cultural heritage. *Progress in Physical Geography*, **32(4)**, 439-461.
- Spezzano, P., 2021. Mapping the susceptibility of UNESCO World Cultural Heritage sites in Europe to ambient (outdoor) air pollution. *Science of the Total Environment*, **754**, 142345.
- Yakar, M., Yılmaz, H. M., and Mutluoğlu, H. M., 2009. Hacim hesaplamalarında laser tarama ve yersel fotogrametrinin kullanılması, *TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası 12. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı*, Ankara.
- Yılmaz, H. M., and Yakar, M., 2006. Yersel lazer tarama teknolojisi. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **2(2)**, 43-48.

Araştırma Makalesi / Research Article

23.11.2022 (Mw5.9) Gölyaka-Düzce depremde TUSAGA-Aktif İstasyonlarının davranışlarının incelenmesiŞeyma ŞAFK YAŞAR^{1*}, Eda Esmâ EYÜBAGİL², Ece Bengünaz ÇAKANŞİMŞEK²,¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Uzaktan Eğitim Meslek Yüksekokulu, Afyonkarahisar.²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

Sorumlu yazar e-posta*: ssafak@aku.edu.tr

edaeyubagil@gmail.com

ece-bengunaz.cakansimsek@usr.aku.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7616-5915>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4790-0543>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9926-0264>

Geliş Tarihi: 07.01.2023

Kabul Tarihi: 08.06.2023

Öz**Anahtar kelimeler**

Gölyaka-Düzce depremi; Kinematik PPP; CSRS-PPP; PRIDE PPP-AR; GAMIT/TRACK.

Bu çalışmada, 23.11.2022 tarihinde meydana gelen (Mw:5.9) Gölyaka-Düzce depreminin 12 adet TUSAGA-Aktif istasyonu üzerindeki etkisi CSRS-PPP, PRIDE PPP-AR ve GAMIT/TRACK yazılımları ile incelenmiştir. İstasyonlara ait deprem anını içeren 2 saatlik 1-Hz veriler değerlendirmede kullanılmıştır. Depremin neden olduğu deformasyonun araştırılması için 20.11.2022-27.11.2022 tarihlerine ait kesintisiz veriler GAMIT/GLOBK yazılım takımında işlenmiştir. 12 istasyonun farklı yazılımlarla değerlendirilmesine göre deprem dalgasının istasyonlara ulaşma süresi belirlenmiştir. Ulaşma süreleri ve istasyonların depremin merkez üssüne olan yaklaşık uzaklıklarından yararlanarak deprem dalgasının istasyonlara ulaşma hızı hesaplanmıştır.

Investigation of the behavior of TUSAGA-Active Stations in the 23.11.2022 (Mw5.9) Gölyaka-Düzce Earthquake**Abstract****Keywords**

Golyaka-Duzce earthquake; Kinematic PPP; CSRS-PPP; PRIDE PPP-AR; GAMIT/TRACK.

In this study, the impact of the 23.11.2022 Gölyaka-Düzce earthquake (Mw5.9) on 12 TUSAGA-Aktif stations was examined using the software CSRS-PPP, PRIDE PPP-AR, and GAMIT/TRACK2 hours and 1-Hz data including the during the earthquake of the stations were used during the evaluation. In order to investigate the deformation caused by the earthquake, continuous data from the 20.11.2022 to the 27.11.2022 were used. These data were processed in the GAMIT/GLOBK software. According to the evaluation of 12 stations with different software, the arrival time of the earthquake wave to the stations was determined. The velocity of the earthquake wave reaching the stations was calculated by using the arrival times and the approximate distances of the stations from the epicenter of the earthquake.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Günümüzde küresel uydularla konumlandırma sistemleri (Global Navigation Satellite Systems GNSS) aracılığıyla uzun süreli yapılan gözlemler ve bağıl konumlandırma teknikleri kullanılarak yer kabuğunun deprem öncesi (pre-sismik) depremler anı (inter-sismik) ve deprem sonrası (post-sismik) dönemlerindeki hareketleri izlenebilmektedir. Bu teknoloji özellikle kısa bir süre içerisinde güvenilir sonuçlara ulaşmayı mümkün kılmaktadır. Ayrıca

GNSS teknolojisi, sismo-jeodezi çalışmalarında deprem anı dönemdeki (kosismik) yer değiştirmelerin belirlenmesinde ve bu yer değiştirmelerin ters çözümleriyle depreme neden olan aktif yapıların modellenmesinde etkin olarak kullanılmaktadır (Yavaşoğlu vd. 2011, Güllal vd. 2013, Uzel vd. 2013, Tiryakioğlu 2015, Tiryakioğlu vd. 2017a, Tiryakioğlu vd. 2017b, Tiryakioğlu vd. 2017c, Doğan vd. 2021, Aktuğ vd. 2021).

GNSS teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak çeşitli kuruluşlar tarafından bilimsel veya ticari

amaçlarla GNSS veri değerlendirme yazılımları ve Web tabanlı, çevrimiçi veri değerlendirme servisleri geliştirilmiştir. Bu yazılım ve servisler kullanıcılara ücretsiz olarak hassas efemeris ve saat bilgilerinin erişimini sağlamaktadır. Ek olarak, statik veya kinematik değerlendirme ve gerçek zamanlı şekilde veya sonradan değerlendirme (post-process) seçenekleri bulunmaktadır. Veri değerlendirmede gelinen bu nokta sayesinde düşük maliyete sahip hassas nokta konumlama (Precise Point Positioning PPP) tekniğinin konum performansı artarak yüksek doğruluk gerektiren çalışmalarda uygulanabilir hale gelmiştir (Bezcioglu vd. 2018, Karadeniz vd. 2021, Yigit vd. 2021, Özbulat vd. 2022). 1 Hertz (Hz) ve daha yüksek frekanslı GNSS verileri ve kinematik PPP tekniği son yıllarda sismo-jeodezi çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu teknikle gerçekleştirilen çalışmalar, özellikle depremlerin neden olduğu sismik dalgaların alıcılardaki anlık davranışlarının belirlenmesi için tamamlayıcı nitelik taşımaktadır (Kouba 2003, Larson vd. 2003, Bock vd. 2004, Larson 2009, Fang vd. 2014, Yigit 2016, Tiryakioğlu vd. 2017a, Bezcioglu vd. 2021).

23.11.2022 tarihinde, Türkiye saati ile 04:08:15'de Gölyaka-Düzce merkez üssünde Mw5.9 büyüklüğünde bir deprem meydana gelmiştir. Düzce ili ve çevresi başta olmak üzere Türkiye'nin farklı birçok bölgesinde hissedilen depremin büyüklüğü çeşitli sismoloji kurumları tarafından Mw5.9 (T.C. İç İşleri Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı AFAD), Mw6.0 (Kandilli Observatory and Earthquake Institute KOERI), Mw6.1 (The United States Geological Survey USGS) olarak açıklanmıştır (Int Kyn. 1, Int Kyn. 2, Int Kyn. 3).

Bu çalışmada 23.11.2022 tarihinde meydana gelen Gölyaka-Düzce depreminin neden olduğu anlık koordinat değişimlerinin ve deprem sonrası meydana gelen yer değiştirmelerin belirlenmesi için Türkiye Ulusal Sabit GNSS Ağı-Aktif (TUSAGA-Aktif) sistemine ait 19 istasyon seçilmiştir. Bu istasyonlardan koordinat deformasyon görülmeyenler değerlendirmeye alınmamıştır. Deprem anındaki anlık davranışlar için 12 TUSAGA-Aktif istasyonundan alınan 1-Hz veriler Web tabanlı çevrimiçi bir veri değerlendirme servisi olan The

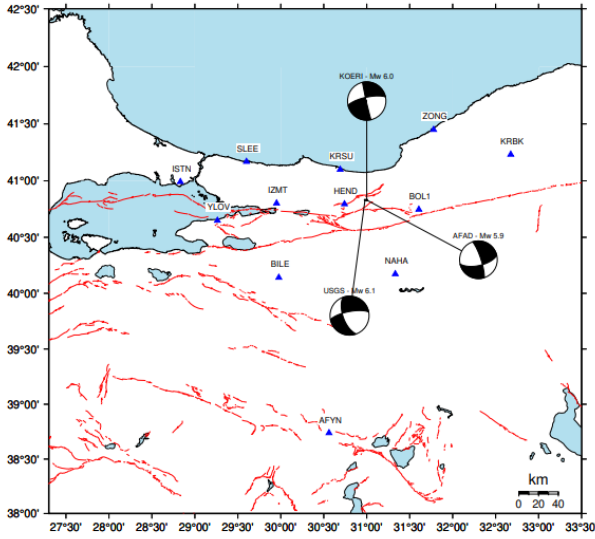
Canadian Geodetic Survey of Natural Resources Canada (CSRS) PPP ile kinematik olarak ve Wuhan Üniversitesi GNSS Araştırma Merkezi tarafından geliştirilen bilimsel değerlendirme yazılımı PRIDE-PPP AR ile kinematik olarak değerlendirilmiştir. 1-Hz veriler ayrıca bağıl konumlandırma teknikleri kullanarak değerlendirme gerçekleştiren GAMIT-TRACK yazılımında işlenmiştir. Verilerin üç farklı yazılımla değerlendirilmesi sonucunda deprem dalgasının istasyonlarda oluşturduğu koordinat değişimlerinin grafikleri elde edilmiştir. Deprem dalgasının istasyonlara ulaşma sürelerinden yararlanılarak depremin istasyonlara ulaşma hızları hesaplanmıştır. Ayrıca 12 istasyona ait 24 saatlik veriler depremin neden olduğu deformasyonun araştırılması amacıyla GAMIT/GLOBK bilimsel yazılım takımında da işlenmiştir. Her istasyon için farklı yazılımlar kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Gölyaka-Düzce depremi, 23.11.2022 tarihinde AFAD değerlendirmelerine göre yerel saat ile 04:08:15'de (UTC saatiyle 01:08:15) 5.9 büyüklüğünde meydana gelmiştir. Depremin büyüklüğü farklı ulusal ve uluslararası sismoloji kurumları tarafından Mw6.0 (Kandilli Observatory and Earthquake Institute KOERI), Mw6.0 (KOERI), Mw6.1 (USGS) olarak açıklanmıştır. Depremin odak derinliği ise 6.8 km (AFAD), 10.6 km (KOERI), 11 km (USGS) olarak verilmiştir. Depremin sismik kaynağı, yapılan odak mekanizma çözümlerine göre doğrultu atım fay mekanizmasına sahip Kuzey Anadolu Fay Zonu (KAFZ) içerisinde yer alan K71°D doğrultulu Karadere segmenti olarak belirlenmiştir. Karadere segmenti, yaklaşık 35-40 km uzunluğa sahiptir. Deprem segmentin kuzeydoğu ucunda meydana gelmiştir. Bu kısım, 1999 yılında meydana gelen İzmit (Mw7.6) ve Düzce (Mw7.1) depremlerinde kırılmayan kısımdır. AFAD ve Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından hazırlanan deprem raporlarına göre 23.11.2022 tarihinde meydana gelen bu depremin daha önce 1999 depreminde kırılmamasından kaynaklı meydana geldiği düşünülmektedir (Int Kyn. 1, Int Kyn. 2, Int Kyn. 3, Int Kyn. 4).

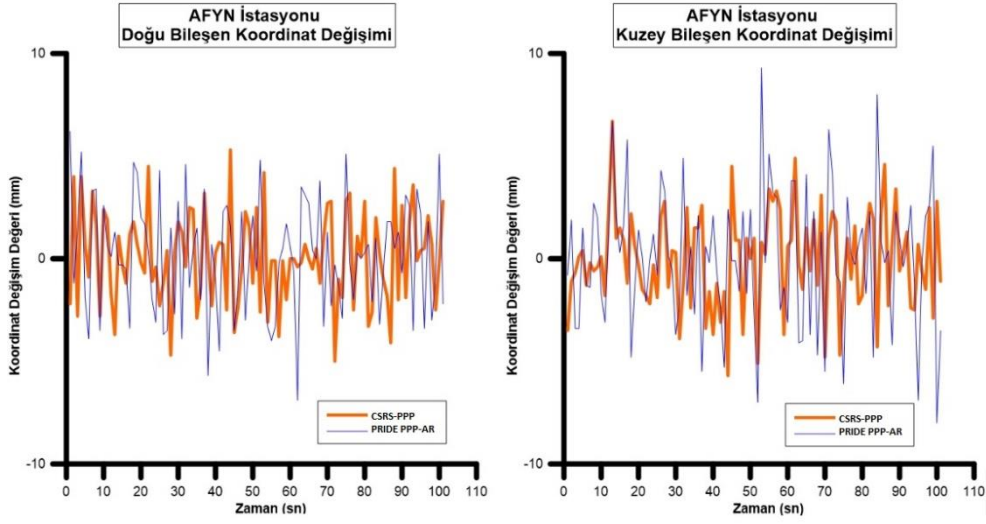
Gölyaka-Düzce depreminin neden olduğu anlık davranışların ve deprem sonrası meydana gelen anlık koordinat değişimlerinin belirlenmesi amacıyla 12 TUSAGA-Aktif GNSS istasyonu seçilmiştir. TUSAGA-Aktif istasyonlarına ait GNSS verileri Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü (TKGM) internet sitesinden 1-Hz olarak RINEX formatında elde edilmiştir (Int Kyn. 5). Verileri elde edilen istasyonlar deprem merkez üssünden olan yaklaşık uzaklıklarına göre sırası ile; HEND, KRSU, BOL1, NAHA, IZMT, ZONG, BILE, SLEE, YLOV, KRBK, ISTN, AFYN istasyonlarıdır. Çalışmada kullanılan 12 adet istasyon ile KOERİ, USGS ve AFAD tarafından elde edilen deprem çözümleri Şekil 1'de verilmiştir.

değerlendirme servisi olan CSRS-PPP'de, kinematik yöntemle değerlendirilmiştir. Bu veriler aynı zamanda Wuhan Üniversitesi GNSS Araştırma Merkezi tarafından üretilen bilimsel yazılım PRIDE-PPP AR ile kinematik olarak değerlendirilmiştir. Bu veriler GAMIT/TRACK yazılım takımı ile de değerlendirilmiştir. Değerlendirmeye alınan istasyonlar arasında deprem merkez üssüne en uzak AFYN istasyonudur. CSRS-PPP ve PPP-AR değerlendirme sonuçlarına göre bu istasyonda deprem anında koordinat değişimi görülmemiş olup GAMIT/TRACK yazılım takımında AFYN istasyonu sabit alınarak değerlendirme yapılmıştır. (Şekil 2).



Şekil 1. Çalışmada kullanılan 12 adet TUSAGA-Aktif istasyonu ve farklı ulusal ve uluslararası sismoloji kurumlarına ait deprem odak mekanizma çözümleri.

Çözümlemeye alınan 1-Hz veriler, üç farklı yazılım ile değerlendirilerek GNSS istasyonlarında meydana gelen koordinat değişimleri incelenmiştir. Her bir epokta elde edilen koordinatların birbirleri arasındaki (epoklar arasındaki) farklar elde edilmiştir. Deprem anını kapsayacak şekilde 2 saatlik veriler değerlendirilmiştir. Değerlendirme aşamasında yalnızca GPS uyduları kullanılmıştır. Bu veriler, öncelikle web tabanlı çevrimiçi bir veri

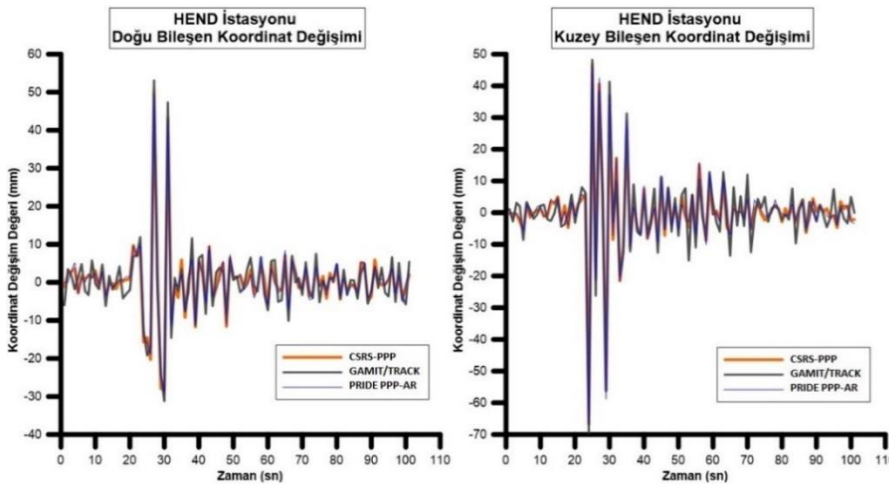


Şekil 2. AFYN İstasyonu Kinematik-PPP ve PPP-AR yazılımlarına göre doğu ve kuzey bileşen koordinat değişimi grafikleri.

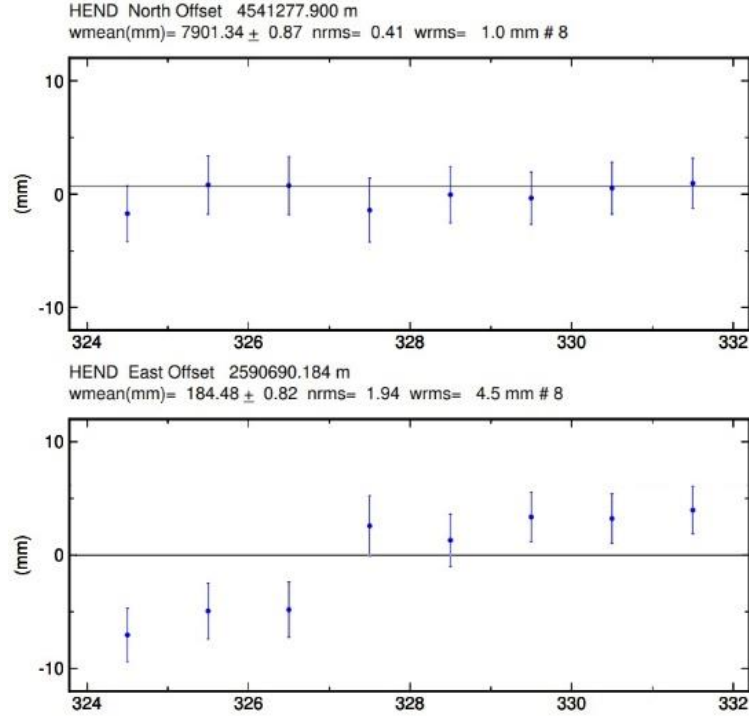
Ayrıca TKGM' den bu İstasyonların 20.11.2022-27.11.2022 tarihleri arasındaki 24 saatlik 30 s RINEX verileri de temin edilmiştir. Bu veriler ise GAMIT/GLOBK yazılım takımında İstasyonlarda depremin neden olduğu kalıcı deformasyonun araştırılması için statik olarak değerlendirilmiştir. Verilerin değerlendirilmesi aşamasında tüm yazılımlarda IGS hassas uydu yörünge ve saat hatası ürünleri kullanılmıştır. Bu değerlendirme sonuçlarına göre her İstasyonun her üç koordinat bileşeni için zaman serileri elde edilmiştir. Deprem UTC saatine göre 01:08:15'de meydana gelmiştir. GPS ile UTC saati arasında 18 saniye fark bulunmaktadır. Her iki zaman dilimini eşitlemek için 18 saniyelik artık saniye (leap sec.) hatası giderilmiştir. Tüm İstasyonlara ait değerlendirilen 2 saatlik verilerden GPS saatine göre deprem anını

içeren 01:08:21-01:09:53 zaman aralığı belirlenmiştir.

Deprem merkez üssüne en yakın olan (yaklaşık 11 km uzaklıkta bulunan) HEND İstasyonu CSRS-PPP, GAMIT/TRACK ve PRIDE-PPP AR yazılımları ile değerlendirilmiştir. Bu İstasyonun doğu ve kuzey bileşenlerinde ardışık iki epok arasındaki en fazla koordinat değişimi depremin oluş saatinden 9 s. sonra olmuştur. Değişimler HEND İstasyonunun doğu bileşeni için 55 mm, kuzey bileşen için ise 70 mm civarında elde edilmiştir (Şekil 3). Bu İstasyonun GAMIT/GLOBK ile elde edilen kısa dönem zaman serisi incelendiğinde; depremin doğu bileşende 7-8 mm civarında yer değiştirmeye neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 4).



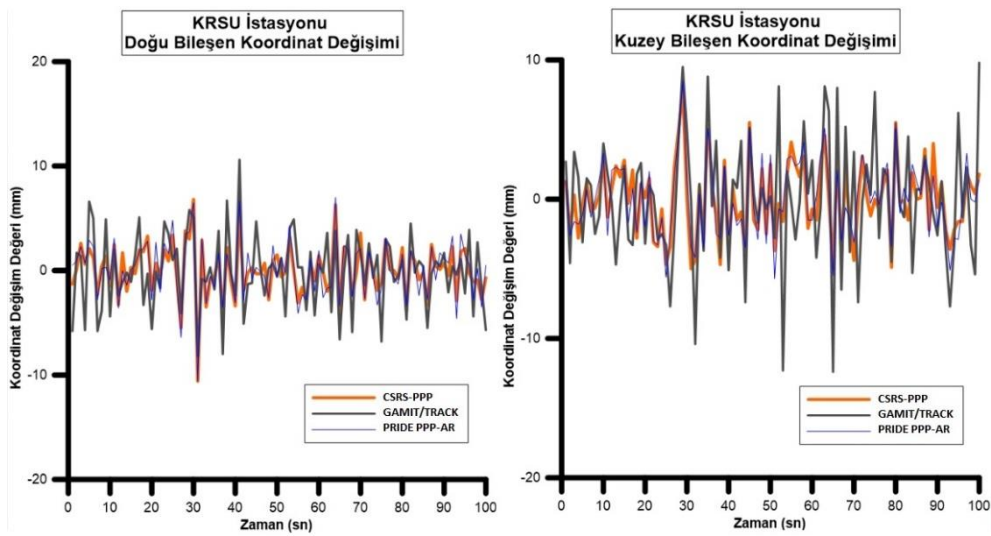
Şekil 3. HEND İstasyonu doğu ve kuzey bileşen koordinat değişim değerleri.



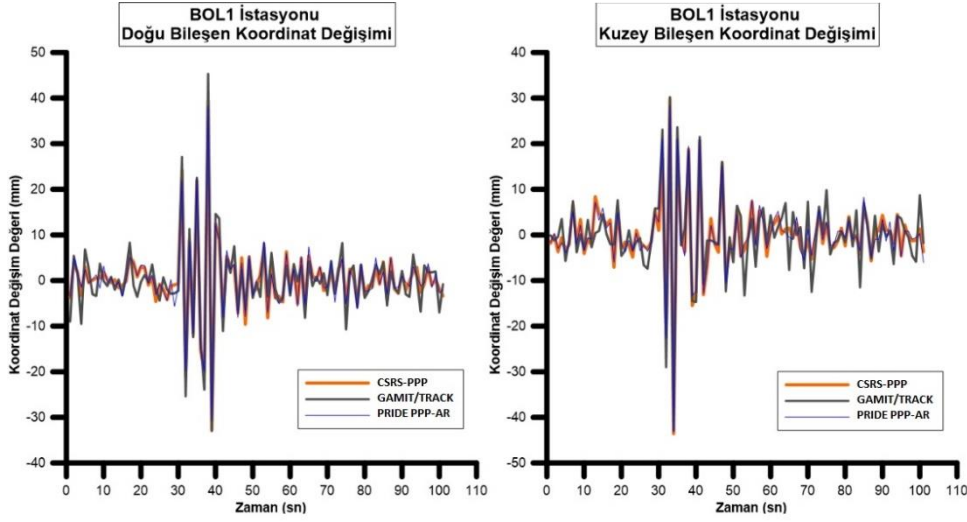
Şekil 4. HEND istasyonu GAMIT/GLOBK ile elde edilen kısa dönem zaman serisi.

Deprem merkez üssünden yaklaşık 41 km uzaklıkta bulunan KRSU istasyonunda maksimum koordinat değişimi depremin oluş saatinden 15 s sonra görülmüştür. KRSU istasyonunda Kuzey ve Doğu bileşenler incelendiğinde gürültünün fazla olduğu görülmüştür. Doğu bileşende koordinat değişimi 11 mm, kuzey bileşende 10 mm

civarında elde edilmiştir (Şekil 5). Yaklaşık 53 km uzaklıkta bulunan BOL1 istasyonunun doğu ve kuzey bileşenleri için koordinatları arasındaki en fazla değişim depremin oluş saatinden 15 s sonra olmuştur. Doğu bileşeni için koordinat değişimi 46 mm, kuzey bileşeni için ise 44 mm civarında elde edilmiştir (Şekil 6).



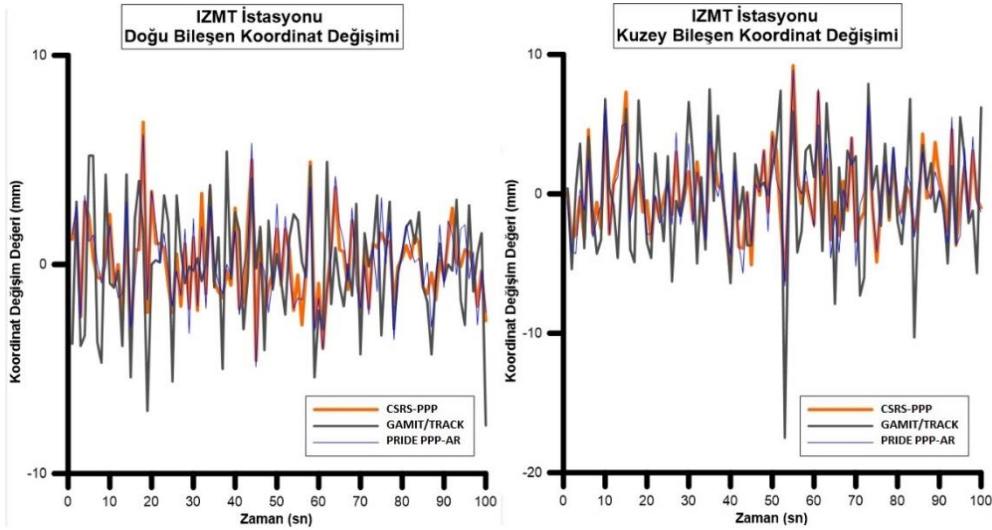
Şekil 5. KRSU istasyonu doğu ve kuzey bileşen koordinat değişim değerleri.



Şekil 6. BOL1 istasyonu doğu ve kuzey bileşen koordinat değişim değerleri.

Yaklaşık 72 km uzaklıkta bulunan NAHA istasyonunun değerlendirmelere göre doğu bileşeninde koordinatlar arasındaki en fazla fark 12 mm civarında ve depremin meydana geliş saatinden 27 saniye sonra görülmüştür. Kuzey bileşen için ise her üç değerlendirme sonucunda gürültünün fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle kuzey bileşende anlamlı bir koordinat değişimi

belirlenememiştir. IZMT istasyonunun doğu bileşeninde gürültü fazla olduğu için bu bileşende anlamlı bir koordinat değişimi belirlenememiştir. Kuzey bileşende ise yalnızca GAMIT/TRACK değerlendirmesinde koordinat değişimi depremin oluş saatinden 38 saniye sonra 18 mm civarında elde edilmiştir (Şekil 7).



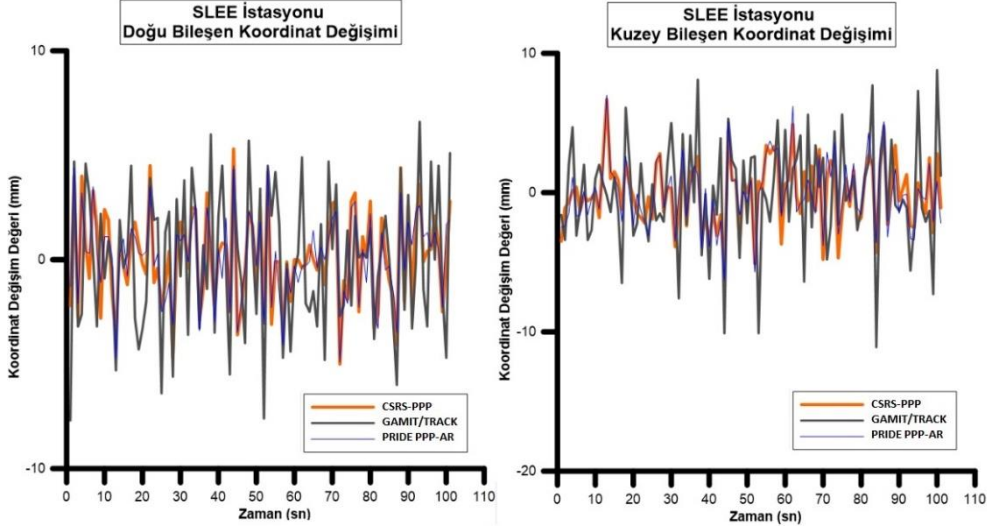
Şekil 7. IZMT istasyonu doğu ve kuzey bileşen koordinat değişim değerleri.

Deprem merkez üssünden sırasıyla 90 km ve 110 km uzaklıkta olan ZONG, BILE ve KRBK istasyonlarının doğu bileşenlerinde gürültünün fazla olduğu görülmüştür. Kuzey bileşenler için ise yalnızca GAMIT/TRACK değerlendirmesi sonucunda

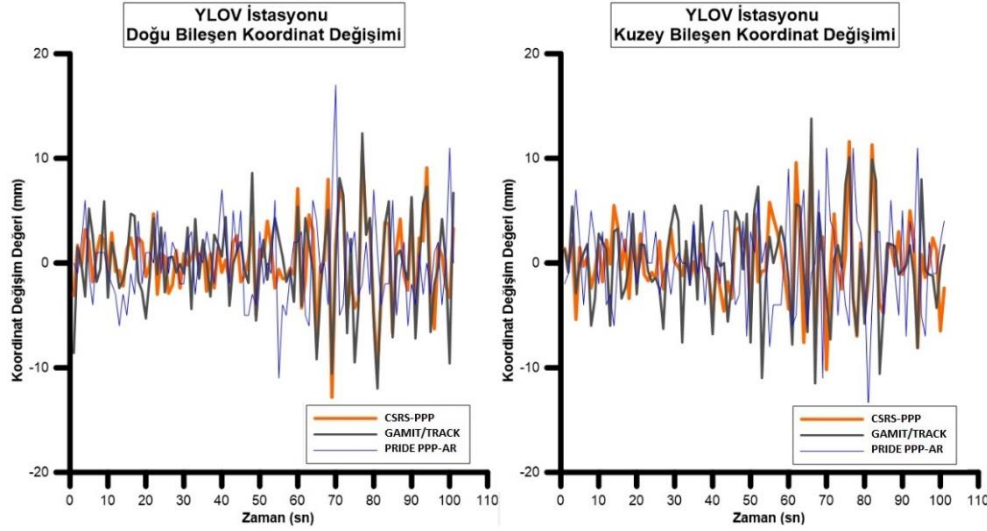
koordinat değişimi 13 -20 mm civarında; 37 s ve 38 s olarak belirlenmiştir.

SLEE istasyonunda her iki bileşende gürültünün fazla olduğu görülmüştür. Bu sebeple koordinat değişimi belirlenememiştir (Şekil 8). YLOV istasyonunda en fazla koordinat değişimi değerlendirmelere göre

depremin oluş süresinden 52 s sonra görülmüştür. Doğu bileşende en fazla koordinat değişimi PRIDE-PPPAR değerlendirmesi sonucunda 17 mm civarında elde edilmiştir. Kuzey bileşen için ise CSRS-PPP ve GAMIT/TRACK değerlendirmeleri sonucu 14 mm civarında elde edilmiştir (Şekil 9).



Şekil 8. SLEE istasyonu doğu ve kuzey bileşen koordinat değişim değerleri.



Şekil 9. YLOV istasyonu doğu ve kuzey bileşen koordinat değişim değerleri.

ISTN istasyonunun her iki bileşeninde koordinatlar arasındaki değişim depremin oluş saatinden 57 s. sonra 20 mm civarında elde edilmiştir.

Seçilen 12 adet istasyondan AFYN istasyonu GAMIT/TRACK değerlendirmesinde sabit alınmıştır. 11 adet istasyonun deprem merkez üssüne olan uzaklıkları ve en fazla koordinat değişiminin görüldüğü saniyelerden yararlanarak hesaplanan deprem dalgasının yayılma hızları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deprem dalgasının tüm istasyonlara deprem merkez üssünden yaklaşık uzaklıklarına göre ilk ulaşma saniyesi ve hesaplanan hızları.

Deprem Dalgasının Ulaşma Saniyesi					
Nokta Adı	Merkez Üssüne Olan Yaklaşık Mesafe (km)	CSRS-PPP	PRIDE PPP-AR	GAMIT/TRACK	Hız (km/s)
HEND	21	9	9	9	2.3
KRSU	41	15	15	15	2.7
BOL1	53	16	16	16	3.3
NAHA	72	27	27	27	2.6
IZMT	88	38	38	38	2.3
ZONG	98	-	-	39	2.5
BILE	110	-	-	38	2.8
SLEE	125	-	-	-	-
YLOV	145	-	52	-	2.7
KRBK	150	-	-	38	3.9
ISTN	182	57	57	57	3.1

3. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, 23.11.2022 tarihinde meydana gelen Gölyaka-Düzce depreminde sonra merkez üssüne farklı konumlarda bulunan 12 tane TUSAGA-Aktif istasyonunun 2 saatlik verileri CSRS-PPP, PRIDE-PPP AR, GAMIT/TRACK yazılımları ile ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler sonucunda istasyonların deprem anını içeren 100 saniyelik zaman dilimine bağlı kuzey ve doğu bileşenleri için koordinat değişimlerinin grafikleri elde edilmiştir. 12 istasyon içerisinde deprem anında her iki bileşen için en fazla koordinat değişimi HEND ve BOL1 istasyonlarında görülmüştür (Şekil 3, Şekil 6). Deprem dalgasının HEND istasyonuna ulaşma saniyesi üç yazılımda da uyumlu olarak elde edilmiştir. BOL1 istasyonu için ise HEND istasyonuna benzer şekilde üç yazılımda elde edilen sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca GAMIT/GLOBK ile HEND istasyonuna ait kısa dönem zaman serisi incelendiğinde, depremin kalıcı olarak yer değiştirmeye neden olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4).

KRSU ve ISTN istasyonlarının doğu ve kuzey bileşenleri incelendiğinde üç yazılımın birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5). NAHA istasyonunun doğu bileşeni için deprem anındaki koordinat değişimi üç yazılımda uyumlu şekilde elde edilmiştir. Ancak kuzey bileşende gürültü fazla olduğu için anlamlı bir değişim görülmemiştir. Şekil 7 incelendiğinde, IZMT istasyonunun kuzey

bileşeninde sadece GAMIT/TRACK değerlendirmesi sonucunda koordinat değişimi görülmüştür. Fakat doğu bileşende bu değişim üç yazılım değerlendirmesinde de gürültü nedeniyle belirlenememiştir. YLOV istasyonunda ise doğu bileşende yalnızca PRIDE PPP-AR değerlendirmesi sonucunda koordinat değişimi belirlenmiştir. Kuzey bileşendeki koordinat değişimi CSRS-PPP ve GAMIT/TRACK yazılımları ile uyumlu olarak elde edilmiştir (Şekil 9).

CSRS-PPP, PRIDE PPP-AR ve GAMIT/TRACK yazılımlarıyla elde edilen sonuçlar incelendiğinde deprem anında ZONG, BILE ve KRBK istasyonlarının doğu ve kuzey bileşenlerinde benzer davranışlar yakalanmıştır. Her üç istasyonun kuzey bileşeninde gürültü fazla olduğundan deprem dalgasının ulaşma süresi ve koordinat değişimi belirlenememiştir. Üç istasyonun doğu bileşeninde de deprem dalgalarının ulaşma süreleri ve koordinat değişimleri GAMIT/TRACK yazılımı ile elde edilmiştir.

SLEE istasyonunda her üç yazılımın sonuçları incelendiğinde doğu ve kuzey bileşenlerde gürültü fazla olduğundan deprem dalgasının ulaşma süresi ve koordinat değişimi belirlenememiştir (Şekil 8). Deprem merkez üssüne en yakın istasyon olan HEND istasyonuna deprem dalgasının ulaşma hızı 2.3 km/s olarak hesaplanmıştır. Aynı hız değeri deprem merkez üssünden yaklaşık 88 km uzaklıkta bulunan IZMT istasyonu için elde edilmiştir. Bu iki istasyon için hesaplanan hız değeri tüm hesaplanan hız

değerleri arasında en küçük değer olmuştur. Bu istasyonlar arasında deprem dalgasının en büyük hız değeri 3.9 km/s olarak KRBK istasyonunda hesaplanmıştır. En uzak istasyon olan ISTN istasyonuna ise 3.1 km/s hızda ulaştığı belirlenmiştir. Çizelge 1’de deprem dalgasının yayılma hızlarının farklı olmasının nedenleri olarak; tesislerin farklı jeolojik formasyonlar üzerinde, bina üstünde ya da zeminde bulunması ve veri örneklem aralığının 1-Hz olabileceği düşünülmektedir.

5. Kaynaklar

- Aktug, 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 the Aegean extensional region, *Turkish Journal of Earth Sciences*, **30**: 718-737
- Bezicioğlu, M., Yiğit, C.Ö., Bodur, M. N., 2018. Kinematik PPP-AR ve geleneksel PPP yöntemlerin performanslarının değerlendirilmesi: Antarktika Yarımadası örneği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 162-169.
- Bezicioğlu, M., Karadeniz, B., Yiğit, C.Ö., Dindar, A. A., Tiryakioğlu, I., Aktug, B., Real-time precise point positioning (RT-PPP) for capturing seismic waveform and coseismic displacement, October 2021. Conference: 6th International Conference on Earthquake Engineering and SeismologyAt: Gebze/Turkey
- Bock, Y., Prawirodirdjo, L., Melbourne, T. I., 2004. Detection of arbitrarily large dynamic ground motions with a dense high rate GPS network. *Geophysical Research Letters*, **31**, L06604.
- Doğan, O., Solak, H. İ., Eyübagil, E. E., 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*, 362-373.
- Fang, R. X., Shi, C., Wang, G. X., Liu, J. N., 2014. Epicenter and magnitude of large earthquake determined from high rate GPS observations: a case study of the 2008 M8.0 Wenchuan earthquake. *Science China Earth Science*, **57**, 1645-1652.
- Gülal, E., Tiryakioğlu, I., Erdogan, S., Aykut, N. O., Baybura, T., Akpınar, B., Telli, A. K., Ata, E., Gumus, K., Taktak, F., Yılmaz, I., Öcalan, T., Kalyoncuoğlu, U. Y., Dolmaz, M. N., Elitok, Ö., Erdoğan, H., Soycan, M., 2013. Tectonic activity inferred from velocity field of GNSS measurements in southwest of Turkey. *Acta Geodaetica et Geophysica*, **48**, 1945–1957.
- Karadeniz, B., Bezicioğlu, M., Bilgen, Ö. F., Yiğit, C.Ö. , 2021. GPS/Galileo PPP-AR ve PPP yöntemlerinin doğruluklarının gözlem süresi ve uydu kombinasyonları açısından incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 1377-1392.
- Kouba, J., 2003. Measuring seismic waves induced by large earthquakes with GPS. *Studia Geophysica et Geodaetica*, **47(4)**, 741-755.
- Larson, K. M., Bodin, P., Gombert, J., 2003. Using 1Hz GPS data to measure deformations caused by the Denali fault earthquake. *Science*, **300**, 1421-1424.
- Larson, K. M., 2009. GPS seismology. *Journal of Geodesy*, **83**, 227-233.
- Özbulat, Ö., Şafak Yaşar, Ş., Tiryakioğlu, İ., 2022. Hassas nokta konumlama yönteminde GNSS ölçü süresi-konum doğruluğu ilişkisinin araştırılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 814-823.
- Tiryakioğlu, I., 2015. Geodetic aspects of the 19 May 2011 Simav earthquake in Turkey. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*. **6 (1)**, 76-89.
- Tiryakioğlu, I., Yiğit, C.O., Yavaşoğlu, H., Saka, M.H., Alkan, R.M., 2017a. The Determination of interseismic, 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., Yavaşoğlu, H., Uğur, M.A., Özkaymak, Ç., Yılmaz, M., Kocaoğlu, H., Turgut, B., 2017b. 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., Aktug, B., Yiğit, C.O., Yavaşoğlu, H. H., Sözbilir, H., Özkaymak, Ç., Poyraz, F., Taneli, E., Bulut,

F., Dogru, A., Özener, H., 2017c. Slip distribution and source parameters of the 20 July 2017 Bodrum-Kos earthquake (Mw6.6) from GPS observations. *Geodinamica Acta*, **30(1)**, 1-14.

Uzel, T., Eren, K., Gülal, E., Tiryakioğlu, I., Dindar, A. A., Yilmaz, H., 2013. Monitoring the tectonic plate movements in Turkey based on the national continuous GNSS network. *Arabian Journal of Geosciences*, **9**, 3573-3580.

Yavasoglu, H., Tari, E., Tuysuz, O., Cakir, Z., Ergintav, S., 2011. Determining and modeling tectonic movements along the central part of the North Anatolian Fault (Turkey) using geodetic measurements. *Journal of Geodynamics*, **51(5)**, 339-343.

Yigit, C.O., 2016. Experimental assessment of postprocessed kinematic Precise Point Positioning method for structural health monitoring. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, **7(1)**, 360-383.

Yigit, C.O., El-Mowafy, A. , Dindar, A. A., Bezcioglu, M., Tiryakioğlu, İ., 2021. Investigating Performance of High-Rate GNSS-PPP and PPP-AR for Structural Health Monitoring – Dynamic Tests on Shaking table. *Journal of Surveying Engineering*, **147(1)**, 360-383.

İnternet kaynakları

1-<https://deprem.afad.gov.tr/assets/pdf/23kasim2022GolyakaDuzceMW59.pdf>, (17.12.2022)

2-<http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/2/23-kasim-2022-saridere-golyaka-duzce-depremi-mw6-0/>(17.12.2022)

3-<https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/eventpage/us7000irp8/executive>(17.12.2022)

4-https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/deprem/pdf/23.11.2022_Duzce_Golyaka.pdf, (17.12.2022)

5-<https://www.tusaga-aktif.gov.tr/Web/DepremVerileri.aspx> (10.12.2022)

Araştırma Makalesi / Research Article

C1-C2 Noktalarının Enterpolasyon Yöntemiyle Elde Edilen GNSS Hızlarına Ait Doğrulukların AraştırılmasıHülya BALABAN¹, Halil İbrahim SOLAK^{2,4}, İbrahim TİRYAKIOĞLU^{3,4}¹ İller Bankası 6. Bölge Müdürlüğü, Proje ve Mekânsal Planlama Müdürlüğü, Konya.² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Uzaktan Eğitim Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Afyonkarahisar.³ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.⁴ Afyon Kocatepe Üniversitesi Deprem Uygulama ve Araştırma Merkezi, Afyonkarahisar.

Sorumlu yazar e-posta*: balabanhulya066@gmail.com.

hbsolak@aku.edu.tr.

itiryakioglu@aku.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6726-1043>ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5286-0369>ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4954-7109>

Geliş Tarihi: 14.01.2023

Kabul Tarihi: 08.06.2023

Anahtar kelimelerGNSS; Noktasal
Hız; Türkiye Ulusal
Referans Çerçevesi
(TUREF)**Öz**

Bu çalışmada, Afyonkarahisar ve civar illerde bulunan C1 ve C2 noktalarının geçmiş dönemlerde enterpolasyonla hesaplanan hızları ile Harita Genel Müdürlüğü tarafından yayınlanan güncel hız alanı kullanılarak hesaplanan hızları karşılaştırılıp, değerlendirilmiştir. Elde edilen güncel hızlar ile geçmiş dönemdeki hızlar arasındaki farklar incelenmiş ve bileşen bazında fark haritaları oluşturulmuştur. Fark haritaları incelendiğinde bileşen bazında farkın yüksek çıktığı değerlerin X bileşeninde 17 mm/yıl, Y bileşeninde 14 mm/yıl, Z bileşeninde ise 14 mm/yıl olduğu görülmüştür.

Investigation of Accuracy of GNSS Velocities of C1-C2 Sites Obtained by Interpolation Method**Keywords**GNSS; Velocity; Turkey
National Reference
Frame**Abstract**

In this research, the velocities of C1 and C2 sites in Afyonkarahisar and its surroundings, which were calculated by interpolation in the past (published by the TKGM) and present (published by the HGM), were compared. The differences at each site were calculated using these two velocity fields and difference maps were created for each coordinate component. The results obtained show that the differences between the two velocity fields reach 10 mm/yr. Maximum differences were figured out to be 17 mm/yr for the X component, 14 mm/yr for the Y component and 14 mm/yr for the Z component.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Alp-Himalaya kuşağı üzerinde bulunan ülkemiz; Anadolu plakası ile Avrasya-Arabistan levhalarının çarpışması, Afrika levhasının Ege Denizi altına dalması sonucu şekil değişikliğine uğramıştır (Duman vd. 2017). Avrasya ve Arabistan levhalarının çarpışması sonucu batıya yönelik hareket eden Anadolu Levhası içinde ve levhanın etrafında meydana gelen tektonik deformasyonlar ve bunların neden olduğu deprem etkinliği ülkemizin sismotektoniğini etkilemektedir (Duman vd. 2017).

Ülkemizde geçmişten bugüne birçok deprem meydana gelmiştir. 1900 yılı ve öncesinde 200'den fazla yıkıcı depremin meydana geldiği, bu depremlerin birçok medeniyetin yıkılmasına bile neden olduğu bilinmektedir. 1900 ile 2023 yılları arasında ülkemizde ve çevresinde büyüklüğü 6 ve üzerinde olan 208 büyük deprem kayıtlara geçmiştir (Duman vd. 2017, AFAD).

Ülkemiz böylesine aktif bir tektoniğe sahip iken meydana gelen depremlerde güncel jeodezik ölçü doğruluğunun çok üstünde büyüklüğe varan düşey ve yatay yer kabuğu hareketleri oluşturmaktadır. Bu sayede jeodezik GNSS (Global Navigation Satellite

System) ölçülerinden elde edilen sonuçlarla bu hareketler modellenenmektedir (Ayhan vd. 2001).

Türkiye’de, kurulduğu günden bu yana bölgesel ve statik bir jeodezik datum olan European Datum 1950 (ED-50) olarak hizmet veren Türkiye Ulusal Yatay Kontrol Ağı (TUYKA); tektonik hareketler sonucu deformasyona uğramış ve yüksek konumlama doğruluklarına cevap veremez hale gelmiştir. Bu nedenle de tektonik hareketleri de içinde bulunduran modern, kinematik ve yer merkezli bir sistemde 3 boyutlu bir ağın kurulması ihtiyacı duyulmuş ve 1997-1999 yılları arasında gerçekleştirilen çalışmalarla 594 noktalı olarak Türkiye Ulusal Temel GNSS Ağı (TUTGA-99) kurulmuştur (Ayhan vd. 2002, Cingöz vd. 2020).

Daha sonra meydana gelen 1999 İzmit ve Düzce depremi ile 2000 Çerkeş/Çankırı depremlerinin büyük bir alanda oluşturduğu düşeyde ve yatayda yer değiştirmeler sebebiyle, 2000 ve 2001 yıllarına ait özellikle deprem alanlarını içeren noktalarda yapılan ölçülerle yenilenerek TUTGA-99A tanımlanmış ve sıklaştırma çalışmaları ile nokta sayıları günümüzde 864’e ulaşmıştır (Ayhan vd. 2002, Harita Dergisi Temmuz 2020, 164).

Bu depremlerin etkisiyle Türkiye Ulusal Temel GPS Ağı (TUTGA) noktalarının koordinatlarında ve hızlarında oluşan değişimlerden kaynaklı; ülkemizde kadastral çalışmalarda kullanılan C1 ve C2 dereceden noktaların hızları da etkilenmiştir. Büyük Ölçekli Harita Ve Harita Bilgileri Üretim Yönetmeliğinde (BÖHHBÜYY) “C1 Derece Noktalar için üst derecedeki ağlara dayalı, baz uzunluğu 15-20 km olan C2 Derece Noktalar için kenar uzunluğu 5 km olan noktalardır” ifadeleri kullanılmaktadır. Bu noktaların hızları TUTGA ve TUSAGA-Aktif (Türkiye Ulusal Sabit GNSS Ağı) verileri ile gerekli kestirmeler yapılarak hesaplanmaktadır. 2022 yılında enterpolasyon kaynaklı hız problemlerini çözmek için Harita Genel Müdürlüğü (HGM) tarafından ulusal hız alanı yayımlanmıştır. Bu araştırmada farklı dönemlerde enterpolasyon ile elde edilen kadastral nokta hızlarının güncel hızları hesaplanmıştır. Elde edilen hızlar arasındaki farklar ile bölgesel hız değişim haritaları üretilmiştir.

2. C1 ve C2 Noktalarının Datum Dönüşümü ve Hız Alanlarının Üretilmesi

Ülkemizde bulunan C1 ve C2 noktalarının hızları enterpolasyon yöntemiyle yani geçmiş yıllarda elde

edilen hızlarla hesaplanmıştır. Enterpolasyon yönteminde kullanılan hızlar ise Harita Genel Müdürlüğü (HGM) tarafından hazırlanan ve sunulan TUTGA ve TUSAGA-Aktif verileri ile gerekli kestirmeler yapılarak hesaplanmıştır. Harita Genel Müdürlüğü (HGM) tarafından elde edilen hızlar ise zamana bağlı olarak değişkenlik göstermiş ve bu değişimlerin nedenine inildiğinde pek çok etkenin neden olduğu görülmüştür. Bu etkenlerden bazıları tektonik hareketler sonucu meydana gelen değişiklikler ve ölçü sayısındaki veri yetersizliği olarak sıralanabilir. Ülkemizde meydana gelen depremlerin etkisiyle noktaların hızlarında ve koordinatlarında değişimler meydana gelmektedir. Post sismik dönem yani deprem sonrası dönem depremin büyüklüğüne göre 1-2 ay ile 5-15 yıl arasında sürebilmektedir (Tiryakioğlu vd. 2017a, Tiryakioğlu vd. 2017b). Bu süre içerisinde noktaların hızlarının ve koordinatlarının yeniden hesaplanması, revize edilmesi gerekmektedir. Hızları etkileyen bir diğer unsur ise hızı belirleyecek yeterli parametrelerin olmamasıdır.

2011 yılında ülkemiz için hız alanı belirlenirken fay hatları dikkate alınmamıştır. Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgileri Üretim Yönetmeliği (BÖHHBÜY)’ne göre üretilen C1, C2 ve C3 noktalarının hızlarının hangi TUTGA ve TUSAGA Aktif noktasından belirleneceği ve hangi enterpolasyon yöntemini seçeceği kullanıcının kendisine bırakılmış olup, hızların değiştiği ana fay sistemleri için bir metot belirtilmemiştir. Günümüzde yapılan GPS ölçülerinde elde edilen koordinatları epok kaydırma işlemleri uygulanmaktadır. Epok kaydırma işleminde BÖHHBÜYY’ne göre aşağıdaki eşitlik (1) kullanılmaktadır. Bu noktada T ölçü epodur ve V_x , V_y ile V_z noktanın TUSAGA-Aktif istasyonundan hesaplanmış olan son hızlarıdır.

$$\begin{bmatrix} X(T) \\ Y(T) \\ Z(T) \end{bmatrix}_{TUTGA} = \begin{bmatrix} X(T_0) \\ Y(T_0) \\ Z(T_0) \end{bmatrix}_{TUTGA} + (T - T_0) \cdot \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{bmatrix}_{TUTGA} \quad (1)$$

C1 ile C2 derece noktaların referans epodundaki koordinatlarının elde edilmesine yönelik olarak da bu noktaların hızları TUTGA ile TUSAGA-Aktif nokta hızlarının enterpolasyonu ile hesaplanmaktadır. Buna yönelik olarak BÖHHBÜYY’e göre aşağıda yer alan eşitlik (2) kullanılmaktadır (BÖHHBÜYY, 2018).

$$\begin{bmatrix} X(T_0) \\ Y(T_0) \\ Z(T_0) \end{bmatrix}_{T_{UREF}} = \begin{bmatrix} X(T) \\ Y(T) \\ Z(T) \end{bmatrix}_{T_{UREF}} + (T_0 - T) \cdot \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{bmatrix}_{MODEL} \quad (2)$$

Nokta hızlarının hesabında genel olarak mesafe ile ters orantılı entropolasyon metodu kullanılır. Söz konusu metotta öncelikle 3 boyutlu uzayda koordinatla hızları bilinen noktaların P noktasındaki uzaklıkları eşitlik (3) ile elde edilir.

$$S_1 = \sqrt{(X_1 - X_P)^2 + (Y_1 - Y_P)^2 + (Z_1 - Z_P)^2} \quad (3)$$

Her 3 noktanın P noktasına uzaklığı bulunmasının ardından aşağıda yer alan eşitliklerin yardımı ile P noktasının hızı entropolasyon yöntemi ile bulunmaktadır.

$$V_{xP} = ((V_{x1}/S_1) + (V_{x2}/S_2) + (V_{x3}/S_3)) / ((1/S_1) + (1/S_2) + (1/S_3))$$

$$V_{yP} = ((V_{y1}/S_1) + (V_{y2}/S_2) + (V_{y3}/S_3)) / ((1/S_1) + (1/S_2) + (1/S_3)) \quad (4)$$

$$V_{zP} = ((V_{z1}/S_1) + (V_{z2}/S_2) + (V_{z3}/S_3)) / ((1/S_1) + (1/S_2) + (1/S_3))$$

Burada;

S: Sabit noktalar ile koordinatı hesaplanacak noktalar arası uzaklık;

V_x, V_y ve V_z; sabit noktaların kartezyen hızlarını göstermektedir.

Bu formüllerle yeni tesis edilen P noktasının entropolasyon yöntemi ile hızları belirlenebilmektedir (BÖHHBÜYY, 2018).

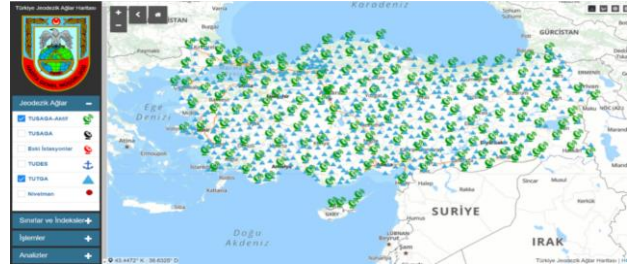
3. Çalışma Alanı

Çalışma alanı olarak Ege, Akdeniz ve İç Anadolu bölgelerinde bulunan Afyon, Kütahya, Uşak, Manisa, Isparta, Konya, Eskişehir, Ankara, Bursa illeri seçilmiştir. Bu illerin sınırları içerisinde kalan 19 adet TUSAGA-Aktif noktası ve 28 Adet TUTGA noktası çalışma kapsamında kullanılmıştır. Bu noktaların seçiminde Harita Genel Müdürlüğü web sayfasında periyodik olarak yayın yaptığı dergilerinden olan (Kurt vd. 2020) makalesinde kullanılan yatay konum farkları haritasındaki büyük değişikliklerin meydana geldiği yerler çalışma bölgesi olarak alınmıştır (Şekil 1). Seçimi yapılan bölgelerin TUTGA ve TUSAGA-Aktif noktaları ile bağlantısı Harita Genel Müdürlüğü Türkiye Jeodezik Ağlar Haritasında (Şekil 2)'de yer

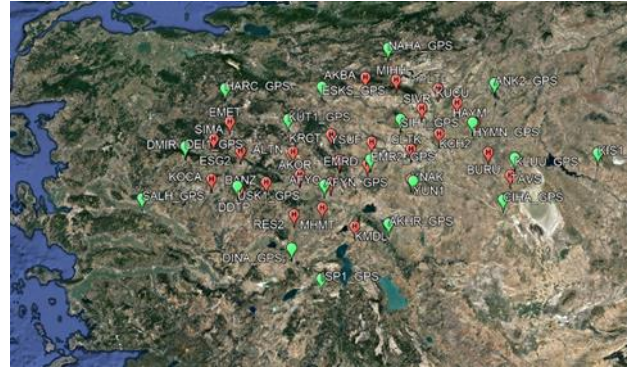
alan noktalarla eşleştirilerek TUTGA ve TUSAGA-Aktif noktaları saptanmıştır.



Şekil 1. Yatay konum farkları haritası.



Şekil 2. HGM Türkiye Jeodezik Ağlar Haritası (TUTGA ve TUSAGA-Aktif).



Şekil 3. Çalışma bölgesinde kullanılan TUTGA ve TUSAGA-Aktif noktalarının dağılımını gösteren harita (Google Earth ekran görüntüsü).

4. Verilerin Analizi

Bu çalışma bölgesi içinde bulunan TUTGA ve TUSAGA-Aktif noktalarının 1992-2021 yılları arasında hesaplanan hız verileri ile ölçü epokları HGM'den resmi yazı ile temin edilmiştir. Bu veriler kullanılarak farklı dönemlerde hesaplanan hızlar için bölgesel bir hız alanı oluşturulmuştur. Böylelikle çalışma alanı içerisindeki her bölge için entropolasyon yöntemi ile noktasal hızlar elde edilmiştir. Ancak tez çalışması devam ederken 2022 yılı Haziran ayında Harita Genel Müdürlüğü (HGM) tarafından Türkiye Ulusal Hız Alanı (TUREF Hız Alanı) web sitelerinde yayınlanmıştır (İnt. Kyn. 1).

Bu hız alanı için Harita Genel Müdürlüğü'nün envanterindeki tarihsel GPS verileri yeniden değerlendirilmiş, zaman serileri incelenmiş ve uyumsuz olanlar ayıklanmıştır (Kurt vd. 2020). GPS kampanyaları uzun zaman 3 gün tekrarlı şekilde günde minimum 8 saat olarak yapılmıştır. Böylelikle merkezleştirme hatalarının önüne geçilmesi sağlanmıştır. Bununla beraber IGS ürünlerindeki gelişmeler, yörüngedeki uydu sayılarının artırılması ve zorunlu merkezleştirmeli yeni aparatların kullanıma başlamasıyla uzun dönem zaman serileri olan noktalarda bir gün 8 saat ölçüler yapılmaya başlanmıştır.

Bu veri setinde, kullanıcıların yönetmeliğe göre hız kestiriminde kullanabildikleri TUTGA ve TUSAGA-Aktif noktalarına ilave olarak, nokta çözünürlüğünü artırmak amacıyla Harita Genel Müdürlüğü'nde mevcut jeodinamik, mareograf istasyonlarında bulunan GPS noktaları ile bazı kurum ve belediyelerin istasyonları da yer almaktadır (İnt. Kyn. 2). Belirlenen nokta hızlarından yola çıkarak tüm noktalar istatistiksel olarak anlamlı 5 bölgeye ayrılmıştır. Çalışmada oluşturulan bölgeler ve TUREF hızları verilmiştir. Bu bölgelerden oluşturulan 6'x6' çözünürlüklü grid dosyaları ile kullanıcının konumunu girdiği noktada hız bilgisini elde etmesini sağlayan bir uygulama geliştirilerek HGM web sitesinde Harita Genel Müdürlüğü (HGM) tarafından Türkiye Ulusal Hız Alanı (TUREF Hız Alanı) adresinde kullanıcıların hizmetine sunulmuştur (İnt. Kyn. 1).

Bu web sitesinde hız kestirimi yapılacak noktanın enlem ve boylam konum bilgisine dayalı olarak TUREF Datumu-ITRF 96 hızları (Vx, Vy, Vz) sorgulanabilmektedir. Web sitesine dair ekran görüntüsü Resim 1'de gösterilmiştir.

TUREF HIZ ALANI-2020

Hız Kestirimi Yapılacak Noktanın Enlem ve Boylamını Giriniz: (Nokta Türkiye sınırları içerisinde olmalıdır)

Enlem (°):

Boylam (°):

Sonuçlar (TUREF Datumu-ITRF96 Hızları) :

Vx (m/yıl): -0.00609

Vy (m/yıl): 0.00031

Vz (m/yıl): 0.00471

Resim 1. HGM web sitesinde hız kestirimi yapılacak noktanın enlem ve boylam bilgisine dayanarak Vx, Vy, Vz (m/yıl) hızlarını sorgulama ekranı.

HGM den alınan veriler kullanılarak Enterpolasyon yöntemiyle hesapladığımız hızlar ile web sitesindeki hızlar karşılaştırılmış ve anlamlı farklar bulunamamıştır. Bu nedenle çalışma boyunca HGM tarafından yayınlanan hızlar referans alınmıştır.

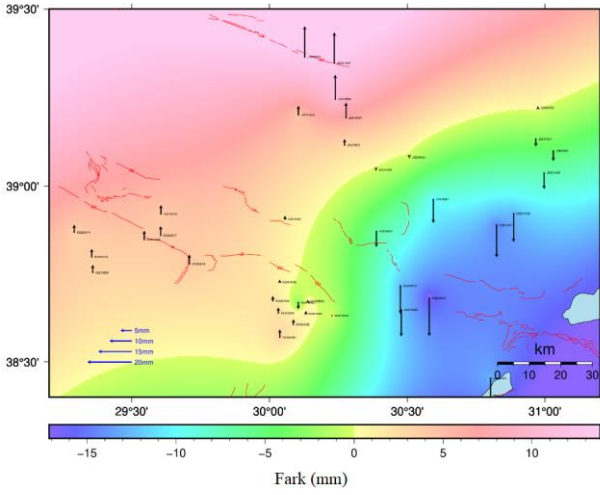
Daha sonra çalışma alanı içerisinde bulunan ve hızları TUTGA hızlarından enterpolasyonla elde edilen (geçmiş dönemlerde hesaplanan) C1 ve C2 noktalarının tespiti işlemine geçilmiştir. Bu noktaların tespitinde Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü tarafından kurulan Harita Bilgi Bankası (HBB) Portalı kullanılmıştır. Bu portal ülke düzeyinde büyük ölçekli mekânsal bilgi sistemlerinin oluşturulması hedefine yönelik olarak harita yapan ve yaptıran kuruluşlarca gelişen teknolojinin faydalarından da yararlanarak oluşturulan haritalara ait bilgi ve belgelere ilişkin meta verilerin ilgili kurumlarca girişine, güncellenmesine ve internet üzerinden sunumuna ve bu sayede mükerrer harita üretimi ile kaynak israfının önlenmesi hedefine yönelik geliştirilen bir Mekânsal Bilgi Sistemidir (İnt. Kyn. 3). Bu sistemde pafta bazında sorgulanan bölgedeki C1, C2 noktalarının Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü Harita Dairesi Başkanlığı'nın sunduğu veriler listelenmektedir. Bu veriler arasında nokta numarası, koordinat türü, pafta adı, koordinat bilgileri, Vx, Vy, Vz hızları, noktaların üretim yılı, tesis yılları vb. bulunmaktadır.

Nokta No.	Nokta Adı	Koordinat Türü	Pafta Adı	X	Y	Z	X Sigma	Y Sigma	Z Sigma	
4	K2210006	Geoğraf Koordinat	K22-B	5481382.408	5420795.388	5970212.575	5.0000000	5.0000000	5.0000000	
6	K2210010	Geoğraf Koordinat	K22-B	5489221.453	5440412.234	5970723.493	5.0148000	5.0148000	5.0148000	
7	K2210014	Geoğraf Koordinat	K22-B	5519745.083	5433022.897	5965489.384	-	-	-	
8										
9										
10										
11										
12										
Nokta No.	Hiz. Yılı	Datum	Elipsoid Yık.	Enlem	Boylam	Tesis Türü	Vx	Vy	Vz	
14	K2210006	-	5421.08040000	38.754861	29.534807	-	0.0000000	0.0000000	0.0000000	
15	K2210010	-	5178.70620000	38.794829	29.534873	PL/VE	0.0000000	0.0000000	0.0000000	
16	K2210014	5.00000000	505.98050861	38.869535	29.291285	PL/VE	0.0000000	0.0000000	0.0000000	
17										
18										
19										
20										
21										
22										
Nokta No.	DÖNEM	Genişlik	Elipsoid	Trs. Y. Raman	Projeksiyon Y.	Projeksiyon X	Proje No	Referans	Nokta Türü	Üretim Yılı
23	K2210006	2 GR50D	-	544229.55120000	5291485.81040000	5005	2005	C1-AGA		2007
24	K2210010	2 GR50D	-	548977.10900000	5294625.21100000	2005	2005	C2-SGA		2007
25	K2210014	2 GR50D	-	551851.80281000	5406245.48820000	2005	2005	C2-SGA		2009
26										
27										
28										
29										
30										
31										
32										
Özellikler	Proje Müdürlüğü	Kontrol Müdürlüğü								
33	Tarih	Tarih								
34	Aktif Yıllar	Aktif Yıllar								
35	İmza	İmza								

Şekil 4. Seçilen C1 ve C2 noktalarının tablo değerleri.

5. Hız Farklarının Hesaplanması ve Bulgular

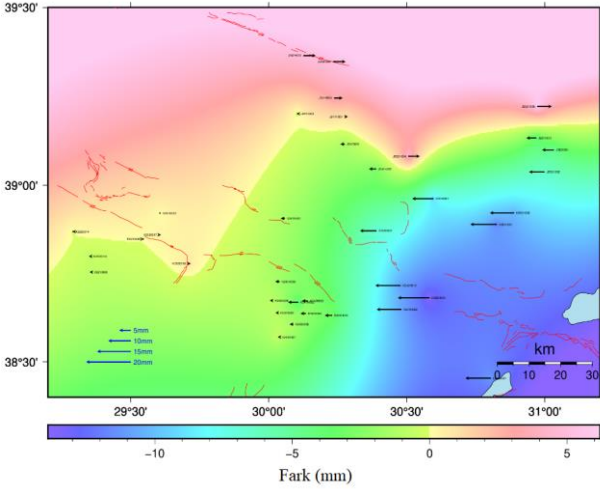
Çalışma bölgesi içinde bulunan C1 ve C2 noktalarının nokta numarası, nokta türü, enlem, boylam bilgileri ve enterpolasyon yöntemiyle (geçmiş dönemlerde) hesaplanan hızları, üretim yılları ve referans yılları Harita Bilgi Bankası'ndan elde edilmiştir. Çizelgede yer alan hızların güncel TUREF hızlarıyla karşılaştırılabilmesi için ITRF-96, 2005 epoğundaki hızlar alınmıştır.



Şekil 5. X bileşenindeki hız farkları grafiği.

Şekil 5 incelendiğinde, X bileşenindeki hız farklarının en yüksek olduğu değerin 17 mm/yıl olduğu görülmektedir. Ayrıca farkların ortalaması (mutlak değer) 6 mm/yıl olarak hesaplanmıştır.

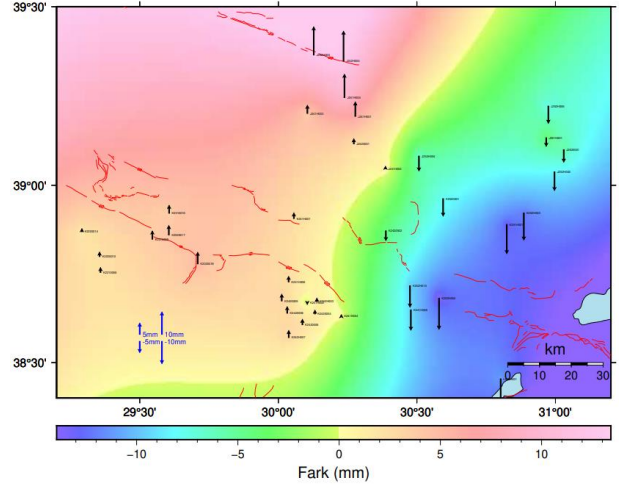
Farkların en yüksek olduğu noktalar K252H004(C2), K251H001(C1), K252H003(C2), K242H010(C2) nokta numaraları olup Afyonkarahisar ilinin Çay-Bolvadin-Çobanlar ilçe yakınlarında yer almaktadırlar.



Şekil 6. Y bileşenindeki hız farkları grafiği.

Şekil 6 incelendiğinde, Y bileşenindeki hız farklarının en yüksek olduğu değerin 14 mm/yıl olduğu görülmektedir. Ayrıca farkların ortalaması (mutlak değer) 4.25 mm/yıl olarak hesaplanmıştır.

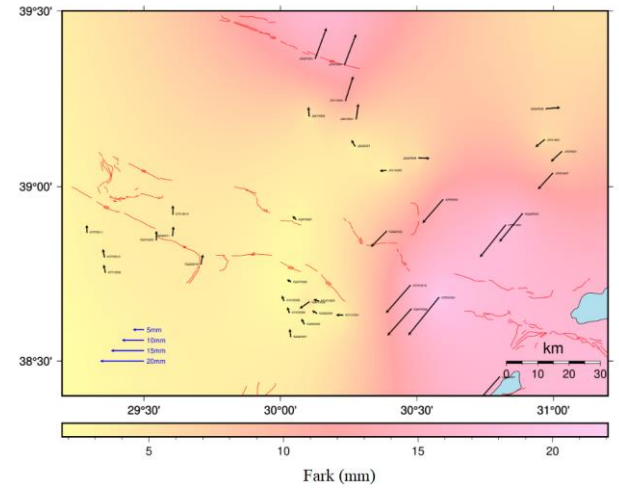
Farkların en yüksek olduğu noktalar K252H004(C2), K251H001(C1), L251H001(C1), K242H010(C2) nokta numaraları Afyonkarahisar ili Çay-Bolvadin-Çobanlar ilçesi yakınlarında yer almaktadırlar.



Şekil 7. Z bileşenindeki hız farkları grafiği.

Şekil 7 incelendiğinde, Z bileşenindeki hız farklarının en yüksek olduğu değerin 14 mm/yıl olduğu görülmektedir. Ayrıca farkların ortalaması (mutlak değer) 6 mm/yıl olarak hesaplanmıştır.

Farkların en yüksek olduğu noktalar K252H004(C2), K251H001(C1), K252H003(C2), L251H001(C1) nokta numaraları olup Afyonkarahisar ili Çay-Bolvadin-Çobanlar ilçesi yakınlarında yer almaktadırlar.



Şekil 8. XY bileşenindeki hız farkları grafiği.

Yukarıdaki fark haritaları incelendiğinde özellikle çalışma bölgesinin güneydoğusu ve kuzeyinde farkların maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir. Bu hız farklarının (bileşen bazındaki) büyüklükleri o noktanın gerçek hızından bile 2 kat fazla olduğu görülmüştür. Bu farkın temel sebebi C1 ve C2 noktalarının tesis edildiği yıllarda noktanın hızlarının hesaplanmasında (enterpolasyon yöntemiyle) kullanılan TUTGA noktalarının noktaya olan uzaklığı ve hız doğruluğunun etkili olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle bölgede bulunan TUTGA noktalarının

HGM'den temin edilen ölçü epoklarından C1 ve C2 noktalarının tesis yılında anlamlı hız verilerinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bir TUTGA noktasının anlamlı bir hızının hesaplanabilmesi için geçmiş yıllarda en az 3 kampanya statik GNSS ölçüsünün olması gerekmektedir. HGM'den elde edilen GNSS ölçü dönemlerinde yapılan incelemelerde bölgede bulunan TUTGA noktalarının C1 ve C2 noktalarının tesis yıllarından önce en az 2 tane ölçüsü olan noktalar (ALYT Hariç) olduğu görülmüştür. Ancak özellikle hız farklarının maksimum seviyede olduğu bölgelerde 2002 yılında meydana gelen 6.2 mw büyüklüğündeki Çay-Sultandağı depremi sonrası post sismik dönem etkisinin olduğu görülmüştür. Deprem sonrası dönemde bölgedeki TUTGA noktalarının hızlarının güncelleme çalışmalarına (yeniden hesaplanılmasına) başlanmış olduğu ve düşük doğrulukta (2 kampanya veri olmasından dolayı) olan TUTGA hızlarının yeniden hesaplandığı düşünülmektedir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Harita Genel Müdürlüğü'nden temin edilen TUTGA noktaları 1992-2020 yılları arası ölçüm epokları çizelgesi.

Nokta Adı	1.epok tarihi	2.epok tarihi	3.epok tarihi	4.epok tarihi	5.epok tarihi	6.epok tarihi	7.epok tarihi
EMRD_GSU	2003.544	2016.318	2017.448				
KMDL_GPS	1997.859	2001.555					
KMDL_GSU	2003.544	2005.347	2014.352	2016.433	2017.541		
ALYT_GPS	2005.347	2011.495	2016.318	2017.634			
AFYO_GPS	1992.693	1994.771	1996.712	1997.859	1998.73	2000.709	2001.555
AFYO_GSU	2003.544	2005.347	2011.495	2016.318			
MHMT_GPS	1997.859	2001.555	2003.544	2005.347	2016.318		
AKOR_GPS	1997.859	2003.590	2011.495	2016.357			

6. Tartışma ve Sonuç

Yatay yönde ve düşey yönde farkın yüksek çıktığı Batı Anadolu Fay (BAF) hattı üzerinde bulunan Afyonkarahisar ili ve çevresinde bulunan C1 ve C2 noktalarının güncel Vx, Vy ve Vz hızları ile geçmiş dönemlerde entropolasyon yöntemiyle hesaplanan GNSS hızları arasındaki fark karşılaştırılıp, nedeni araştırılmıştır.

Bu anlamda çalışma alanı içerisinde bulunan 19 adet TUSAGA-Aktif noktası ve 28 adet TUTGA noktası tespit edilip, çalışmada kullanılmıştır. Bu noktaların koordinat bilgileri ve GNSS hızları ilgili kurumlardan temin edilmiştir. Bu noktaların GNSS hızlarından yola çıkılarak kestirme yapılacak C1 ve C2 noktalarının hızları manuel olarak enterpole edilmiştir. Fakat bu tez çalışması süreci içerisinde (2022 yılı Temmuz ayında) Harita Genel Müdürlüğü

kendi web sayfasında kullanıcıların konumunu girdikleri noktanın hız bilgisini elde etmesini sağlayan "TUREF HIZ ALANI - 2020" adlı bir uygulama geliştirmiştir.

Hız kestirimi yapılacak noktanın enlem ve boylam bilgilerine bağlı olarak TUREF Datumu- ITRF 96 hızlarına (Vx, Vy, Vz) erişilebilmektedir. Bu bağlamda çalışma alanı içerisinde bulunan 15 adet C1 ve 23 adet C2 noktası hızları incelenmiştir.

Bu uygulama kapsamında çalışma bölgesi içerisinde bulunan C1 ve C2 noktalarının enlem ve boylam bilgileri girilerek TUREF Datumu-ITRF 96 hızları (Vx, Vy, Vz) sorgulatılıp, tablo haline getirilmiştir. Bunun yanı sıra hesaplanan hızların doğruluklarını tespit etmek amacıyla Harita Bilgi Bankası (HBB) web sitesinde çalışma bölgesi içerisinde bulunan C1 ve C2 noktalarının 1/25000 ölçekli haritada pafta numaraları tespit edilip, sorgulama yapılmıştır. Her bir pafta sınırları içerisinde kalan C1 ve C2 noktalarının; nokta numaraları, nokta türleri, enlem ve boylam bilgileri, entropolasyon yöntemiyle hesaplanan hızları, üretim ve referans yılları hakkındaki bilgiler listelenip, tablo haline getirilmiştir. Bu uygulamayı yaparken C1 ve C2 noktalarının üretim yılları ve referans yıllarının 2005 yılı ve sonrası olmasına dikkat edilmiştir.

İki farklı uygulamadan elde edilen bilgilerden yola çıkarak noktaların X, Y ve Z bileşenindeki TUREF hızları (Vx, Vy, Vz) karşılaştırılıp, bileşen bazında fark haritaları oluşturulmuştur.

Bu bağlamda X bileşeninde hesaplanan hızlar arasında farkın en yüksek çıktığı değer 17 mm/yıl olup, K252H004 numaralı C2 noktası olup bu nokta Ege bölgesinde Afyonkarahisar ilinin Salar kasabasının güneybatısında bulunmakta ve "AFYO, AKOR, MHMT" isimli TUTGA noktaları arasında yer almaktadır.

X bileşenindeki farkın yüksek çıktığı diğer noktalar ise 13-15 mm/yıl ile Afyonkarahisar il sınırı içerisinde bulunan C derece noktalarıdır. Y bileşenindeki hız farkları en yüksek 11- 14 mm/yıl hesaplanmıştır. Z bileşenindeki hız farkları ise 11-14 mm/yıl arasındadır. Bu C dereceli noktalar AFYO, AKOR, MHMT, EMRD, ALYT ve KMDL adlı TUTGA noktaları arasında bulunmaktadır.

Bu TUTGA noktaları 2002 yılında meydana gelen Mw:6.2 büyüklüğündeki Çay-Sultandağı depreminin etki alanında bulunduğu görülmektedir. Bu nedenle C1 ve C2 noktalarının üretim yıllarında bu TUTGA

noktalarının hızlarını yeterli doğrulukta hesaplayacak epokta ölçü olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte bölgenin post sismik dönemdeki hareketler kapsamında geçmiş dönem hareketlerinden farklı davranışta bulunduğu düşünülmektedir. Bununda TUTGA hızlarının kısa dönemdeki hızları üzerine olumsuz etkisi nedeniyle enterpolasyonla hesaplanan C1 ve C2 hızlarının hatalı hesaplanmış olma ihtimali üzerinde durulmaktadır. Özellikle büyük depremler sonrasında tesis edilecek olan C1 ve C2 derece noktaların koordinat hesaplamalarında deprem öncesi hızların kullanılması koordinat hesaplarında yanlışlıklar yapılmasına neden olmaktadır. Bu durum deprem sonrası atım ve hızlar hesaplanmayan noktalardan üretilen kadastral ve mühendislik çalışmalarında hatalara neden olabileceği potansiyeli taşımaktadır.

7. Kaynakça

- Aktuğ, B., Kılıçoğlu, A., Lenk, O., Özdemir, S., Sezer, S., 2011. *Türkiye Ulusal Temel GPS Ağı Güncel Koordinat ve Hızlarının Hesaplanması, Harita Genel Komutanlığı, Harita Dergisi, 145*, Ankara.
- Aktuğ, B., Kurt, M., Lenk, O., Özdemir, S., Parmaksız, E., Seymen, S., Sezer, S., 2011. *ED-50 (European Datum-1950) ile TUREF (Türkiye Ulusal Referans Çerçevesi) Arasında Datum Dönüşümü, Harita Genel Komutanlığı, Harita Dergisi, 146*, Ankara.
- Aktuğ, B., Ayhan, M. E., Demir, C., Fırat, O., Kılıçoğlu, A., Lenk, O., Özerkan, A., 2002. *Türkiye Ulusal Temel GPS Ağı-1999A (TUTGA-99A), Harita Genel Müdürlüğü, Harita Dergisi, Özel Sayı 16*, Ankara.
- Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgileri Üretim Yönetmeliği (BÖHHBÜY), 2018. Resmi Gazete, 26 Haziran 2018, **30460**.
- Cingöz, A., Kurt, A. İ., Özel, Ö., Özdemir, S., Peker, S., Simav, M., 2020. *Türkiye Ulusal Temel GNSS Ağı (TUTGA) Güncel Koordinat ve Hızlarının GNSS Verilerinin Yeniden Değerlendirilmesi Kapsamında Hesaplanması, Harita Genel Müdürlüğü, Harita Dergisi, 164*, 1-17, Ankara.
- Çınar, F., 2021. 21.07.2017 Bodrum-Kos Depremi Sonrası Bölgedeki GNSS Nokta Koordinatlarının Güncellenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51s, Afyonkarahisar
- Demirkol, E. Ö., Yıldırım, A., Gürdal, M. A., 2002. *Avrupa Datumu 1950 (ED-50) ile Dünya Jeodezik Sistemi 1984 (World Geodetic System 1984: WGS84) Arasında Datum Dönüşümü ve Askeri Uygulamaları, Harita Genel Komutanlığı, 15s*, Ankara.
- Duman, T. Y.(Ed.), Emre, Ö., Özalp, S., Çan, T., Olgun, Ş., Elmacı, H., Şaroğlu, F., 2017. *Türkiye ve Yakın Çevresindeki Diri Faylar ve Özellikleri. Türkiye Sismotektonik Haritası Açıklama Kitabı, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Özel Yayınlar Serisi 34*, 12 s, Ankara.
- Farhan, H. T., 2021. Farklı Analiz Merkezlerinden Yayınlanan Rapid Ve Ultra-Rapid Ürünlerinin Hassas Nokta Konumlama (Ppp) Performansının Analizi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 52s, Konya.
- İlvan, A., 2014. Mersin İli Toroslar İlçesi Örneğinde Lokal Datum Dönüşüm Parametrelerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, İstanbul.
- Kahveci, M., Yıldız, F., 2005. *GPS Teori ve Uygulama, Nobel Yayın Dağıtım, 215s*, İstanbul.
- Kahveci, M., 2010. *GPS/GNSS Gözlemlerini Değerlendirme Yöntemlerinde Son Gelişmeler, Jeodezi, Jeoinformasyon ve Arazi Yönetimi Dergisi, 102*, 3-9.
- Koca, B. ve Ceylan, A., 2018. *Uydu Konum Belirleme Sistemlerindeki (GNSS) Güncel Durum ve Son Gelişmeler, Geomatik, 3, 1*, 63-73.
- Koca, B., 2019. *GNSS Sistemlerindeki Güncel Durum Ve Son Gelişmelerin Güncellenmesi, Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 109s*, Konya.
- Mercan, H., 2006. *GPS Sıklaştırma Ağlarının Değerlendirme Stratejileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s*, İstanbul.

Sözbilir, H., Tiryakioğlu, İ., Özkaymak, Ç., Solak, H. İ., Yavaşoğlu, H. H., 2018. Batı Anadolu'daki Güncel Blok Hareketlerinin Jeodezik, Jeofizik ve Jeolojik Veriler Açısından Değerlendirilmesi, Türkiye Ulusal Jeodezi Komisyonu (TUJK) 2018 Sismojeodezik Çalışmalar, İzmir.

Şişman, Y., Dilaver, A., 2005. Datum Dönüşümünde Kalite Kontrol, TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası 10. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı, Ankara.

Tiryakioğlu, İ., 2012. GNSS Ölçüleri İle Güneybatı Anadolu' daki Blok Hareketleri ve Gerilim Alanlarının Belirlenmesi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 110s, İstanbul.

Tiryakioğlu, İ., Yavaşoğlu, H., Ugur, 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, İ., Aktuğ, B., Yiğit, C.O., Yavaşoğlu, H.H., Sözbilir, H., Özkaymak, Ç., Poyraz, F., Taneli, E., Bulut, F., Doğru, A., Özener, H., 2017b. GPS Ölçülerinden 20 Temmuz 2017 Kos Depremi (Mw6.6) Kaynak Parametrelerinin Belirlenmesi, 21. Aktif Tektonik Araştırma Gurubu Toplantıları (ATAG 21), 26-28 Ekim 2017, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar.

Toker, K., 2015. Türkiye'de Çeşitlerine Göre Kadastro Süreçlerinin Analizi, Proceeding of the World Cadastre Summit 2015, İstanbul.

Toydemir, T., 2019. Sultandağı fayında Jeodezik Gerinim (Strain) ile İstatistiksel Depremsellik Verilerinin İlişkilendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 73s, Afyonkarahisar.

Üstün, A., 1996. Datum Dönüşümleri, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97s, İstanbul.

Yalçın, B., 2007. Yerel Bir Ağda GPS Ölçü Süresinin Nokta Konum Doğruluğuna Etkisinin

Araştırılması, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 153s, Konya.

İnternet Kaynakları

1-<https://turefhizalani.harita.gov.tr/>, (08.03.2023)

2-<https://www.harita.gov.tr/sunum/>, (08.03.2023)

3-<https://hbb.tkgm.gov.tr/home/>, (08.03.2023)

Araştırma Makalesi / Research Article

Hassas Nokta Konumlama (PPP) Tekniğinin Ağaçlık Alanlardaki Konum Belirleme Performansının CSRS-PPP Yazılımı Kullanılarak İncelenmesi**Berkant KONAKOĞLU^{1*}, Serhat ŞENSES¹**¹Amasya Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, 05100, Amasya, Türkiye.Sorumlu yazar e-posta*: berkantkonakoglu@amasya.edu.tr
serhat.senses@amasya.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8276-587X>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9648-5844>

Geliş Tarihi: 22.02. 2023

Kabul Tarihi: 08.06.2023

Öz

GNSS teknolojisi, orman kaynaklarının araştırılması ve izlenmesi için güçlü bir araç haline gelmiştir. Ancak, ormanlık/ağaçlık alanlarda orman örtüsü GNSS sinyalleri ve uydu sayısı üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Bu yüzden hassas konum belirlemek mümkün olmayabilmektedir. Uydu jeodezisinde ve analiz tekniklerinde yaşanan gelişmeler ile sadece bir GNSS alıcısı kullanarak üzeri açık alanlarda santimetre düzeyinde konumlama yapılabilen Hassas Nokta Konumlama (PPP) tekniği yakın zamanda büyük ilgi görmüştür. Bu çalışmada, ağaçlık alanlarda yapılan statik PPP-AR (Ambiguity Resolution) çözümlerinin, farklı gözlem sürelerinin (1, 2, 4 ve 6 saat), farklı örnekleme aralıklarının (30, 60 ve 120 sn) ve farklı uydu verilerinin (sadece GPS ve GPS+GLONASS) doğruluk açısından etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, Amasya Üniversitesi Yeşilirmak Kampüsü'nde iki farklı konumda (açık ve ağaçlık alanda) GNSS ölçümleri yapılmıştır. Ağaçlık alanın kapalılık oranı i-Tree Canopy yazılımı ile yaklaşık %56 olarak belirlenmiştir. Toplanan gözlem verileri statik PPP-AR çözümü yapabilen Canadian Spatial Reference System Precise Point Positioning (CSRS-PPP) online (çevrimiçi) değerlendirme yazılımına gönderilmiştir. Sonuçlar, ağaçlık alanlarda PPP-AR tekniği kullanılarak 2 saat ölçü ile yaklaşık 10 santimetre doğruluğunda konum belirlenebileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca, genel olarak GPS+GLONASS sonuçların sadece GPS sonuçlarına göre daha doğru performans gösterdiği ve örnekleme aralığının yüksek seçilmesinin elde edilen sonuçlarda anlamlı olmadığı görülmüştür.

Anahtar kelimelerPPP;
CSRS;
Konum Doğruluğu;
Ağaçlık Alanlar.**Investigation of Positioning Performance of Precise Point Positioning (PPP) Technique in Woodland Areas Using CSRS-PPP Software****Abstract**

GNSS technology has become a powerful tool for researching and monitoring forest resources. However, forest cover has a negative impact on GNSS signals and satellite availability in woodland areas, which may make it difficult to determine a position with high accuracy. The Precise Point Positioning (PPP) technique, which allows for centimeter-level positioning in open areas using only a GNSS receiver, has gained considerable interest due to advancements in satellite geodesy and analysis techniques. In this study, the effect of different observation durations (1, 2, 4, and 6 hours), sampling rates (30, 60, and 120 seconds), and satellite data (GPS-only and GPS+GLONASS) on the accuracy of static PPP-AR (Ambiguity Resolution) solutions in woodland areas was investigated. GNSS measurements were conducted at two different locations (open and woodland areas) on the Yeşilirmak Campus of Amasya University. The canopy closure ratio of the woodland area was determined to be approximately 56% using i-Tree Canopy software. The collected observation data was sent to the Canadian Spatial Reference System Precise Point Positioning (CSRS-PPP) online evaluation software, which is capable of performing static PPP-AR solutions. The results were showed that using the PPP-AR technique in woodland areas, the position can be determined with an accuracy of about 10 centimeters with a 2-hour observation duration. In addition, it was observed that generally GPS+GLONASS results perform better than GPS-only results and selecting a high sampling rate did not have a significant impact on the results.

KeywordsPPP;
CSRS;
Positioning Accuracy;
Woodland Areas.

1. Giriş

GNSS, mutlak ve rölatif konum belirleme teknikleri jeodezi ve farklı pek çok meslek disiplinlerince uzun bir süredir yaygın olarak kullanılmaktadır. Araştırmacılar yüksek doğruluk gerektiren çalışmalarda rölatif konum belirleme yöntemini tercih etmektedir (Hofmann-Wellenhof *et al.* 2001; Leick, 2003). Bu yöntemde kesin koordinatı bilinen başka nokta ya da noktalar yardımıyla bilinmeyen bir noktanın ya da noktaların konum bilgileri hesaplanmaktadır. Bu durum, kullanıcıya en az 2 adet GNSS alıcısı ile eş zamanlı ölçü yapma zorunluluğu getirmektedir. Bu zorunluluğun nedeni söz konusu yöntemin hata kaynaklarını (uydu-alıcı saat hataları ve atmosferik etkileri gibi) ikili farklar çözümü ile gidermesidir. Ayrıca bilinmeyen nokta ya da noktaların koordinatlarının hesaplanabilmesi için bir veri değerlendirme yazılımına ihtiyaç duymaktadır.

Teknolojide yaşanan gelişmeler neticesinde gerçek zamanlı olarak santimetre düzeyinde konum belirleme uygulamaları Real-Time Kinematik (RTK) veya Ağ-RTK teknikleri kullanılarak yapılmaya başlanmıştır. Klasik RTK yönteminde konumu yüksek doğrulukta bilinen bir referans istasyona ihtiyaç duyulurken, Ağ-RTK'da çok sayıda referans istasyona ihtiyaç duyulmaktadır (Pırtı ve Kurtulgu 2021). Her iki yöntemde düzeltmelerin iletilmesi ya da alınması için radyolink, internet, GSM vb. gibi iletişim altyapısı gerektirmektedir. Kanyonlar, ormanlık/ağaçlık alanlar, vadiler, yüksek dağlar/tepelerle çevrili alanlar vb. gibi zorlu arazi koşullarında yukarıda bahsi geçen iletişim yollarının kullanımı mümkün olmayabilir. Bu durumda GNSS ölçümleri için statik oturumlar yapılmalı ve toplanan veriler post-proses yöntem ile değerlendirilmelidir.

IGS (International GNSS Service) analiz merkezinin, uydulara ait hassas yörünge ve saat düzeltme verilerini üreterek araştırmacılara sunması, bir GNSS alıcısı kullanarak duyarlılığı yüksek konum belirlemeye imkân sağlamıştır. Bu sayede rölatif konum belirleme yöntemine yakın konumsal hassasiyet verebilen PPP tekniği geliştirilmiştir. Bu yöntem, mutlak konum belirleme yöntemlerinden

biridir (Zumberge *et al.* 1997). İyonosferden bağımsız olan kod ve taşıyıcı faz gözlemlerini kullanan bu teknik ile kullanıcılar tek bir GNSS alıcısı kullanarak küresel bir referans sisteminde konum belirleyebilmektedir. Böylece ölçümler daha kolay yapılabilmekte ve ölçüm maliyetini azaltmaktadır. Yöntem avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu tekniğin en büyük dezavantajı, noktanın konum doğruluğunun santimetre düzeyinde olabilmesi için yakınsama süresinin ortalama 20-30 dakika, bazı durumlarda da daha bu süreden daha fazla olması gerektiğidir (Alkan vd. 2022). Ayrıca, santimetre hatta milimetre doğruluğunda konum elde edebilmek için bazı hataların modellenmesi veya düzeltmelerin getirilmesi gereklidir (Héroux and Kouba 2001). Geleneksel PPP tekniğinde tam sayı belirsizliği çözümü yapılamazken, son yıllarda tam sayı belirsizlik çözümünü içeren ve PPP tekniğine göre yakınsama süresini kısaltan PPP-AR tekniğine ilişkin çalışmalar yapılmaktadır (Li *et al.* 2018, Li *et al.* 2020).

GNSS alıcıları ile toplanan verilerin PPP tekniğini (post-process işlemler için) kullanılarak değerlendirilmesi aşamasında akademik yazılımlar kullanılmaktadır. Bu yazılımlara örnek olarak Bernese, GIPSY-OASIS, RTKLIB ve BNC verilebilir. PPP tekniğinin popüler hale gelmesiyle birlikte bazı üniversiteler ve araştırma merkezleri web-tabanlı online (çevrimiçi) çalışan veri değerlendirme yazılımları geliştirmeye başlamıştır. Söz konusu servislerin genel amacının, araştırmacılara kullanıcı dostu ve kısa sürede konum bilgisi elde edilmesine olanak sağlamak olduğu söylenebilir. Ancak, değerlendirme hızının arayüze yüklenen dosya boyutuna, internet hızına/kesintisine, servisin yoğunluğuna ve sistem güncelleme durumuna bağlı olduğu unutulmamalıdır. Genel olarak alıcıdan bağımsız veri değişim formatında (RINEX) gözlem dosyasının sisteme yüklenmesi ile başlayan GNSS verisinin işlenmesi, araştırmacının sisteme girmiş olduğu e-posta adresine detaylı sonuç raporunun ya da koordinat bilgilerinin gelmesi ile son bulmaktadır. Temel seviyede teorik bilgi gerektiren bu servisler kullanıcılara değerlendirme yöntemi (statik ve/veya kinematik), koordinat sistemi, GNSS alıcı anten tipi

ve yüksekliği gibi bilgilerin arayüze girilmesini isteyebilmektedir. Web tabanlı bu yazılımlar kullanım kolaylığı sayesinde hassas tarım uygulamaları (Guo *et al.* 2018), arkeolojik ölçmeler (İlçi ve Ozulu 2016), hidrografik uygulamalar (Aykut ve Akpınar 2021), kabuk deformasyonu belirleme (Tiryakioglu *et al.* 2017, Gunaydin *et al.* 2023); yapı sağlığının izlenmesi (Yigit and Gurlek 2017, Yigit *et al.* 2020) gibi birçok çalışmada kullanılmıştır.

Ormanlık/ağaçlık bölgeler, GNSS sinyal kalitesi bakımından bir engel oluşturmaktadır. Alınan sinyallerde ağaç, dal ve yaprak yüzeylerinden dolayı yansıma hatası oluşmakta ve bu da konum hassasiyetinin kötüleşmesine neden olmaktadır (Pirti 2021) Sinyaller ya tamamen bloke edildiğinden ya da yapraklar tarafından zayıflatıldığından, orman alanlarının ana etkisi sinyal kırınımıdır. PPP tekniğinin konum belirleme performansı sadece tam sayı belirsizliği çözümüne bağlı değildir. Ağaçlık alanların da neden olduğu kısıtlı uydu görüşleri ve hata kaynakları ile doğrudan ilişkilidir.

Literatürde ağaçlık alanlarda web-tabanlı online GNSS değerlendirme servislerin konum performanslarını inceleyen çalışma sayısı kısıtlıdır. Ocalan (2016) yaptığı çalışmada orman alanlarında mutlak ve rölatif konumlandırma tekniklerini kullanan web-tabanlı online veri değerlendirme servislerin (CSRS-PPP, APPS, GAPS ve OPUS, AUSPOS) performansları araştırılmıştır. Ocalan *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada, uydu görüşünün sınırlı olduğu yerlerde 6 farklı web-tabanlı online PPP değerlendirme servislerinde (AUSPOS, OPUS, CSRS-PPP, APPS, GAPS ve Trimble-RTX) farklı efemeris ürünleri kullanarak analizler yapılmış ve performansları karşılaştırılmıştır. Uçarlı vd. (2021) yaptıkları çalışmada, farklı ölçme koşullarına sahip bölgelerde (açık alan, orman alanı, su kenarı ve yerleşim yoğunluklu alan) yapılan GNSS ölçümlerinden elde edilen verilerin farklı kombinasyonları ile, APPS, CSRS-PPP ve magicGNSS servislerini kullanarak, PPP konum doğruluğu, farklı GNSS uydu sistemleri ile değerlendirilmiştir. Farklı örnekleme aralığının PPP tekniği kullanılarak yakınsama süresi ve konum doğruluğu üzerindeki etkisini araştıran çalışmalar da bulunmaktadır

(Bahadur and Nohutcu 2021, Erol *et al.* 2021, Romero-Andrade *et al.* 2021, Ogutcu *et al.* 2022). Yapılan çalışmalarda seçilen istasyonlar, açık gökyüzü gözlem imkanına sahip olup uydu görünürlüğünü kısıtlayacak konumlarda bulunmamaktadırlar.

Ormanlık/ağaçlık alanların, yerleşim yerlerinden uzak olabileceği, iletişim imkanlarının zorluğu ve yakınlarda koordinatı bilinen jeodezik nokta olmaması gibi nedenlerle haritalama çalışmalarının yapılabilmesi zor olabilmektedir. Bu sorunlara eş zamanlı ölçüme ihtiyaç duymadan çözüm olabilecek yöntemlerden PPP/PPP-AR tekniği öne çıkmaktadır. Bu çalışmanın üç tane amacı bulunmaktadır: (1) kapalılık oranı belirlenen ağaçlık alanlarda farklı gözlem sürelerinin (1, 2, 4 ve 6 saat) PPP-AR çözümleri üzerindeki etkisini incelemek, (2) GLONASS'ın GPS çözümüne katkısını da görebilmek, (3) farklı örnekleme aralığının (30, 60 ve 120 sn) konum doğruluğu üzerindeki etkileri incelemektir. Çalışma kapsamında i-Tree Canopy yazılımı ile kapalılık oranı belirlenen ağaçlık alanda jeodezik nokta tesis edilerek GNSS verileri toplanmıştır. PPP-AR çözümü yapan CSRS-PPP çevrimiçi değerlendirme servisi sonuçları rölatif konum çözümleri ile karşılaştırılmıştır.

2. Uygulama

2.1 Çalışma alanı ve kapalılık oranının hesaplanması

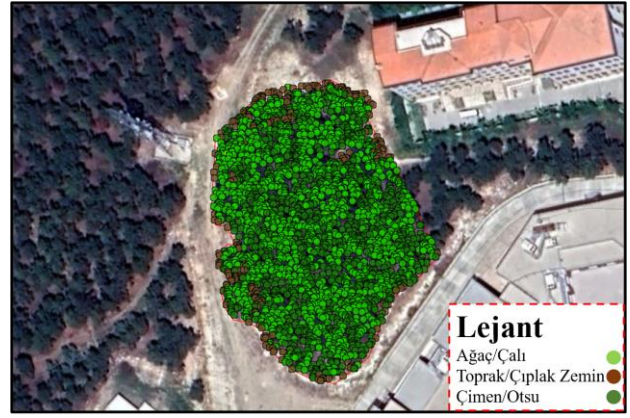
Ağaçlık alanlarda PPP-AR tekniğinin performansını değerlendirmek için 11 Ocak 2023 tarihinde (11. GPS günü) Amasya Üniversitesi Yeşilirmak Kampüsünde jeodezik ölçümler yapılmıştır. Ölçümler için üzeri açık ve ağaçlık alanda olmak üzere 2 jeodezik nokta tesis edilmiştir. Noktaların konumları Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Noktaların konumları: a) ağaçlık alan, b) açık alan.

Çalışma kapsamında tesis edilen jeodezik noktalarda aynı zaman aralığında 2 adet çift frekanslı Sokkia GCX3 ile 6 saat süreyle eş zamanlı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan alıcıların özellikleri üretici firmanın web sitesinde bulunabilir (Int. Kyn. 1). Ölçüm sırasında uydu yükseklik açıları 10° olarak seçilmiştir.

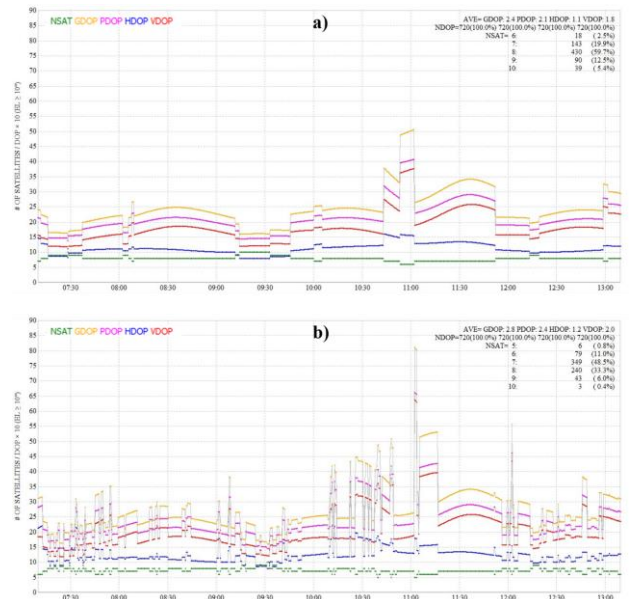
Çalışma alanının ne oranda kapalı olduğunu belirlemek için i-Tree Canopy uygulamasından yararlanılmıştır (Int. Kyn. 2). Uygulamaya <https://canopy.itreetools.org/> adresinden ulaşılabilmektedir. Ücretsiz web tabanlı bir uygulama aracı olan uygulama, altlık olarak Google uydu görüntülerini kullanmaktadır. Analiz üç aşama takip edilerek gerçekleştirilmiştir. İlk olarak uygulama alanının sınırlarının tespiti yapılmış olup daha sonra arazi örtüsü tiplerine göre alan içerisinde rasgele noktalar seçilmiştir. Nokta sayısı arttığında tahmin düzeyinin de artacağı düşüncesiyle toplam 6.500 tane rastgele nokta otomatik olarak atanarak, arazi örtüsü tipleri belirlenmiştir (Şekil 2). Çalışma alanında tespit edilen arazi örtüsü tiplerinden Ağaç/Çalı sınıfının toplam çalışma bölgesi içerisinde kapladığı alan yaklaşık olarak %56 olarak belirlenmiştir.



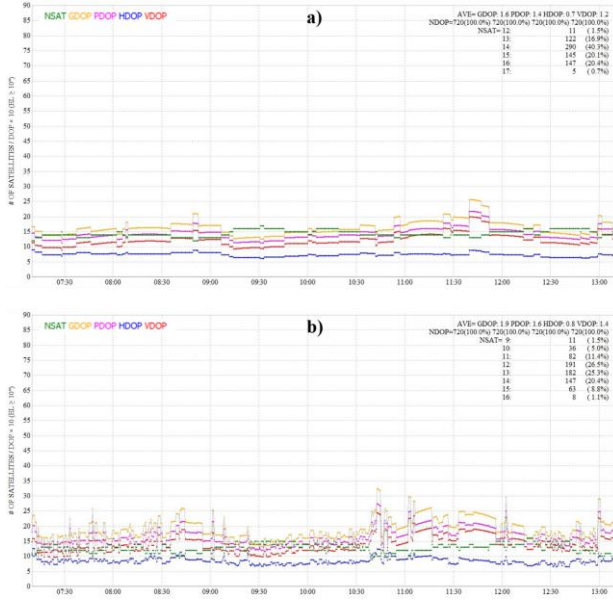
Şekil 2. Noktaların çalışma alanındaki dağılımlarının gösterimi (i-Tree Canopy uygulaması ile hazırlanmıştır).

2.2 Veri Toplama ve Değerlendirme

Dilution of Precision (DOP) değeri, GNSS konum doğruluğu üzerinde önemli bir göstergedir. Düşük uydu görünürlüğü, DOP değerinde bir artışa neden olur ve konum hesaplamasının hatalı olmasına neden olmaktadır. Ölçüm süresince toplam izlenen uydu sayısı (GPS+GLONASS) ve DOP değerlerinin zamana göre değişimleri RTKLIB yazılımı kullanılarak sadece GPS için Şekil 3'de, GPS+GLONASS için ise Şekil 4'te verilmiştir. Şekillerin sağ üst kısımlarında ise uydu sayısı ve DOP değerlerinin istatistiksel bilgileri bulunmaktadır. Burada açık alandaki nokta için, minimum, maksimum ve ortalama toplam izlenen uydu sayısı sırasıyla 12, 17 ve 14 iken, ağaçlık alandaki jeodezik nokta için, minimum, maksimum ve ortalama toplam izlenen uydu sayısı sırasıyla 9, 16 ve 13'dür.



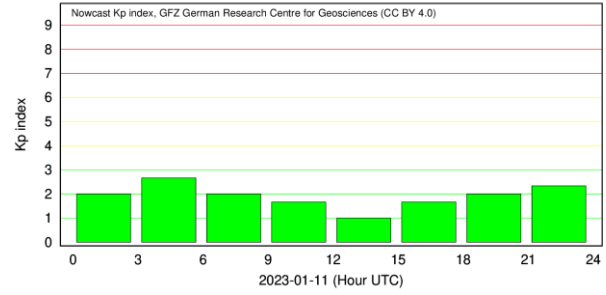
Şekil 3. Açık (a) ve ağaçlık (b) alanlardaki jeodezik noktalara ait ölçüm süresince izlenen uyduların sayısı ve DOP değerleri (sadece GPS).



Şekil 4. Açık (a) ve ağaçlık (b) alanlardaki jeodezik noktalara ait ölçüm süresince izlenen uyduların sayısı ve DOP değerleri (GPS+GLONASS).

Ayrıca, PDOP değeri açık alandaki nokta için, minimum, maksimum ve ortalama değerleri sırasıyla 1, 2 ve 1 iken, ağaçlık alandaki nokta için, minimum, maksimum ve ortalama değerleri sırasıyla 1, 3 ve 2'dir.

Gerçekleştirilen arazi çalışmaları sonunda veri seti hazırlama ve analizler öncesi ölçüm gününde herhangi bir jeomanyetik aktivitenin olup olmadığı <https://kp.gfz-potsdam.de/en/> web adresinden küresel ölçekte etkiyi ifade eden Kp indeks değeri incelenmiştir. İlgili kuruluşlar tarafından üretilen bu indeks, dünya üzerine yerleşik manyetik alan dedektörleri ile elde edilmektedir. Bu indeks en az 0, en çok 9 değerlerini alan bir indekstir. Yapılan çalışmalarda, bu indeks için sınır değer 4 olarak alınabileceği belirtilmiştir. 11 Ocak 2023 tarihli ölçüm gününe ait günlük Kp indeks değerleri Şekil 5'de gösterilmektedir. Buna göre; Kp indeksinin gün boyu genellikle 2 ve altında değerler aldığı görülmektedir. Böylece, jeomanyetik etkilerin yapılan gözlemler üzerinde bozucu bir etkiye neden olmayacağı söylenebilir.



Şekil 5. Ölçü gününe ait Kp indeks değerleri.

Daha sonra, tüm gözlemler '.tps' formatından RINEX formatına dönüştürülmüştür. Dönüşüm sırasında arazide toplanan uydu verileri ile sadece GPS ve GPS+GLONASS olacak şekilde 2 farklı veri seti hazırlanmıştır. Farklı örnekleme aralığının (30, 60 ve 120 sn) ağaçlık alanlardaki PPP-AR çözümlerine etkisini araştırmanın yanında gözlem sürelerinin de sonuçlar üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, RINEX gözlem dosyaları 1-, 2-, 4- ve 6- saatlik zaman dilimlerine ayrılmıştır. Bu çalışmada, PPP-AR tekniği ile koordinatları hesaplamak için popüler web-tabanlı online veri değerlendirme servislerinden CSRS-PPP seçilmiştir. Natural Resources Canada (NRCan) kuruluşu tarafından 2000'li yılların başında hizmete alınan web-tabanlı GNSS (GPS+GLONASS) değerlendirme servisi olan CSRS-PPP ultra hızlı/hızlı/hassas uydu yörünge efemeris ve saat bilgilerini kullanarak tek bir noktanın konumunu PPP-AR tekniği ile belirleyebilmektedir. Ücretsiz olan servise giriş yapabilmek için üye olunması gerekmektedir. Servise üye olduktan sonra gözlem dosyası (RINEX formatında) kullanıcı tarafından sisteme yüklenir. Sistem, değerlendirmeyi yoğunluğa göre dakikalar içerisinde yaparak kullanıcıya iletebilmektedir. Statik veya kinematik yöntemle çözümler yapabilen servis, PPP-AR çözümünden türetilen koordinatları, grafik analizleri ve raporları içeren birkaç dosyayı, diğer başka bilgileri de içeren sonuç klasörünü erişimi sağlayan bir link ile birlikte e-posta ile kullanıcılara gönderir. Servis, 2020 Ekim ayından itibaren elde edilen geleneksel PPP çözümü yerine, PPP-AR tekniği ile çözüm yapmaktadır. CSRS-PPP, 30 saniye ve daha yüksek gözlem aralığına sahip verileri çözebilmektedir. Çözümde kullanılan bazı parametreler Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. CSRS-PPP Yazılımında Kullanılan Temel Bazı Parametreler

Parametre	Tanımı
Yazılım ve sürümü	SPARK v.3.54.2
Proses modu	Statik
Çözüm stratejisi	PPP-AR
Uydu verisi	GPS/GPS+GLONASS
Troposferik model	Davis (GPT); Hopf (GPT); GMF
Gözlemler	Faz ve kod
Uydu yörünge ve saat bilgisi	NRCan Final
Referans çerçevesi	ITRF20

PPP-AR sonuçlarının doğruluğunu test etmek amacıyla jeodezik noktaların kesin olarak kabul edilen koordinatları GPS+GLONASS uydu verileri kullanılarak Topcon Magnet Tools yazılımı ile elde edilmiştir. Rölatif konum değerlendirme aşamasında, Amasya'da Tusaga-Aktif sisteminde bulunan AMA1 istasyonu sabit olarak alınmış olup IGS tarafından sunulan hassas yörünge/saat ürünleri kullanılmıştır. Örnekleme aralığı 30 saniye olan ölçüm gününe ait 24 saatlik GNSS verileri sistemin ilgili web sayfasından indirilmiştir (Int. Kyn. 3). Veri değerlendirme işleminden sonra gerekli datum ve epok dönüşümleri yapılarak jeodezik noktaların kesin (referans) koordinatları ITRF2020 datumu ölçü epeğinde elde edilmiştir (Int. Kyn. 4).

3. Bulgular

Farklı GNSS gözlem setleri CSRS-PPP yazılımıyla değerlendirilmiş olup epok epok coğrafi koordinatlar elde edilmiştir. Rölatif çözümler ile karşılaştırma yapabilmek için coğrafi koordinat sisteminden Kartezyen koordinat sistemine (X, Y, Z) dönüşüm yapılmıştır. Daha sonra Topcon Magnet Tools yazılımı ile elde edilen koordinatlar referans olarak kullanılarak tüm koordinat değerleri Kartezyen koordinat sisteminden, toposentrik kartezyen sistemine (Kuzey, Doğu ve Yukarı) epok epok dönüştürülmüştür. Rölatif çözümler ile CSRS-PPP çözümler arasındaki koordinat fark değerleri kullanılarak her iki noktaya ait konum doğrulukları Karesel Ortalama Hata (KOH) değerleri ile ilişkilendirilmiştir. Hesaplama yapmadan önce koordinat serilerindeki uyumsuz ölçüler, robust yöntemlerden biri olan Medyan yöntemi kullanılarak değerlendirmelerden çıkarılmıştır (Hekimoğlu 2005, Rousseeuw *et al.* 2011, Sezer vd. 2021). Uyumsuz ölçü analizi sonucu hesaplanan

KOH değer bilgileri açık alandaki nokta için Çizelge 2'de, ağaçlık alandaki nokta için ise Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 2. Açık alanda bulunan jeodezik noktaya ait KOH değerleri (cm)

Ö.S.	Sadece GPS			GPS+GLONASS			Ö.A. (sn)
	Kuzey	Doğu	Yukarı	Kuzey	Doğu	Yukarı	
1 sa	5.8	13.4	13.7	1.0	1.6	1.5	30
	6.0	14.4	13.6	1.4	4.8	3.3	60
	6.4	14.1	13.6	1.5	4.3	2.0	120
2 sa	3.9	10.3	6.0	0.8	1.9	1.6	30
	3.7	10.2	5.9	0.7	2.0	0.6	60
	3.6	9.7	5.9	0.6	2.2	0.7	120
4 sa	1.2	1.8	1.9	0.9	1.4	1.2	30
	1.2	1.7	1.7	0.8	0.9	0.8	60
	1.1	1.6	1.6	0.8	0.8	1.0	120
6 sa	1.1	1.5	1.6	1.0	1.3	1.4	30
	1.0	1.5	1.6	0.8	0.7	0.9	60
	0.8	1.3	1.3	0.8	0.8	1.0	120

Ö.S.: Ölçü Süresi, Ö.A.: Örnekleme Aralığı, sa: Saat

Çizelge 3. Ağaçlık alanda bulunan jeodezik noktaya ait KOH değerleri (cm)

Ö.S.	Sadece GPS			GPS+GLONASS			Ö.A. (sn)
	Kuzey	Doğu	Yukarı	Kuzey	Doğu	Yukarı	
1 sa	5.1	24.6	12.4	0.9	5.1	14.0	30
	5.7	28.6	19.9	3.2	4.6	14.0	60
	6.7	30.9	21.0	2.9	8.5	7.8	120
2 sa	3.2	9.7	13.3	1.2	3.3	9.7	30
	3.3	12.0	15.1	0.8	4.3	10.6	60
	2.6	8.9	12.6	2.1	5.8	9.1	120
4 sa	4.9	9.0	8.5	0.9	1.6	7.7	30
	1.1	2.8	7.1	0.5	2.5	8.9	60
	1.3	2.6	6.3	0.5	1.1	5.4	120
6 sa	0.8	1.3	5.3	0.7	1.0	6.4	30
	1.3	0.8	4.4	0.4	0.7	6.5	60
	1.6	0.9	3.1	0.6	1.0	4.0	120

Ö.S.: Ölçü Süresi, Ö.A.: Örnekleme Aralığı, sa: Saat

Çizelgelerdeki KOH değerleri incelendiğinde, daha önce yapılan çalışmalarda olduğu gibi gözlem süresinin artmasıyla konum doğruluğunun hem açık alanda hem de ağaçlık alanda arttığı görülmektedir. Bileşen bazında değerlendirildiğinde açık alanda KOH değeri tüm bileşenlerde 4 saatlik ölçüm sonucunda 2 cm'nin altına inebilmiş, ağaçlık alanda ise bu değere sadece kuzey ve doğu bileşenlerde 6 saatlik ölçüm sonucunda ulaşabilmiştir. Ağaçlık alanda yukarı bileşeninde en iyi KOH değeri yaklaşık 3-4 cm olarak elde edilebilmiştir. GLONASS sisteminin neredeyse tüm bileşenlerde, açık ya da ağaçlık alan fark etmeksizin, GPS sistemine katkı sağladığı görülmektedir. Katkı oranı açık alanda 2 saatlik verilere kadar net bir şekilde görülebilirken, ağaçlık alanda ise 4 saatlik ölçüm süresinden sonra değişim gözlemlenmemiştir. Farklı kayıt aralıkları

bileşen bazında incelendiğinde; konum doğrulukları açık ve ağaçlık alanlarda birbirlerine oldukça yakın performans göstermiştir.

Çizelge 4 ve Çizelge 5 sırasıyla, açık ve ağaçlık alanlar için elde edilen yatay konum doğruluklarını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 6 ve 7’de sırasıyla yatay ve yukarı bileşeni konum doğrulukları verilmiştir. Kuzey ve doğu bileşenler için KOH değerleri ile yatay konum doğruluğu (YKD) eşitlik (1) ile hesaplanır.

$$YKD = \sqrt{KOH_{Kuzey}^2 + KOH_{Doğu}^2} \quad (1)$$

Çizelge 4. Açık alan için elde edilen yatay konum doğruluğu sonuçları (cm)

Sadece GPS				GPS+GLONASS				Ö.A. (sn)
1 sa	2 sa	4 sa	6 sa	1 sa	2 sa	4 sa	6 sa	
14.6	11.0	2.2	1.9	1.9	2.1	1.7	1.6	30
15.6	10.9	2.1	1.8	5.0	2.1	1.2	1.1	60
15.5	10.3	1.9	1.5	4.6	2.3	1.1	1.1	120

Ö.A.: Örnekleme Aralığı, sa: Saat

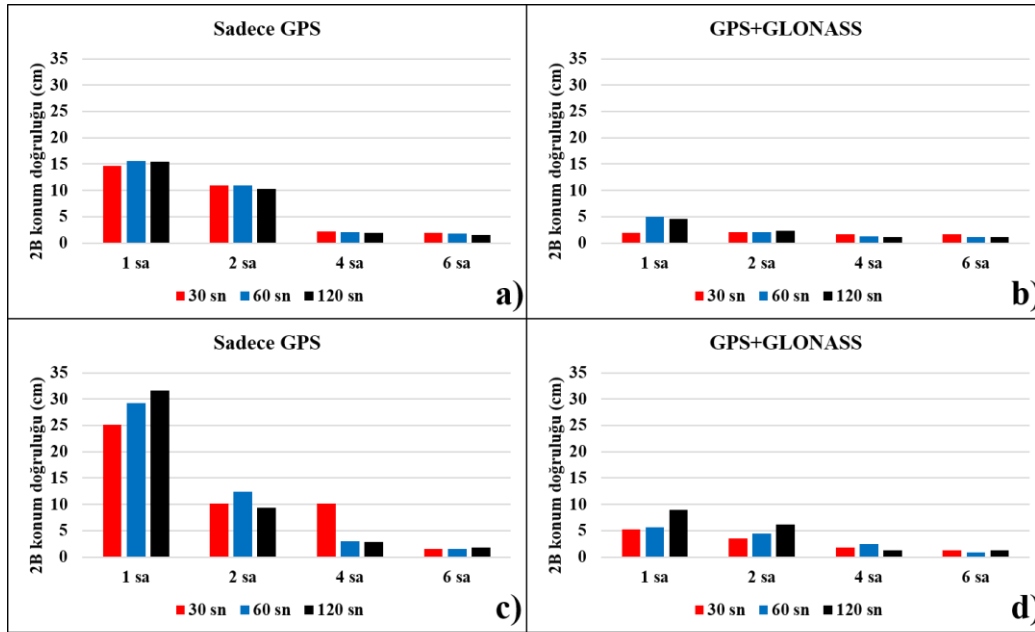
Çizelge 5. Ağaçlık alan için elde edilen yatay konum doğruluğu sonuçları (cm)

Sadece GPS				GPS+GLONASS				Ö.A. (sn)
1 sa	2 sa	4 sa	6 sa	1 sa	2 sa	4 sa	6 sa	
25.1	10.2	10.2	1.5	5.2	3.5	1.8	1.2	30
29.2	12.4	3.0	1.5	5.6	4.4	2.5	0.8	60
31.6	9.3	2.9	1.8	9.0	6.2	1.2	1.2	120

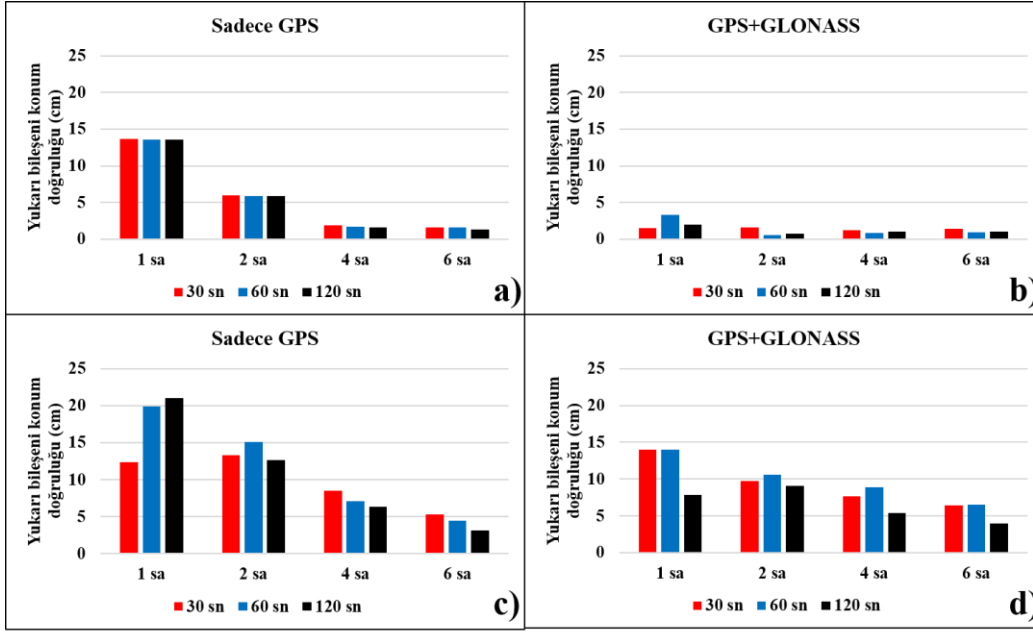
Ö.A.: Örnekleme Aralığı, sa: Saat

Açık alan için yapılan incelemede kayıt aralığının sadece GPS ve GPS+GLONASS çözüm sonuçlarından hesaplanan yatay ve yukarı bileşen konum doğrulukları üzerinde önemli bir fark oluşturmadığı görülmüştür. Ağaçlık alan için ise sadece GPS verileri ile yapılan değerlendirme sonuçlarında kayıt aralığının artması yatay konum doğruluğunu 1 saatlik ölçü süresinde azaltabildiğini ancak 1 saat ve üzeri değerlendirmelerde anlamlı bir değişim olmadığı belirlenmiştir. GPS+GLONASS çözümü ise kayıt aralığının yatay konum doğruluğu üzerinde 4 saat ve üzeri veri çözümünden sonra büyük oranda bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Ağaçlık alanda sadece GPS verileri kullanıldığında kayıt aralığının artması yukarı bileşeni konum doğruluğunu 2 saat ve üzeri ölçü süresinde iyileştirebildiği, GPS+GLONASS verilerinin kullanılması durumunda ise tüm ölçü sürelerinde kayıt aralığının artmasının konum doğruluğunu iyileştirebileceği gözlemlenmiştir.



Şekil 6. Yatay konum doğruluğu: a) Açık alan (sadece GPS) b) Açık alan (GPS+GLONASS) c) Ağaçlık alan (sadece GPS) d) Ağaçlık alan (GPS+GLONASS).



Şekil 7. Yukarı bileşeni konum doğruluğu: a) Açık alan (sadece GPS) b) Açık alan (GPS+GLONASS) c) Ağaçlık alan (sadece GPS) d) Ağaçlık alan (GPS+GLONASS).

4. Sonuç ve Öneriler

Orman tipinin ve orman örtüsü yoğunluğu, GNSS sinyallerini engelleyebilir veya ağaç gövdesi/yaprak gibi yüzeylerden yansıyan sinyaller konumlandırma doğruluğunu olumsuz etkilemektedir. Bu çalışmada, son zamanlarda sağladığı doğruluk ve kullanım kolaylığı bakımından her geçen gün kullanımı tüm dünyada artan statik PPP-AR yönteminin ağaçlık alanlardaki performansı araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı ölçü sürelerinin konum doğruluklarını incelemek amacıyla ilk olarak iki farklı jeodezik noktada 6 saatlik ölçü süresi ile toplanan GNSS verileri, öncelikle 1, 2, 4 ve 6 saat olmak üzere yeni veri setlerine bölünmüştür. Farklı GNSS uydu sistemlerinin (sadece GPS ve GPS+GLONASS) ve örnekleme aralığının (30, 60 ve 120 sn) kullanılmasının PPP-AR konum doğruluğunu nasıl etkilediğini de araştırmak üzere toplamda 48 veri seti değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları;

- Optimum ölçüm koşullarına sahip açık ya da kapalılık oranı yaklaşık %56 olan ağaçlık alanda ölçüm süresi arttıkça KOH değerleri azalarak daha hassas yatay ve düşey konum bilgileri elde edilmiştir. Ağaçlık bir alanda dm ve altı düzeyde yatay konum doğruluğu elde edilebilmesi için, ölçü süresinin sadece

GPS verileri kullanılması durumunda en az 2 saat, GPS+GLONASS verileri kullanıldığında ise en az 1 saat olması gerektiği, yukarı bileşende ise GPS verileri kullanılması durumunda en az 4 saat, GPS+GLONASS verileri kullanıldığında ise en az 1 saat olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

- GPS ve GPS+GLONASS çözümleri incelendiğinde tüm ölçü sürelerinde açık ve ağaçlık alanlarda GPS+GLONASS çözümlerinin yatay konum doğruluğunu belirgin şekilde iyileştirdiği ancak yüksek düşey konum doğruluğunu elde etmek için kısa süreli gözlemlerin yeterli olmayabileceği görülmüştür.
- En az dm düzeyinde doğruluk istenmesi durumunda verilerin (sadece GPS ve GPS+GLONASS fark etmeksizin) yüksek kayıt aralığı ile toplanmasına gerek olmadığı görülmektedir. Yani, 30 ve 60 sn'lik örnekleme aralığına gerek kalmadan, arazide 120 sn'lik örnekleme aralığı ile 1 saatlik ölçü yapılması yeterli olabilir.

Elde edilen sonuçlar genel olarak yorumlandığında günümüzde pek çok farklı uygulamalarda kullanılan PPP tekniği, ormanlık/ağaçlık alanlarda rölatif

yönteme alternatif olabilecek doğrulukla konum belirleme imkânı sağlayabildiğini göstermiştir. Kamu kurumları, özel mühendislik firmaları ya da araştırmacılar bu tarz alanlarda çift frekanslı tek bir GNSS alıcısı ve PPP-AR çözüm algoritmasını kullanan CSRS-PPP online değerlendirme servisini kullanarak ulaşabilirler.

Teşekkür

Bu çalışmada veri değerlendirmede kullanılan CSRS-PPP için Natural Resources Canada (NRCan), Geodetic Survey Division'a, yazılım desteği için Paksoy Teknik Hizmetler firmasına ve donanım desteği için Amasya Üniversitesi'ne teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Alkan, R.M., Erol, S. ve Mutlu, B., 2022. IGS-RTS ürünleri kullanılarak gerçek-zamanlı hassas nokta konumlama (RT-PPP) tekniğinin performans analizi: Antarktika örneği. *Yerbilimleri*, **43**, 76-95.

Aykut, N.O. ve Akpınar, B., 2021. Hassas nokta konumlama yönteminin hidrografik çalışmalardaki kinematik çözüm performansının araştırılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **21**, 837-845.

Bahadır, B. and Nohutcu, M., 2021. Impact of observation sampling rate on Multi-GNSS static PPP performance. *Survey Review*, **53**, 206-215.

Erol, S., Alkan, R.M., Ozulu, İ.M. and İlçi, V., 2021. Impact of different sampling rates on precise point positioning performance using online processing service. *Geo-spatial Information Science*, **24**, 302-312.

Gunaydin, O., Inceyol, Y., Cetin, H. and Ulukavak, M., 2023. Fault displacement analysis using a multidisciplinary approach on the Gerede Segment of the North Anatolian Fault Zone. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, **164**, 107519.

Guo, J., Li, X., Li, Z., Hu, L., Yang, G., Zhao, C., Fairbairn, D., Watson, D. and Ge, M., 2018. Multi-GNSS precise point positioning for precision agriculture. *Precision Agriculture*, **19**, 895-911.

Hekimoğlu, Ş., 2005. Do robust methods identify outliers more reliably than conventional tests for outliers?. *Zeitschrift fuer Vermessungswesen*, **3**, 174-180.

Hofmann-Wellenhof, B., Lichtenegger, H. and Collins, J., 2001. *Global positioning system: theory and practice*, Springer.

İlçi, V. ve Ozulu, İ.M., 2016. PPP yönteminin arkeolojik amaçlı ölçme uygulamalarında kullanılabilirliği: Şapınuva kazı alanı örneği. *Harita Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **8**, 1-9.

Leick A. 2003. *GPS satellite surveying*, John Wiley and Sons.

Li, P., Jiang, X., Zhang, X., Ge, M. and Schuh, H., 2020. GPS+ Galileo+ BeiDou precise point positioning with triple-frequency ambiguity resolution. *GPS Solutions*, **24**, 1-13.

Li, X., Li, X., Yuan, Y., Zhang, K., Zhang, X. and Wickert, J., 2018. Multi-GNSS phase delay estimation and PPP ambiguity resolution: GPS, BDS, GLONASS, Galileo. *Journal of Geodesy*, **92**, 579-608.

Ocalan, T., 2016. Accuracy assessment of GPS precise point positioning (PPP) technique using different web-based online services in a forest environment. *Şumarski List*, **140**, 357-367.

Ocalan, T., Erdogan, B., Tunalioglu, N. and Durdag, U.M., 2016. Accuracy investigation of PPP method versus relative positioning using different satellite ephemerides products near/under forest environment. *Earth Sciences Research Journal*, **20**, D1-D9.

Ogutcu, S., Shakor, A. and Farhan, H., 2022. Investigating the effect of observation interval on GPS, GLONASS, Galileo and BeiDou static PPP. *International Journal of Engineering and Geosciences*, **7**, 294-301.

Pirtı, A., 2021. Investigation of GPS positioning accuracy near a deciduous forest area. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Series II: Forestry Wood, Industry and Agricultural Food Engineering*, **14**, 43-50.

Pirtı, A. Ve Kurtulgu, Z., 2021. Sürekli gözlem yapan referans istasyonları kullanılarak yapılaşmış ve ağaçlık bölgelerdeki konum belirlemenin doğruluk analizi. *Geomatik*, **6**, 1-14.

Romero-Andrade, R., Trejo-Soto, M.E., Vázquez-Ontiveros, J.R., Hernández-Andrade, D. and

- Cabanillas-Zavala, J.L., 2021. Sampling rate impact on precise point positioning with a low-cost GNSS receiver. *Applied Sciences*, **11**, 7669.
- Rousseeuw, P.J., Hampel, F.R., Ronchetti, E.M. and Stahel, W.A., 2011. Robust statistics: the approach based on influence functions. John Wiley and Sons.
- Sezer, G., Doğan, A.H. ve Erdoğan, B., 2021. Çoklu-GNSS çözümlerinin performansının internet tabanlı Trimble RTX servisi ile incelenmesi. *Jeodezi ve Jeoinformasyon Dergisi*, **8**, 30-40.
- Tiryakioglu, I., Yigit, C.O., Yavasoglu, H., Saka, M.H. and Alkan, R.M., 2017. The determination of interseismic, 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.
- Uçarlı, A.C., Demir, F., Erol, S. ve Alkan, R.M., 2021. Farklı GNSS uydu sistemlerinin hassas nokta konumlama (PPP) tekniğinin performansına etkisinin incelenmesi. *Geomatik*, **6**, 247-258.
- Yigit, C.O. and Gurlek, E., 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**, 893-904.
- Yigit, C.O., El-Mowafy, A., Bezcioglu, M. and Dindar, A.A., 2020. Investigating the effects of ultra-rapid, rapid vs. final precise orbit and clock products on high-rate GNSS-PPP for capturing dynamic displacements. *Structural Engineering and Mechanics*, **73**, 427-436.
- Zumberge, J.F., Heflin, M.B., Jefferson, D.C., Watkins, M.M. and 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**, 5005- 5017.

İnternet kaynakları

1. https://eu.sokkia.com/sites/default/files/product/downloads/sokkia_gcx3_brochure_sok_1041_reva_sm.pdf, (23.03.2023)
2. <https://canopy.itreetools.org/>, (06.02.2023)
3. <https://www.tusaga-aktif.gov.tr/>, (06.02.2023)
4. https://itrf.ign.fr/docs/solutions/itrf2020/Transfo-ITRF2020_TRFs.txt, (08.02.2023)

Araştırma Makalesi / Research Article

6 Şubat 2023 Depremleri Sonrası Zemin Büyütmesi ve Sıvılaşma Gerçeği: Antakya, Gölbaşı, Türkoğlu ÖrnekleriSüleyman GÜCEK^{1*}, Kamil Bekir AFACAN², İsmail ZORLUER³^{1,3}Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 03200, Afyonkarahisar.²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 26000, Eskişehir.Sorumlu yazar e-posta*: sgucek@aku.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4839-1851>kafacan@ogu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3667-4432>izorluer@aku.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5017-084X>

Geliş Tarihi: 17.05. 2023

Kabul Tarihi: 01.06.2023

Öz**Anahtar kelimeler**Antakya; Gölbaşı;
Türkoğlu; Sıvılaşma;
Zemin Büyütmesi;
Sahaya Özel Analiz.

6 Şubat 2023 Kahramanmaraş-Pazarcık ($M_w=7.7$) ve Elbistan ($M_w=7.6$) Depremleri 11 ilimizi etkilemiş olup depremler, Türkiye'nin doğusunda ve güney doğusunda yer alan Hatay, Adıyaman, Kahramanmaraş, Malatya, Gaziantep, Osmaniye, Adana, Kilis, Diyarbakır, Şanlıurfa ve Elazığ illerinde binlerce insanımızın hayatlarını kaybetmesine, on binlerce insanın yaralanmasına, alt yapı ve ulaşım sistemlerinde, yapılarda ve yollarda ciddi hasarlara neden olmuştur. Bu çalışma kapsamında 6 Şubat depremleri sonrasında sahaya özel analizlerle, hasarın ve yıkımın ne kadar büyük olduğunu tahmin edebilme kapasitesi araştırılmıştır. Her türlü statik-sismik tasarım için yönetmelik genel bir standart sunmaktadır. Depremlerin yıkıcılığının azaltılmasına bir katkı sağlamak amacıyla bölgede depremden en çok etkilenen 3 farklı bölgeden alınan sondaj-sismik ölçüm bilgilerine dayanarak sahaya özel analizler yapılmıştır. Arazi ve laboratuvar deney sonuçlarından yararlanılarak DeepSoil v6 programında zemin büyütme ve sıvılaşma analizleri yapılmıştır.

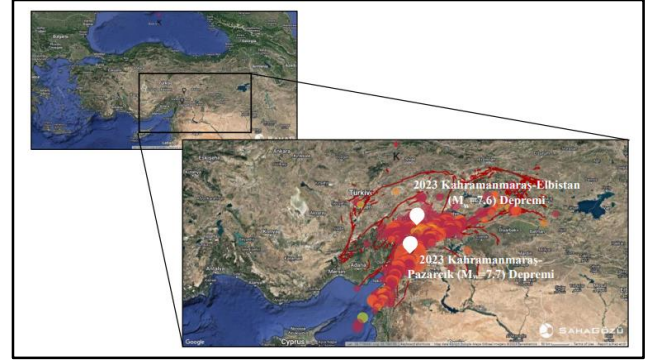
The Facts of Soil Amplification and Liquefaction After the Earthquakes of February 6, 2023: Examples of Antakya, Gölbaşı, Türkoğlu**Abstract****Keywords**Antakya; Gölbaşı;
Türkoğlu; Liquefaction;
Soil Amplification; Site
Specific Analysis.

February 6, 2023, Kahramanmaraş-Pazarcık ($M_w=7.7$) and Elbistan ($M_w=7.6$) Earthquakes affected 11 provinces and the earthquakes occurred in the provinces of Hatay, Adıyaman, Kahramanmaraş, Malatya, Gaziantep, Osmaniye, Adana, Kilis, Diyarbakır, Şanlıurfa and Elazığ located in the east and southeast of Turkey, thousands of our people lost their lives, tens of thousands of people were injured, and in infrastructure and transportation systems, structures and roads, caused serious damage. Within the scope of this study, the capacity to predict the extent of damage and destruction was investigated with site-specific analyzes after the 6 February earthquakes. The regulation provides a general standard for any static-seismic design. In order to contribute to the reduction of the destructiveness of earthquakes, site-specific analyzes were made based on the drilling-seismic measurement information obtained from 3 different regions in the region that were most affected by the earthquake. Soil amplification and liquefaction were analyzed in the DeepSoil v6 program, using the field and laboratory test results.

1. Giriş

6 Şubat 2023 Kahramanmaraş-Pazarcık ($M_w=7.7$) ve Elbistan ($M_w=7.6$) Depremleri 11 ilimizi etkilemiş olup bu depremler, Türkiye'nin doğusunda ve güney doğusunda yer alan Hatay, Adıyaman, Kahramanmaraş, Gaziantep, Osmaniye, Elazığ, Malatya, Kilis, Diyarbakır, Şanlıurfa ve Adana illerinde binlerce insanımızın hayatını kaybetmesine, on binlerce insanımızın da yaralanmasına, altyapı ve ulaşım sistemlerinde ve binalarda ciddi hasarlara sebep olmuştur. Ülkemiz ne yazık ki depremlerin yoğun yaşandığı bir coğrafyadadır. Meydana gelen depremlerin oluşumunu ve ivmesini dikkate aldığımızda, yapılarımızın betonarme tasarımları yeterli olsa bile zeminde gerçekleşecek sıvılaşma ve zemin büyütme olaylarının depremin şiddetini artırdığını bir kez daha net bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu sebeple sadece üst yapılarda değil, zemin araştırmalarına da ciddi anlamda önem verilmesi gerekliliğini net bir şekilde ortaya koymuştur.

Kahramanmaraş merkezli depremler 6 Şubat 2023 tarihinde, Doğu Anadolu Fay Zonu (DAFZ) üzerinde yerel saat ile sabaha karşı 04:17'de (GMT 01:17), Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığının yayınlamış olduğu verilere göre moment büyüklüğü $M_w:7.7$ olan büyük bir deprem meydana gelmiştir. AFAD verilerine göre merkez üssü Kahramanmaraş-Pazarcık olan deprem, Kahramanmaraş ilinin yaklaşık 33 km güney doğusunda, Osmaniye ilinin yaklaşık 55 km kuzey doğusunda, Gaziantep ilinin ise yaklaşık 40 km kuzey batısında merkezi bir yerde bulunmaktadır. Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı (AFAD) tarafından depremin merkez derinliği ise 8.6 km olarak belirlenmiştir. Kahramanmaraş Pazarcık depreminin hemen ardından yaklaşık 9 saat sonra, Ekinözü-Elbistan Kahramanmaraş bölgesinde yerel saat ile öğleden sonra saat 13:24'de (GMT 10:24) moment büyüklüğü $M_w: 7.6$ olan ikinci büyük bir deprem meydana gelmiştir.



Şekil 1. Türkiye Haritası. 6 Şubat 2023 Pazarcık-Kahramanmaraş ve Elbistan-Kahramanmaraş depremlerinin yaklaşık yerleri beyaz imge ile belirtilmiştir (Rapor: METU/EERC 2023-01)

6 Şubat 2023 tarihi öğlen saatlerinde meydana gelen ikinci depremin merkez üssü, Kahramanmaraş ilinin 60 km kuzey doğusunda, Malatya ilinin yaklaşık 120 km doğusunda, Adıyaman ilinin ise yaklaşık 100 km kuzey batısında yer alıp, merkez derinliği ise 7.0 km olarak belirlenmiştir. Şekil 1'de Türkiye haritasında gösterildiği gibi bölgede sonradan meydana gelen depremlerin merkez üsleri ile birlikte on binin üzerinde meydana gelen artçı depremler gösterilmektedir. Türkiye'nin Kuzey Doğu Anadolu Fay sisteminden sonra en aktif ve büyük fay sisteminden diğeri olan Doğu Anadolu Fay Zonunda (DAFZ) meydana gelmiştir. Meydana gelen bu iki depremin Doğu Anadolu Fay sisteminin özelliklerine uygun olduğu tespit edilmiş olup, sol-yanal doğrultu atımlı fay mekanizması şeklinde meydana gelmiştir.

Bu çalışma kapsamında Hatay/Antakya, Adıyaman/Merkez ve Gölbasi ilçesi ile birlikte Kahramanmaraş/Dulkadiroğlu/Elbistan ilçelerinden farklı noktalardaki zemin profillerini dikkate alarak sondaj kuyularından elde edilen veriler ile DeepSoil v6 programı kullanılarak zemin büyütme değerleri ve sıvılaşma potansiyelleri belirlenmiştir. 2018 Deprem Yönetmeliği Sismik Haritası göz önünde bulundurularak noktasal olarak spektrum zarfları elde edilmiş, Doğu Anadolu Fay zonunun özelliklerine uygun olarak seçilen deprem kayıtları seçilmiş ve ölçeklendirilmiş daha sonra da 1 boyutlu sahaya özel eşdeğer lineer ve lineer olmayan analizlerde Darendeli (2001) yaklaşımı kullanılmıştır.

2. Bölgenin Jeolojisi

Bu çalışma kapsamında depremlerin en çok etkilediği illerin başında Hatay, Adıyaman ve Kahramanmaraş gelmektedir. Arabistan ve Afrika levhalarının kuzeye doğru hareketleri neticesinde Anadolu levhasının ise tam tersi yönünde güney batıya doğru hareketi neticesinde kaymasına neden olmaktadır. Bu büyük levhaların hareketleri özellikle de Hatay ve civarını ciddi şekilde etkileyen Doğu Anadolu Fay Sisteminin güneydeki kolu şeklinde hareket eden Ölü Deniz Fayı (ÖDF), Amanos Fayı (AF) ve Hatay-Antakya-Kıbrıs Transform Fayı (KATF) boyunca yıllardır meydana gelmiş olan gerilmelerin toplamda ciddi bir şekilde enerjinin artmasına sebep olmaktadır. Özellikle bu bölgedeki aletsel ve tarihsel dönemlerdeki depremlerin oluşumu ve tekrarı de bunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu sebeplerden dolayı ciddi anlamda yer değiştirmelere maruz kalan Antakya, Adıyaman, Kahramanmaraş, Gaziantep'in batısı ve yakın çevresi Türkiye Deprem Tehlike Haritasına göre, deprem riski olan bölgeler içinde yer almaktadır (Yayla, 2011).

En çok hasar gören illerin başında gelen Hatay ili Antakya ilçesi, Asi nehri boyunca şehrin tam ortasından geçecek şekilde uzanan arazi, genç olmakla birlikte yerleşmemiş gevşek olarak tabii edebileceğimiz dere birikintilerinden meydana gelmektedir. Antakya merkez, Mezozoyik ve Paleozoyik jeolojik genç birimlerinden meydana gelen iki kayaç serisi ile birlikte erken Pliyosende diye tabir edilen gelişmiş olan Karasu vadisi sınırlarının içerisine yerleşmiştir. Oluşum şekline bağlı olarak yaklaşık 1300-1400 m'lik bir genç Senozoyik çökmüştür. Antakya bölgesinde geniş havzaya yayılan sedimanlar esas olarak çakıl, kum, kil ve siltleri içerisinde fazlasıyla gevşek bir şekilde barındıran alüvyonlu zemin diye bildiğimiz birikintilerden oluşmaktadır. Hatay Antakya ilçesinin zemin özelliklerinden kısaca bahsedecek olursak şöyle tanımlanabilir: en büyük problemlerden birisi olan yer altı su seviyesinin yüksek olması aynı zamanda kumlu killi siltli olarak ifade edilen alüvyonların oluşturduğu Kuvaterner materyallerini esas olarak içermektedir (Saban, 2010).

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü 2008 Kahramanmaraş raporuna göre, Kahramanmaraş merkez ilçe Dulkadiroğlu ve Elbistan ilçeleri, yerleşim alanı ve çevresinde, birbirinden farklı kaya türü ve zemin özellikleri sunan birimler yüzeylenmektedir. Kaya birimleri kuvarsit şeyl, kumtaşı, dolomit-dolomitik kireçtaşı, killi kireçtaşı, ve kilaşı zemin özellikleri sunan birimler ise Kuvaterner yaşlı, tutturulmamış, bazen gevşek tutturulmuş, genç (Kuvaterner yaşlı) yamaç molozları ve güncel alüvyal çökellerden oluşmaktadır. Kahramanmaraş'ın önemli bir kısmı alüvyon, bir kısmı da biraz daha yaşlı ama yine zayıf zemin birimlerinden oluşmaktadır. İl merkezi kuzeydeki Ahır Dağı'nın eteklerine yerleşmiştir. İçerisinde Aksu Çayı'nın yer aldığı geniş ova tamamen bu nehir tarafından taşınan alüvyonlar ile doldurulmuştur.

Adıyaman merkez ve gölbaşı ilçesi, çalışma alanı ve yakın çevresi Stratigrafik olarak çalışma alanı ve yakın çevresinde yaşlıdan gence doğru; allokton kökenli Jura-Alt Kretase yaşlı Koçali Karmaşığı ve Alt Maestrihtiyen yaşlı Karadut Karmaşığı temel konumundadır. Bunların üzerine Üst Maestrihtiyen yaşlı Germav formasyonu (Şırnak Grubu) açısal uyumsuzlukla gelmektedir. Eosen transgresyonu ile Lütesiyen yaşlı Hoya formasyonu (Midyat Grubu) çökelmiş olup, daha yaşlı birimleri açılı uyumsuz olarak örtmektedirler. Pliyosen yaşlı Esmepuru formasyonu kendisinden yaşlı birimler üzerine açılı uyumsuz olarak gelmekte olup üstte Pliyo-Kuvaterner yaşlı Döndükler formasyonu ile geçişlidir. Pliyo-Kuvaterner yaşlı Pazarcık formasyonu ise daha yaşlı birimler üzerinde uyumsuz olarak bulunmaktadır. Çalışma alanlarını siltli-killi kum, güncel alüvyonlar, yamaç molozları ve güncel bataklık çökelleri Kuvaterner birimleri oluşturmaktadır (Akıl vd., 2008).

Hatay, Adıyaman, Kahramanmaraş illerinde meydana gelen hasarların temel sebebi alüvyon zemindir. Deprem dalgaları bu tür zeminler tarafından büyütülerek binalara iletilir. Zemin büyütmesi olarak da tanımlanan bu durum meydana gelen depremlerle birlikte yapılar daha şiddetli sarsıldığı için sonucunda da hasar oranı fazla

olmuştur. Örneğin 2020 yılında yaşanan İzmir ve Sivrice depremleri deprem merkezinden çok uzaklarda büyük hasarlar yaratmış, bunun ana nedeni olarak da düşük yapı kalitesi yanı sıra zemin büyütmesi gösterilmiştir. Bu depremde de görülüyor ki depremlerin merkez üssü Pazarcık ve Elbistan olmasına rağmen hasarın diğer uzak illerde de (Hatay, Malatya gibi) büyük olduğu gözlemlenmiştir. Zemin büyütmesinin yanı sıra yapılan araştırmalarda, deprem etkisiyle birlikte Kahramanmaraş/Dulkadiroğlu ve Elbistan, Hatay/Antakya, Adıyaman/Gölbaşı ilçelerinde sıvılaşma olaylarının da bariz bir şekilde yaşandığı gözlemlenmiştir. Belli büyüklüğe ulaşan depremlerde belli koşullara sahip zeminlerde meydana gelebilen sıvılaşma, zeminin üstündeki yapıları taşıyamamasına neden olmuş ve yapılar yer sarsıntısının bir sonucu olan bu olay nedeniyle de ciddi hasarlar aldığı gözlemlenmiştir.

3. 6 Şubat Depremleri ve Saha Gözlemleri

6 Şubat depremleri sonrası bölgede yapılan geoteknik saha çalışmalarından da kısaca bahsetmek gerekmektedir. Saha incelemeleri neticesinde deprem bölgelerinde çok ciddi zararlar veren sıvılaşma ve zemin büyütmesi olaylarının ön plana çıktığı görülmektedir. Bu geoteknik problemler neticesinde zemin deformasyonlarının, temel ve yapı performansının, istinat yapılarının, şevlerin ve boş arazilerin ciddi anlamda etkilendiği gözlemlenmiştir.

İnceleme yapılan bölgelerde sıvılaşma esaslı problemler, Şekil 2a, 2b ve 2c'de sunulduğu üzere çökme şeklinde ve kum kaynaması meydana gelen sismik kaynaklı zemin sıvılaşmasının yüzey belirtileri gözlemlenmiştir.

Bu sıvılaşma olaylarının bir kısmı yapıların olmadığı boş zemin sahası olarak adlandırılan bölgelerde, bir kısmı da yerleşim alanları içerisinde ve bina temellerinin çevresinde gözlemlenmiştir. Birçok bölgede bina temellerinin kenar kısımlarında tespit edilen kum kaynamalarını mevcuttur. Sıvılaşma kaynaklı yüzey izlerinin en yoğun olduğu bölge Adıyaman-Gölbaşı ilçesi olarak gözlemlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

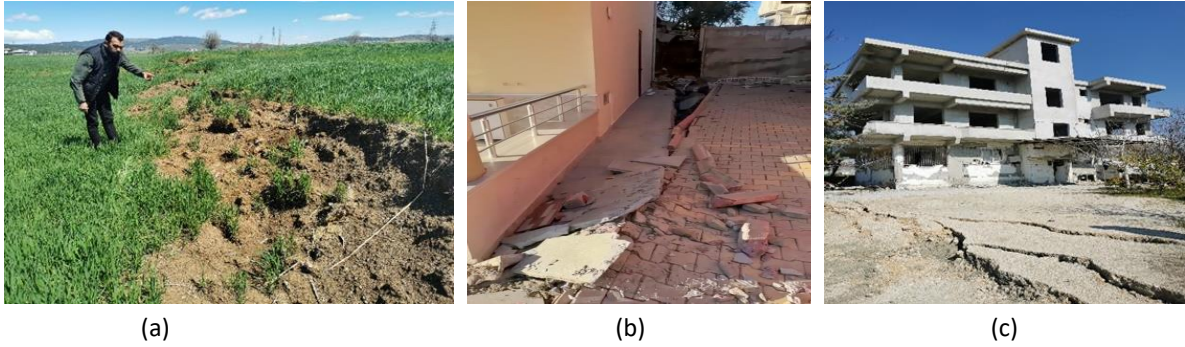
Şekil 2. Zemin Sıvılaşmasının Yüzeysel Belirtileri

Sismik dalga kaynaklı zemin sıvılaşması olayı, binalarda, yol yapılarında, istinat duvarlarında, şevlerde birçok yerde yapının deprem davranışı üzerinde önemli bir faktör olduğu net bir şekilde görülmüştür. Adıyaman Gölbaşı, Hatay Antakya başta olmak üzere depremden etkilenen birçok yerde yapıların temelleri sismik zemin sıvılaşmasından kaynaklı taşıma gücü yenilmeleri, yanıl kaymalar ve aşırı oturmalara neden olmuştur. Şekil 3a, 3b, 3c, 3d, 3e ve 3f'de görüldüğü üzere temel oturmalarının miktarı 15 santimetreden 80 cm'ye kadar değişmektedir.

Oturmanın yanı sıra deprem etkisiyle birlikte (Şekil 4a, 4b ve 4c) fay hattının da geçtiği Kahramanmaraş-Dulkadiroğlu ilçesinde ise, temellerde 40 dereceye varan dönmelere neden olduğu, diğer bölgelerde ise güzergah boyunca faylanma ve sismik nedenlerden dolayı meydana gelen zemin sıvılaşması olayı ile birlikte birçok yerde farklı farklı zemin yüzey kırığı deformasyonları gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Yüzeysel Oturma Gözlemleri

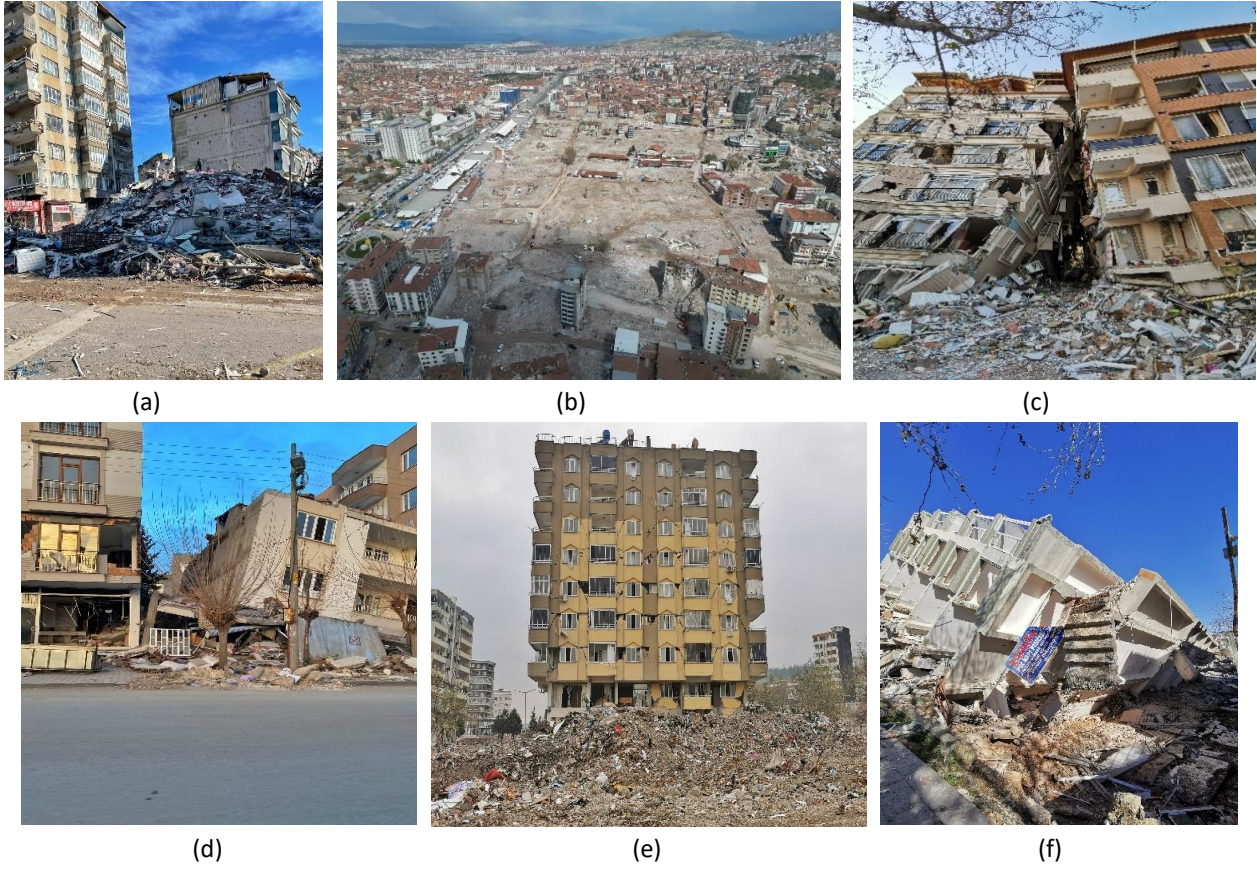


Şekil 4. Yüzeysel Kırık Gözlemleri

İnceleme yapılan bölgelerde zemin büyütme esaslı problemler birçok bölgede tespit edilmiştir. Zemin büyütme olayına bağlı yıkımlar yoğun olarak Hatay-Antakya, Adıyaman-Merkez ve Kahramanmaraş-Merkezde gözlemlenmiştir. Zemin tabakaları sismik dalgalar için bir süzgeç gibidir. Bazı frekanslardaki sismik dalgalar sönmüldürülürken bazıları da büyütülür. Zemin büyütmesi olayı yumuşak-gevşek zemin diye tabir ettiğimiz alüvyon zeminlerde görülmektedir. En çok hasarın olduğu bölgelerde alüvyon zemin tabakasının kalınlığı arttıkça bunun yanı sıra zemin tabakasındaki hız azaldıkça zemin hakim periyodunun büyüdüğü bilinmektedir. Bu sebepler özellikle, gevşek halde bulunan, yer altı su seviyesinin yüksek olduğu, kalın alüvyon çökellerinin bulunduğu arazilerde özellikle yapılacak

ve yapılmış olan yüksek katlı binaların risk altında olduğunu işaret etmektedir.

Deprem dalgaları aynı zamanda zemin içerisinde yayıldıkları ortam özelliklerine göre de şekillenmektedir. Eğer yumuşak zemin ortamında ilerlerse, farklı frekanslar için deprem dalgaları aynı şekilde tepki vermemektedir, bu durum büyütmenin frekansa bağımlı olduğunu göstermektedir. Yerel zemin koşullarına bağlı olarak farklı bölgelerde tespit edilen hasar ve yıkımlar Şekil 5’de sunulmuştur. 21. Yüzyılda gelişmiş ülkelerde bu tür hasar ve yıkımların olması mühendislik hizmetlerinin alımı ve kontrolü hakkında soru işaretleri doğurmuştur.



Şekil 5. Hasar ve Yıkım Gözlemleri

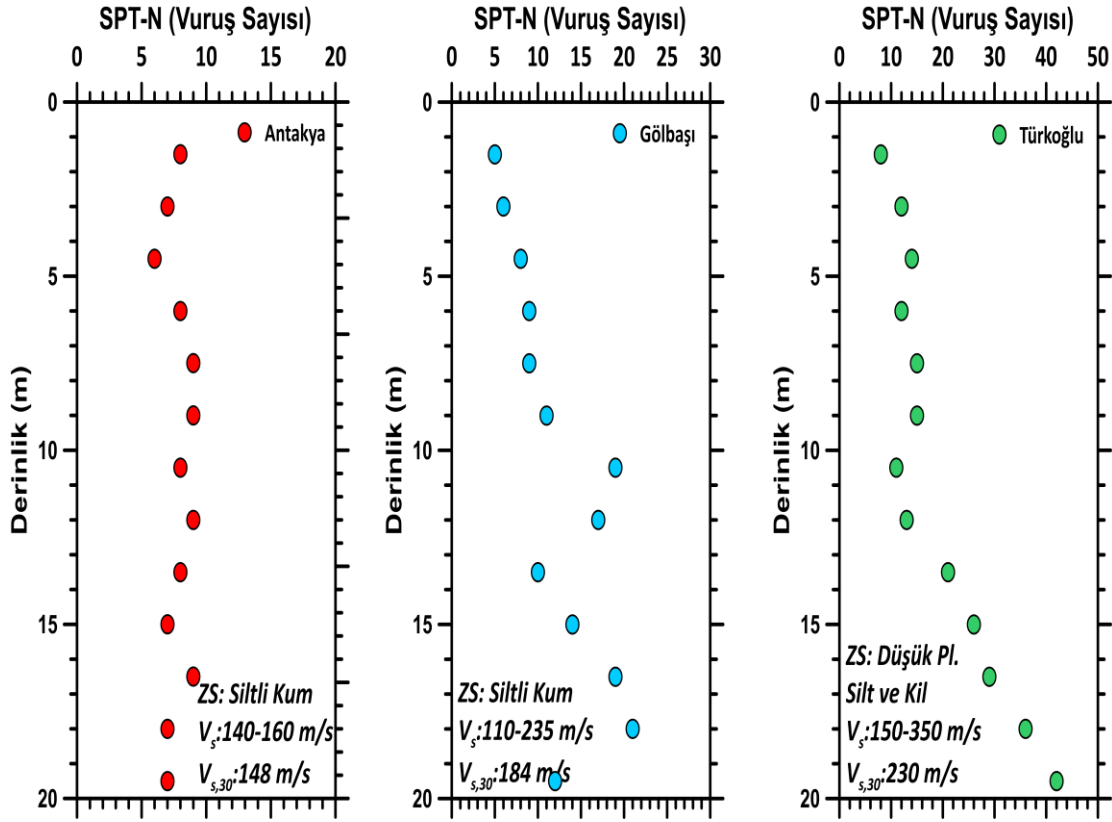
Hasar tespit tutanaklarına göre, Hatay, Kahramanmaraş, Gaziantep, Adıyaman ve Malatya illeri Doğu Anadolu Fay Zonuna yakınlıkları sebebiyle çok büyük hasarlar görülür iken Adana, Osmaniye, Kilis, Diyarbakır, Elazığ ve Şanlıurfa illerindeki yıkılan bina sayısı diğerlerine göre daha azdır. Deprem yer hareketinin büyüklüğü, şiddeti, tasarım ve yapım kalitesi, yapısal sistem yapıların performansında en önemli belirleyici unsurlar olduğu görülmektedir. Bölgeden elde etmiş olduğumuz veriler çerçevesinde bina hasar dağılımlarını 2000 yılı öncesi ve 2000 yılı sonrası olarak ikiye ayırabiliriz. Bu ayırımın sebebi ise deprem yönetmeliğinin yürürlüğe girmesi, 1999 depremlerinin olumsuz tecrübeleri, mikrobölgeleme ve zemin etütleri, hazır beton kullanımı şartı, nervürlü demir kullanımı, sıklaştırma bölgeleri ve yapı denetim kanunu gibi birçok etkeni sıralamak mümkündür.

4. Seçilen Zemin Profilleri ve Özellikleri

Çalışma kapsamında 3 farklı şehirde farklı noktalar için analizler yapılmıştır. Bu bölgeler sırasıyla Antakya (Hatay), Gölbaşı (Adıyaman) ve Türkoğlu

(Kahramanmaraş) olarak belirlenmiştir. Seçilen sondajlar noktasal olarak birbirlerinden uzak, profil olarak birbirlerinden farklı olmaları nedeniyle sonuçları da ayrı ayrı değerlendirilecektir. Yeraltı su seviyesi 4.5 mt. olarak tespit edilmiştir. Seçilen profillere ait bilgiler Şekil 6'da gösterilmektedir.

Şekil 6'da görüldüğü üzere, Antakya'dan alınan sondajda çok yumuşak ve sıvılaşma potansiyeli olan siltli kum profili hakimdir ve ortalama kayma dalgası hızı ($V_{s,30}$) 148 m/s olarak belirlenmiştir. Zemin sınıfı ZE olarak ortaya çıkmıştır. Gölbaşı'ndan alınan sondaj da siltli kumdan oluşmakta, yumuşak bir 10 m sonrası daha büyük SPT-N ortalamaları olan bir zemin olarak ortaya çıkmıştır. Zemin sınıfı ZD olarak belirlenmiştir ($V_{s,30}=184$ m/s). Kayma dalgası hızı değerleri Çok Kanallı Yüzey Dalgası Analiz Yöntemi (MASW) ile belirlenmiştir. Türkoğlu zemin profili de benzer özellikleri göstermekte ve yaklaşık 14 m'den sonra zemin rijitleşmektedir. Diğer zemin profillerine nazaran Türkoğlu örnek zemin profili daha yüksek kayma dalga hızına sahip olması nedeniyle bu zemin de ZD olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 6. Analizlerde Kullanılan Zemin Profilleri

Kahramanmaraş-Pazarcık ve Kahramanmaraş-Elbistan depremleri büyüklük ve şiddeti ile birlikte son yüzyılda yaşanan en büyük depremi değilse bile en yıkıcı depremler şeklinde kayıtlara geçmiştir. Depremlerden kaynaklı meydana gelen hasarlar sadece tek bir şehirde değil eklemeli-tetiklenen diyebileceğimiz depremlerin etkisiyle çok geniş bir alana yayılmış olup birbirine komşu olan toplamda

on bir ili etkilemiştir. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Yapı İşleri Genel Müdürlüğü tarafından yapılan hasar tespit çalışmaları neticesinde 2.141.250 binada toplam 5.818.067 bağımsız bölüm için, 15 Mayıs 2023 tarihi itibarı ile tespiti yapılmış olan binaların genel hasar seviyeleri ve 2000 yılı sonrası yapılan binalardaki hasar seviyeleri Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. Genel Hasar Seviyeleri (Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Yapı İşleri Genel Müdürlüğü, 2023).

İLLER/HASAR DURUMU	BİNA SAYISI	HASARSIZ	AZ HASARLI	ORTA HASARLI	AĞIR HASARLI	ACİL YIKILACAK	YIKIK
HATAY	342531	140337	103549	12874	64283	8038	13450
KAHRAMANMARAŞ	225230	93168	79027	5987	35229	4423	7396
ADİYAMAN	110354	38666	38576	4629	20201	2329	5953
MALATYA	155204	60825	48690	2783	36046	1810	5050
GAZİANTEP	282693	188639	68429	5524	14047	1994	4060
ŞANLIURFA	321065	195565	112690	3192	7706	740	1172
OSMANİYE	133992	87674	35006	1094	9010	530	678
KİLİS	34346	20188	11191	486	1867	151	463
ELAZIĞ	27760	11767	7945	506	7441	48	53
ADANA	324345	276691	39541	5118	2923	37	35
DİYARBAKIR	183730	129986	45602	3355	4708	59	20
GENEL	2.141.250	1.243.506	590.246	45.548	203.461	20.159	38.330

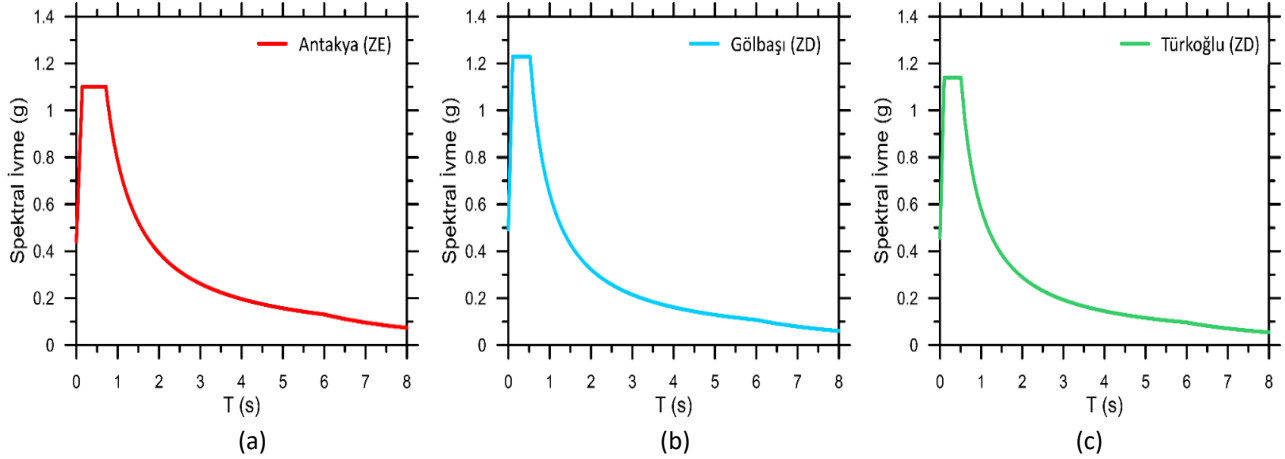
Çizelge 2. 2000 Yılından Sonra İnşa Edilen Yapılar İçin Hasar Seviyeleri (Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Yapı İşleri Genel Müdürlüğü, 2023).

İLLER/HASAR DURUMU	BİNA SAYISI	HASARSIZ	AZ HASARLI	ORTA HASARLI	AĞIR HASARLI	ACİL YIKILACAK	YIKIK
HATAY	174056	79384	61223	8675	19595	2697	2482
KAHRAMANMARAŞ	136213	65862	51405	4813	10994	1509	1630
ADİYAMAN	69562	29479	28250	3110	6582	714	1427
MALATYA	73695	37362	26247	1936	7080	298	772
GAZİANTEP	137906	94598	34059	2362	4916	671	1300
ŞANLIURFA	241333	150677	85526	1553	3133	262	182
OSMANİYE	67055	46994	17311	703	1853	125	69
KİLİS	17677	11190	5748	232	439	24	44
ELAZIĞ	12061	8355	2671	58	972	4	1
ADANA	130761	120212	9517	678	342	7	5
DIYARBAKIR	109868	81237	25874	1039	1688	15	15
GENEL	1.170.187	725.350	347.831	25.159	57.594	6.326	7.927

Yapılacak bir boyutlu (1-B) analizler için tabakaların sığ olması veya anakayanın çok derinlerde olması durumunda ZD ve ZE zeminler için kullanılacak deprem kayıtlarının ölçeklendirilmesinde ZD zemin Özelliklerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir (TBDY, 2018). Noktasal olarak sismik haritadan alınan parametreler ve oluşturulan spektrumlar Çizelge 3 ve Şekil 7a, 7b ve 7c'de sunulmuştur.

Çizelge 3. Analizlerde Kullanılmak Üzere Yönetmelikten Alınan DD-2 Parametreleri

Parametre	Antakya (ZD)	Antakya (ZE)	Gölbaşı (ZD)	Türkoğlu (ZD)
SDS	1.102	1.101	1.23	1.14
SD1	0.545	0.785	0.645	0.579
TA	0.99	0.143	0.105	0.102
TA	0.495	0.713	0.524	0.508
PGA	0.486	0.486	0.512	0.445

**Şekil 7.** Seçilen Noktalar için Yönetmelik Tarafından Önerilen Spektrumlar

Plato spektral ivmeleri (SDS) birbirlerine yakın köşe periyotlarının zemin sınıfına göre farklılık gösterdiği Şekil 7'de görülmektedir. Analizlerde anakaya

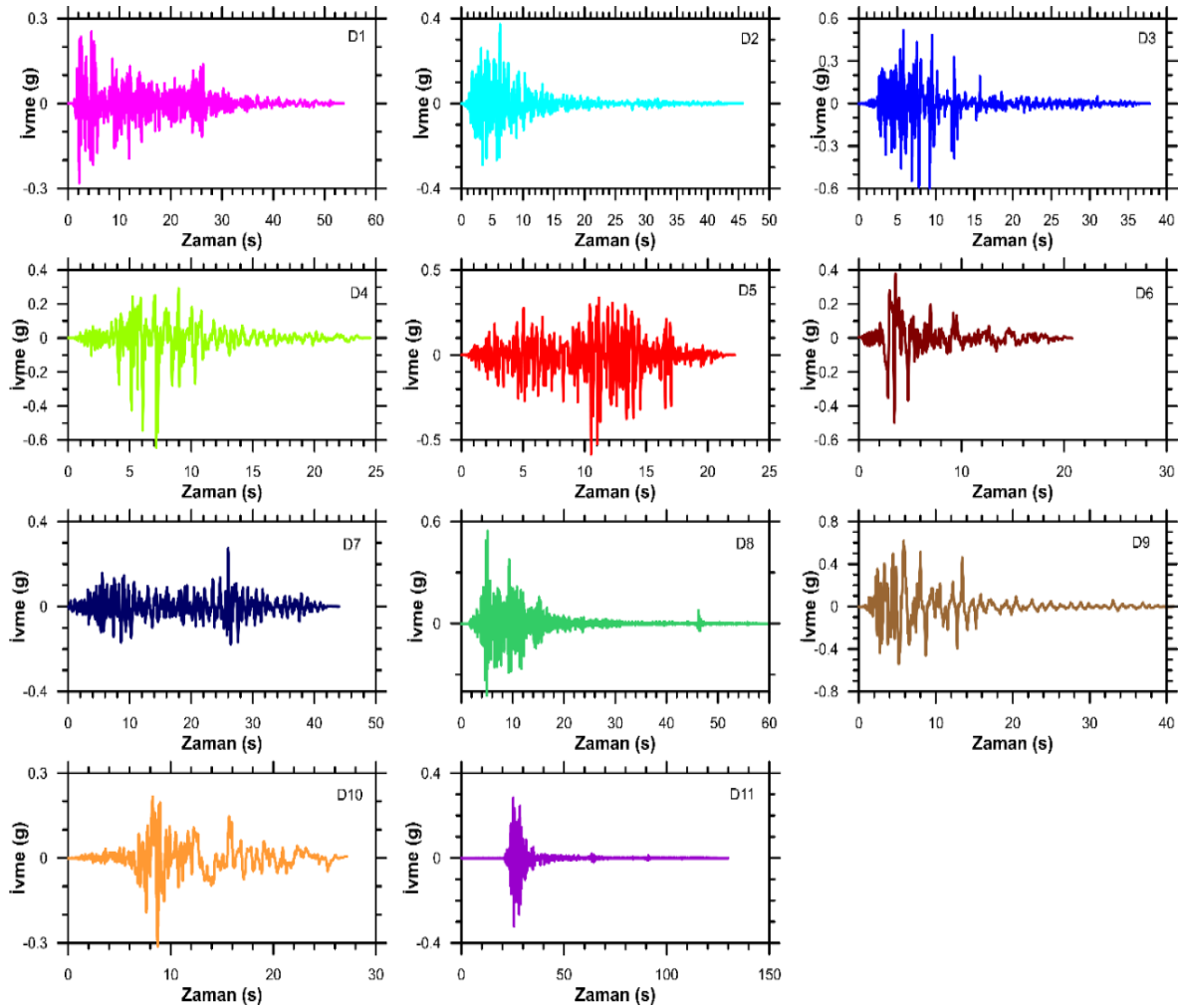
ivmesi için kullanılacak deprem kayıtları bölgenin jeolojisine, fay uzaklığına, bölge için beklenen deprem büyüklüklerine göre seçilmiş ve Çizelge 4'de sunulmuştur.

Çizelge 4. Seçilen Deprem Kayıtları ve Özellikleri

Sıra	Sayı	Deprem	Yıl	İstasyon	M _w	R _{jb} (km)	R _{rup} (km)	PGA(g)
1	6	İmperial Valley-02	1940	El Centro Array	6.95	6.09	6.09	0.281
2	95	Managua Nicaragua-01	1972	Managua ESSO	6.24	3.51	4.06	0.372
3	160	İmperial Valley-06	1979	Bonds Corner	6.53	0.44	2.66	0.598
4	265	Victoria Mexico	1980	Cerro Prieto	6.33	13.8	14.37	0.645
5	727	Superstition Hills-02	1987	Superstition Mtn Camera	6.54	5.61	5.61	0.583
6	821	Erzincan-Türkiye	1992	Erzincan	6.69	0	4.38	0.496
7	864	Landers	1992	Joshua Tree	7.28	11.03	11.03	0.274
8	901	Big Bear-01	1992	Big Bear Lake-Civic	6.46	7.31	8.3	0.545
9	1120	Kobe-Japan	1995	Takatori	6.9	1.46	1.47	0.618
10	1158	Kocaeli-Türkiye	1999	Düzce	7.51	13.6	15.37	0.312
11	2734	Chi-Chi Taiwan-04	1999	CHY074	6.2	6.02	6.2	0.323

Seçilen kayıtların ivme zaman grafikleri ise Şekil 8'de sunulmuştur. Seçilen kayıtlar, en büyük ivme, süre, frekans içeriği bakımından farklılıklar göstermektedir. Seçilen kayıtlar 3 farklı nokta için

ayrı ayrı ölçeklendirilmiş ve taban ivmesi olarak kullanılmıştır. Bir sonraki bölümde ise analiz sonuçları sunulacak ve elde edilen değerlendirmeler detaylı olarak tartışılacaktır.



Şekil 8. Seçilen Kayıtların İvme Zaman Grafikleri

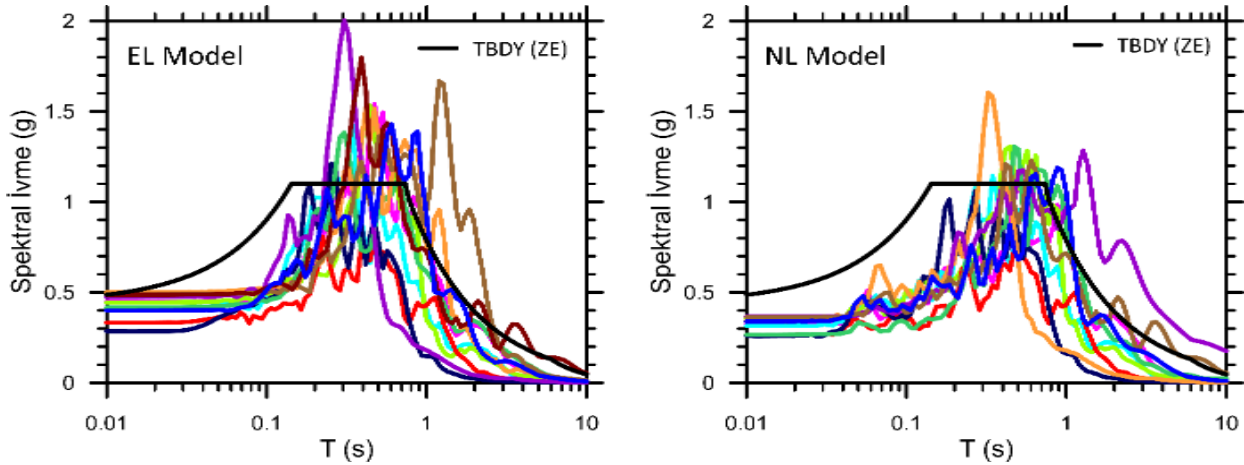
5. Sahaya Özel Sıvılaşma ve Zemin Büyütme Sonuçları

Sahaya özel bir boyutlu analizler eşdeğer doğrusal ve lineer olmayan yöntemlerle yapılmaktadır. Son zamanlarda bu konuda ülkemizde de birçok çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmalar; Eşdeğer Analiz Yöntemi İle Zeminin Dinamik Davranışının Değerlendirilmesi: Eskişehir Örneği (Civelekler vd., 2018), Bir Boyutlu Analiz Yöntemiyle Sahaya Özel Sıvılaşma Risk Haritalarının Oluşturulması: Afyonkarahisar Örneği (Gücek ve Zorluer,2021), Eşdeğer Doğrusal Ve Doğrusal Olmayan Yaklaşımlara Göre Sismik Yük Etkisindeki Zeminlerde Davranış Analizi (Civelekler vd.,2021), Doğrusal Olmayan Analiz Yöntemi ile Belirlenen Sıvılaşma

Riskinin Coğrafi Bilgi Sistemleri Kullanılarak Haritalanması: Kütahya Örneği (Zorluer vd.,2022) olarak literatürlerde yer almaktadır. Bu çalışmada da sonuçlar 2 farklı analiz kapsamında değerlendirilecektir. Zeminlerin dinamik davranışı modellenirken Darendeli (2001) yöntemi kullanılmıştır.

Antakya Örneği:

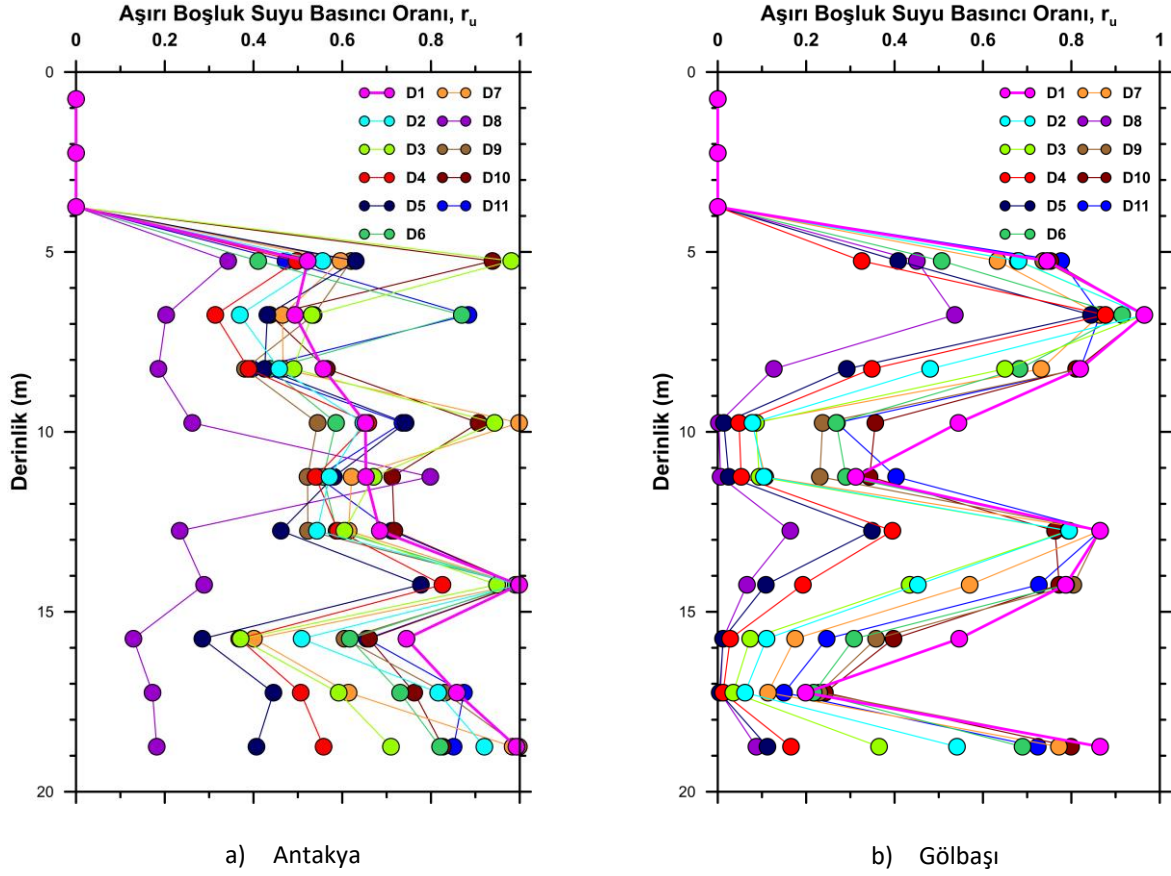
Çalışma kapsamında sıvılaşmanın beklendiği siltli kum içeriği olması nedeniyle zemin büyütmesinin yanında lineer olmayan sıvılaşma analizi de yapılmıştır. Tabandan verilen kayıtlar sonucu yüzeyde kayıt edilen spektral davranış yönetmeliğin önerdiği tasarım spektrumuyla beraber Şekil 9'da sunulmuştur.



Şekil 9. Antakya Örneği için Farklı Analizlerle Elde Edilen Yüzey Spektral İvmeleri

Yönetmeliğin verdiği spektral değerler kullanılarak ölçeklendirilen kayıtların yüzeydeki yansımaları düşünüldüğünde aslında yönetmeliğin iyi bir iş çıkardığı söylenebilir. Plato değerlerini aşan birkaç model olsa da ortalama olarak düşünüldüğünde hem eşdeğer lineer hem de lineer olmayan sonuçlara göre noktasal olarak güvenli tasarım önerdiği görülmüştür. Peki yıkımın bu kadar büyük olmasının temel sebebi nedir? Sorunun cevabı tabii ki sıvılaşmadan başka bir şey değildir. Aşırı boşluk suyu basıncı oranı sıvılaşma göstergesi olarak kullanılır ve bu değer 1'e yakın olması o tabakada sıvılaşma olacağına habercisidir. İlgili profil için derinlik boyunca aşırı boşluk suyu basıncı oranı değişimi Şekil 10-a'da gösterilmektedir.

Aşırı boşluk suyu basıncı oranı farklı deprem senaryoları için farklı derinliklerde 1 değerine ulaşmış ve tabaka sıvılaşmıştır. Şekilden de anlaşılacağı üzere su seviyesine 4.5 mt.'de rastlanmıştır. Bölgedeki hasarın büyük olmasının temel sebebi tabii ki tahminlerin üzerinde bir sismik yükün ortaya çıkmasıdır fakat yönetmeliğe göre ölçeklendirilmiş taban ivmeleri kullanılarak bile birçok tabakada sıvılaşma gerçekleşmiştir. Bu da yıkıcılığın en önemli etkenlerinden biridir. Sıvılaşma olmayan tabakalarda bile dayanım kaybı olduğu da bir gerçektir. Zemin iyileştirmesi yapılmadan yapılmış yapıların yıkılması/yan dönmesi/oturması da sürpriz olmamıştır.

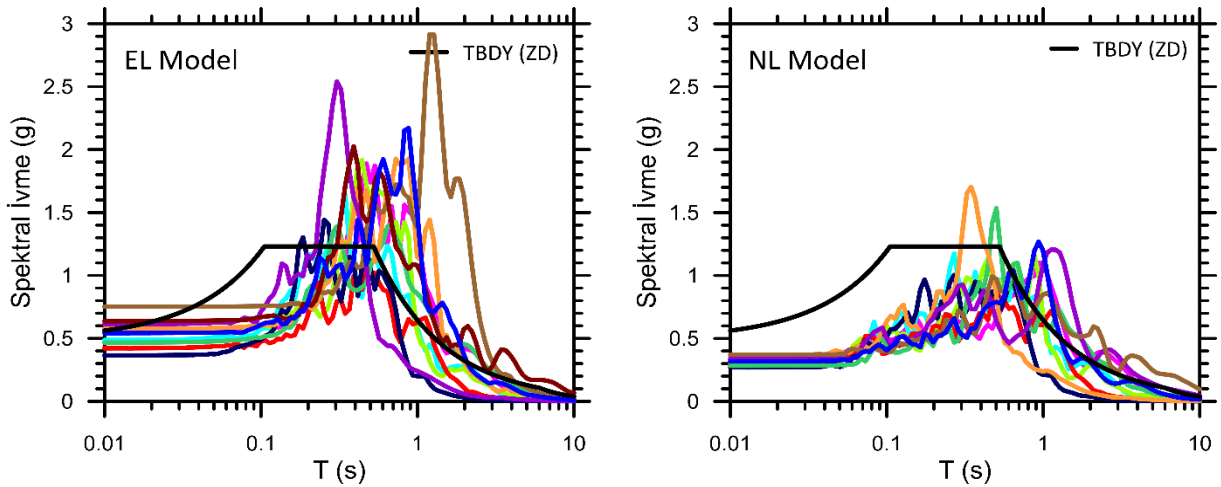


Şekil 10. Derinlik Boyunca Aşırı Boşluk Suyu Basıncı Oranı Değişimi

Gölbaşı Örneği:

Çalışma kapsamında Antakya zeminine benzer şekilde sıvılaşmanın beklendiği siltli kum içeriği nedeniyle Gölbaşı örneği için de zemin büyütmesinin yanında lineer olmayan sıvılaşma analizi de yapılmıştır. Şekil 10-b’de görüldüğü üzere en az bir tabakada sıvılaşma gerçekleşmiş birkaç

tabaka da ise sıvılaşma tamamen olmasa bile büyük derecede taşıma gücü kaybı olmuştur. Şekil 11 de ise yüzeydeki spektral davranış sunulmaktadır. Düşük periyotlarda yönetmelik her iki yöntemde de güvenli tarafta kalmıştır. Lineer olmayan yöntem düşünüldüğünde uzun periyotlarda birkaç kayıt yönetmeliğin üzerinde kalsa da yönetmelik pozitif bir tasarım spektrumu önermiştir.



Şekil 11. Gölbaşı Örneği için Farklı Analizlerle Elde Edilen Yüzey Spektral İvmeleri

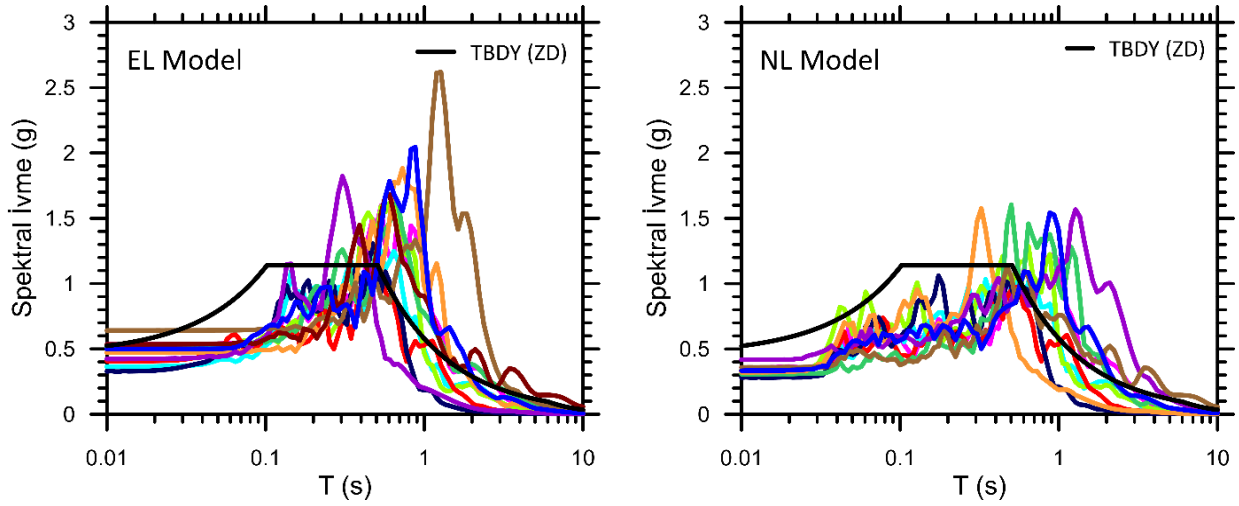
Fakat eşdeğer lineer yöntem seçildiğinde hem plato spektral ivmesi (kısa periyot spektral ivmesi) düşük kalmış hem de orta-uzun periyot davranışı değerinin altında hesaplanmıştır.

Başka bir ifadeyle, bu saha için SDS değeri 1.2'ler yerine 1.5-1.6 seviyesinde, TB periyodu da 1.0-1.2 s'lerde önerilebilir ki bu değerler yönetmeliğin üzerinde kalmıştır. Ayrıca 2 farklı senaryo için farklı periyotlarda spektral ivme 2.5g ve 2.9g seviyelerindedir bu da bu periyotlara yakın hakim periyotlardaki binaların 0.45g'lik bir ivmeyi nedenli büyük hissedeceklerinin göstergesidir. Yüksek periyotların sismik davranışının eksik hesaplanması çok katlı yapılara gelecek dinamik yüklerin yetersiz

modellenmesi sonucunu doğurması nedeniyle, yapısal kusurlardan bağımsız olarak yıkıcılığın büyük olmasının ana etkenlerinden biri olarak görülmektedir. Parametrik çalışmaların çıktıları belli oranda sahaya özel davranışlarla doğrulanarak standart haline getirilmelidir.

Türkoğlu Örneği:

Son olarak da içeriğinde hiç kum barındırmayan düşük plastisiteli silt ve kil baskın bir zemin için yapılan analiz sonuçları aşağıda Şekil 12'de sunulmuştur. Buradaki temel hedef kum baskın ve kil baskın davranışların ne kadar değiştiğinin altının çizilmesidir.



Şekil 12. Türkoğlu Örneği için Farklı Analizlerle Elde Edilen Yüzeysel Spektral İvmeleri

Diğer profillere göre daha yüksek kayma dalga hızına ve rijitliğe sahip bir zemin için bile orta-yüksek periyotlarda yönetmelikten büyük değerler elde edilmiştir. Lineer olmayan analizler plato spektral ivmesi bakımından güvenli tarafta olmakla beraber yine yüksek periyotlar 4-5 tane senaryo yönetmelikten yüksek değerlerle tasarım spektrasını güvensiz hale getirmişlerdir. Eşdeğer lineer analiz sonuçları düşünüldüğünde ise yönetmelik tarafından önerilen kısa periyot spektral ivmesi de analiz sonuçlarının altında kalmıştır. Yine hakim periyodu yüksek binalar için eksik sismik tasarım olarak değerlendirmek mümkün olacaktır. 3 farklı nokta için yapılan analizlerin sonuçları sadece ilgili noktaların yansıtmakta olup

genelleştirilemez. Bunun yanında arazi gözlemleriyle analiz sonuçlarının örtüştüğü de yadsınamaz bir gerçek olarak ortaya çıkmıştır.

6. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışma kapsamında 6 Şubat depremleri sonrasında sahaya özel analizlerle hasarın ve yıkımın ne kadar büyük olduğunu tahmin edebilme kapasitesi araştırılmıştır. Her türlü statik-sismik tasarım için yönetmelik genel bir standart sunmaktadır. Depremlerin yıkıcılığının azaltılmasına bir katkı sağlamak amacıyla depremden etkilenen 3 farklı bölgeden alınan sondaj-sismik ölçüm bilgilerine dayanarak sahaya özel analizler yapılmış ve şu sonuçlara ulaşılmıştır.

- Sıvılaşma potansiyeli olan zeminlerde, sahaya özel analizlerin önemli olduğu ve zemin iyileştirmesi yapılmadan bu sahalarda yapılaşmanın olmasının deprem hasarı ve yıkıcılığı bakımından büyük olacağı beklenmelidir. Doygun gevşek kumlu veya siltli kumlu zeminlerde özellikle sıvılaşma potansiyeli araştırılmalıdır.
- Tasarımın spektrumunu oluşturan ana parametreler (S_{DS} , T_A ve T_B) hesaplanırken parametrik/istatistiksel yaklaşımların yanında sahaya özel analizlerle doğrulanmalıdır.

- Hasarın büyümesi ve yıkıcı hale gelmesinin temel unsurlarından biri yerel zemin özelliklerine bağlı olarak ortaya çıkan zemin büyütmesi kavramıdır. Analiz sonuçlarına göre 2 farklı zeminde de tasarımın spektrumunun önerdiği kısa periyot spektral ivmesi eksik kalmıştır.
- Zemin büyütmesi sonucu ortaya çıkan diğer bir önemli sonuç da tasarım sağ uç köşe periyodunun sahaya ait sonuçlara göre düşük kalması ve orta-yüksek hakim periyoda sahip binaların sismik tasarımlarının eksik hesaplanması sonucunu doğurmaktadır.

Son olarak zeminin dinamik davranışı ve sahaya özel davranış analizi sismik tasarımda önemlidir ve ilgili bilim dallarının disiplinler arası çalışarak deprem dirençli yapılar/kentler kurulma çalışmalarının yapılması elzemdir.

7. Kaynaklar

- Akıl, B., Akpınar, K., Üçkardeşler, C., Araz, H., Sağlam, M., Ecemiş, B., Uran, Ş.B., 2008. Doğu Anadolu Fay Zonu Üzerinde Yer Alan Gölbaşı (Adıyaman) Yerleşim Alanındaki Zeminlerin Jeoteknik Özellikleri ve Değerlendirilmesi, Türkiye Jeoloji Bülteni, 51-1, s. 43-57.
- Civelekler, E., Okur, D.V., Afacan, K.B., 2018. Eşdeğer Analiz Yöntemi İle Zeminin Dinamik Davranışının Değerlendirilmesi: Eskişehir Örneği, Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler, Eskişehir.
- Civelekler, E., Afacan, K.B., Okur, D.V., 2021. Eşdeğer Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Yaklaşımlara Göre Sismik Yük Etkisindeki Zeminlerde Davranış Analizi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, Eskişehir.
- Çetin, K.Ö., İlgaç, M., Can, G., Çakır, E., 2023. Ön Değerlendirme Raporu 6 Şubat 2023, Kahramanmaraş-Pazarcık (Mw=7.7) ve Elbistan (Mw=7.6) Depremleri, ODTÜ – Deprem Mühendisliği Araştırma Merkezi, Ankara.

Darendeli, M. B., 2001. Development of A New Family of Normalized Modulus Reduction and Material Damping Curves. Architectural and Environmental Engineering, The University of Texas, Austin, Texas.

Gücek, S., Zorluer, İ., 2021. Bir Boyutlu Analiz Yöntemiyle Sahaya Özel Sıvılaşma Risk Haritalarının Oluşturulması: Afyonkarahisar Örneği, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Afyonkarahisar.

Hashash, Y.M.A., Musgrove, M.I., Harmon, J.A., Ilhan, O., Xing, G., Numanoglu, O., Groholski, D.R., Phillips, C.A., and Park, D. 2020 "DEEPSOIL, User Manual". Urbana, IL, Board of Trustees of University of Illinois at Urbana-Champaign.

İyisan R, 1996, Zeminlerde kayma dalgası hızı ile penetrasyon deney sonuçları arasındaki bağıntılar, Teknik Dergi, 7, 32.

Saban, Ö., 2010. Hatay İli Merkezinin Antakya Belediye Sınırları İçerisinde Zeminin "Kırılma Mikrotremor (Remi)" Yöntemi ile İncelenmesi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, Hatay.

Terzaghi, K., Peck, R. B., & Mesri, G. 1996. Soil mechanics in engineering practice. John Wiley & Sons.

Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği (TBDY), 2018, Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı, Resmi Gazete, Tarih: 18 Mart 2018, 30364.

Türkiye Cumhuriyeti Devleti, 2023. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Yapı İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.

Yayla, F.O., 2011. Antakya Kent Merkezinde Sismik Hızlardan Hareketle Zemin Parametrelerinin Elde Edilmesi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, Hatay.

Zorluer, İ., Kabak, S., Gücek, S., 2022. Doğrusal Olmayan Analiz Yöntemi ile Belirlenen Sıvılaşma Riskinin Coğrafi Bilgi Sistemleri Kullanılarak Haritalanması: Kütahya Örneği, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Afyonkarahisar.

Araştırma Makalesi / Research Article

Kaolin Yüzeyine Dekore Edilmiş Bakır Katkılı Çinko Oksit Nanokompoziti Kullanılarak Reaktif Mavi 21 Tekstil Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu, Kinetiği ve TermodinamiğiEda KELEŞ GÜNER¹, Agah Oktay ÖZDEMİR², Bilge DOĞAN³, Bülent ÇAĞLAR⁴¹Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Üzümlü Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Erzincan.²Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Tasarım Bölümü, Erzincan.³Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Erzincan.⁴Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzincan.

Corresponding Author e-posta*: eda.guner@erzincan.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4421-1315>
aoozdemir@erzincan.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4488-746X>
bilgedgn89@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7552-3461>
bcaglar@erzincan.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6087-3685>

Geliş Tarihi: 09.09. 2022

Kabul Tarihi: 14.06.2023

Öz**Anahtar kelimeler**

Adsorpsiyon; Boyar madde; Reaktif Mavi 21; Bakır Oksit; Çinko Oksit; Kaolin

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir boyarmadde olan Reaktif Mavi 21 (RM21)'in atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Adsorpsiyon üzerine, başlangıç RM21 derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık ve adsorpsiyon denge süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri ve kinetik modelleri kullanılarak değerlendirildi ve RM21 boyar maddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun en iyi Redlich-Peterson izoterm modeline uyduğunu ve adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci derece kinetik eşitliğini takip ettiği bulunmuştur. ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri de hesaplanarak adsorpsiyon işleminin endotermik ve istemli olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, RM21 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Adsorption, Kinetics and Thermodynamics of Reactive Blue 21 Textile Dyestuff Using Copper Doped Zinc Oxide Nanocomposite Decorated on Kaolinite Surface**Abstract****Keywords**

Adsorption; Dyestuff; Reactive Blue 21; Copper Oxide; Zinc Oxide; Kaolinite

The aim of this study is to investigate the potential use of copper-doped zinc oxide nanocomposites decorated on kaolinite surfaces as an adsorbent for the removal of Reactive Blue 21 (RM21), a commonly used dye in the textile industry, from wastewater via the adsorption method. The effects of various experimental parameters such as initial RM21 concentration, adsorbent dosage, temperature, and adsorption equilibrium time on the adsorption process were examined. The adsorption data were evaluated using various adsorption isotherm and kinetic models, and it was found that the adsorption of RM21 dye onto the copper-doped zinc oxide nanocomposite decorated on kaolinite surfaces followed the Redlich-Peterson isotherm model and the adsorption kinetics followed a pseudo-second-order kinetic equation. Thermodynamic adsorption parameters such as ΔG° , ΔH° , and ΔS° were also calculated, and the adsorption process was found to be endothermic and spontaneous. The results of this study demonstrate that copper-doped zinc oxide nanocomposites decorated on kaolinite surfaces can be effectively used as an adsorbent for the removal of RM21 dye from aqueous solutions.

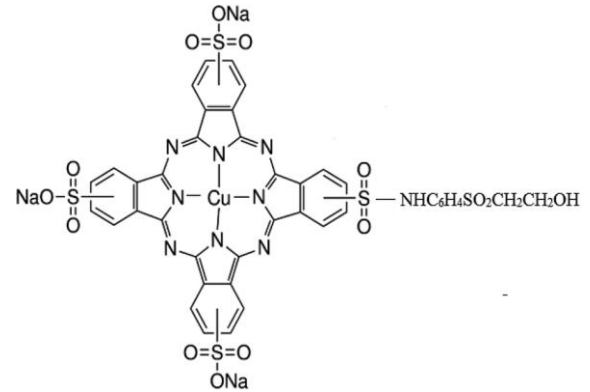
1. Giriş

Son yıllarda, hızlı nüfus artışı ve sanayileşmenin ilerlemesi, çevre üzerinde olumsuz sonuçlar doğurmakta ve doğal kaynakların tükenmesine yol açmaktadır. Sanayileşmenin bir sonucu olarak birçok kirletici türünün çevreye salınması çevrenin kalitesini düşürmüştür. Endüstriyel atıklar, atık sular, ağır metaller, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, pestisitler ve tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler doğal dengeyi bozan birçok faktörler arasındadır (Markandeya *et al.* 2022, Velusamy *et al.* 2021, Xu *et al.* 2020, Mia *et al.* 2019). Tekstil endüstrileri, nihai ürünlerini renklendirmek için boyarmaddeler kullanmakta ve büyük miktarlarda organik madde ve renk içeren atıklar üretilmektedir (Lellis *et al.* 2019). Karmaşık aromatik yapılara sahip bu maddelerin varlığı fotosentez aktivitesini azaltarak sulu ortamı olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, bu aromatik bileşiklerin çoğu cilt tahrişine ve solunum problemlerine neden olmakta ve insanlarda kanser ile hücre mutasyon risklerini de artırmaktadır. Bu sebeple, boyarmadde içeren atık sular, çevreye atılmadan önce etkin bir arıtma işleminden geçirilmesi gerekmektedir (Al-Tohamy *et al.* 2022, Hassan and Carr 2018).

Reaktif boyarmaddeler tekstilde, başta selülozik lifler olmak üzere, yün, ipek ve poliamid gibi birçok lifin renklendirilmesinde kullanılan bir boyarmadde sınıfıdır. Yüksek haslıkları, kolay uygulama yöntemleri ve görünür spektrumda tüm renkleri başarılı bir şekilde verebilmeleri reaktif boyarmaddeleri selülozik lifler grubunun en önemli üyesi olan pamuk lifinde öne çıkarmaktadır (Özdemir ve Tutak 2016). Reaktif boyarmaddeler, pamuk lifinde özellikle yıkama haslığı başta olmak üzere iyi haslık özellikleriyle birleştiren önemli bir boyar madde sınıfı olarak görülmektedir. Boyarmadde molekülünde bulunan fonksiyonel gruplar ile selülozik lif üzerindeki hidroksil gruplar arasında bir kovalent bağ oluşmaktadır. Boyar maddeler boyama ortamında bulunan su molekülü ile hidroliz reaksiyonu vererek lifleri boyama

yeteneğini kaybetmektedir ve bu durum reaktif boyarmaddelerin en önemli dezavantajı olarak görülmektedir (Ghaffar *et al.* 2019, Bamfield 2001, Broadbent 2001).

C₄₀H₂₅CuN₉O₁₄S₅ formülüne sahip Reaktif Mavi 21 (RM21) boyar maddesinin yüksek kararlılık, optimum çözünürlük ve uzun raf ömrü gibi özellikleri sebebiyle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Aksu ve Isoglu 2007, Vaghela and Nath 2020). Oldukça kararlı aromatik yapısı nedeniyle RM21 boyarmaddesinin yapısını bozmak zordur. RM21 boyarmaddesinin çeşitli tekstil endüstrilerinden su kaynaklarına karışması, biyolojik olarak bozunmamaları, toksisiteleri ve mutajenlikleri nedeniyle ciddi bir endişe haline gelir. Böylece canlıların ölümüne neden olacağı için ekosisteme zarar verir. RM21 boyasının kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir (Ahmad *et al.* 2019).



Şekil 1. RM21 boyasının kimyasal yapısı

Atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için pıhtılaşma/flokülasyon, membran filtrasyonu, ters ozmoz, foto bozunma, ozonlama ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Liu *et al.* 2019, Bilińska *et al.* 2019, El-Bindary *et al.* 2016, Luo *et al.* 2022, Kızıldaş 2022, Tekin *et al.* 2020). Belirtilen bu yöntemlerin bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, uygulanabilirliği kolay, yüksek verimli, diğer geleneksel yöntemlere göre daha zahmetsiz, düşük maliyetli ve çevre dostu olması sebepleriyle en çok tercih edilen yöntemdir (Senthil Rathi ve Senthil Kumar 2021, De Gisi *et al.* 2016).

Boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile atık sularından giderimi için birçok adsorban kullanılmaktadır. Aktif karbon, alümina, zeolitler ve silika jel ticari olarak kullanılan bazı adsorbanlardır. Bu tür adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri beklentileri karşılmasına rağmen hem yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip hem de düşük maliyetli adsorban malzemeler geliştirme ihtiyacı hala bulunmaktadır. Bu sebeple birçok araştırma gurubu bu alandaki laboratuvar çalışmalarını devam ettirmektedir (Hamad and Idrus 2022, Nasar and Mashkooor 2019, Bayramoğlu *et al.* 2020, Zhou *et al.* 2019, Yagub *et al.* 2014). Son zamanlarda, küçük parçacık boyutuna, büyük yüzey alanına ve çok sayıda aktif merkez sayısına sahip nanoyapılı metal oksitlerin adsorban olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar git gide artmaktadır (Sun *et al.* 2012, Naseem and Durrani, 2021). Kil, zeolit, aktif karbon, grafen ve karbonnanotüp gibi çeşitli destek yüzeylerinde dekore edilen nanometal oksitler kullanılarak elde edilen adsorbanların bu yolla adsorplama kapasitesi artırılmıştır (Kibanova *et al.* 2012, Alswat *et al.* 2022, Pala *et al.* 2022, Gan *et al.* 2019). Elde edilen bu nano metal kompozitlerin sinerjik etkisinden ötürü, bireysel metal oksitlere nispeten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesilerine sahip olduğu görülmüştür (Eskandari *et al.* 2021, Ayanda *et al.* 2013, Lu ve Chiu 2006). Kadmiyum sülfür, tungsten trioksit, titanyum oksit ve çinko oksit gibi nanometal oksitler, düşük maliyetleri, yüksek yüzey alanı, iyi kararlılıkları, az toksisiteyi, uzun süre bozulmadan kalabilmeleri ve mükemmel adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle nanokompozitlerin sentezinde en yaygın olarak tercih edilen metaloksitlerdir (Mahmood 2022, Patra *et al.* 2022, Chandrabose *et al.* 2021, Binaeian *et al.* 2020, Stengl and Kr̃alov'a 2011, Muthuvela *et al.* 2020).

Kaolin, bentonit ve montmorillonit gibi killer nanokompozit sentezinde yaygın olarak kullanılan başlıca desteklerdir (Ewis *et al.* 2022, Fadillah *et al.* 2020). Kaolin, oldukça termik karalılığa, iyi bir yüzey alanına ve tabakalı yapıya sahip olmasından dolayı kil destekli nanokompozitlerin sentezinde tercih edilen önemli bir kil türüdür. Nanometal oksitlerin kaolin yüzeyinde dağılımıyla; nanoyapıların saf

haline nispeten gerek agregasyonlarının ve parçacık boyutlarının azalması gerekse destek olarak kullanılan kaolinin uygun bir yüzey sağlamasından ötürü elde edilen kaolin destekli nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır (Khan *et al.* 2015, Rind *et al.* 2023).

Bu çalışmada kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompoziti kullanılarak tekstil sanayisinde kullanılan RM21 boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Başlangıç boyar madde derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık ve temas süresi gibi çeşitli parametreler ile RM21 boyar maddesinin giderilmesi için en uygun şartların belirlenerek adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik verileri elde edilerek değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Adsorpsiyon çalışmaları için boyar madde olarak Reaktif Mavi 21 (Sigma-Aldrich) katı formda ve toz halinde alınmıştır. Belirli derişimlerde boyarmadde çözeltileri hazırlamak için stok çözeltiler kullanılarak gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Çözeltiler hazırlanırken de-iyonize su kullanılmıştır.

2.2. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı ZnO nanokompozitinin üretilmesi

Adsorban olarak kullanılan kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı ZnO nanokompoziti, birlikte çöktürme metodu ile hazırlanmıştır ve sentez yöntemi önceki çalışmamızda ayrıntılı olarak verilmiştir (Keleş Güner ve Çağlar 2020).

2.3. Adsorpsiyon Çalışması

Daha önce üretilen kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı ZnO nanokompoziti üzerinde RM21 boyar maddesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri manyetik karıştırıcıda homojen karışım sağlanarak yapılmıştır (Keleş Güner ve Çağlar 2020). Temas süresinin belirlenmesi için aynı başlangıç RM21 derişimi (25mgL^{-1}), adsorban miktarı (30mgL^{-1}) ve sıcaklıktaki (25°C) boyar madde ve adsorban farklı erlenler içerisine konularak kendi pH'sında

(pH7) manyetik karıştırıcıya yerleştirilip belirli zaman aralıklarında (0-120 dakika) boya derişimi ölçümleri UV-Vis spektrofotometre (PG Instruments T80+) ile yapılmıştır. Denge süresinin belirlenmesinin ardından, adsorpsiyon deneylerinde, başlangıç RM21 derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Spektrofotometrik okumalar RM21 boya maddesinin maksimum dalga boyu olan 666 nm' de absorpsiyon değerleri ölçülerek yapılmıştır. Çözeltide kalan boya madde miktarlarının tespit edilmesi amacı ile belirli derişimlere karşılık gelen absorpsiyon değerlerinin çizildiği kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde başlangıç boya madde derişimleri 15, 25 ve 35mgL⁻¹ olarak, adsorban madde miktarı 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve35 mgL⁻¹ olarak, sıcaklık çalışmaları ise 25, 35 ve45°C olarak çalışılmıştır. Deney esnasında belirlenen zaman aralıklarında numune alınmış ve 5000rpm'de 3 dakika santrifüj edilerek partiküllerin karışımdan ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra örnekler spektrofotometrede RM21 derişiminin belirlenmesi için analiz edilmiştir. Numunelerin alınması ve analizleri sistem dengeye ulaşıncaya kadar devam etmiştir.

% Giderim ve denge adsorpsiyon kapasitesi Denklem (1) ve (2) kullanılarak hesaplanmıştır (Kumbhar *et al.* 2022).

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

burada C₀ ve C_e (mgL⁻¹) sırasıyla RM21 boyasının başlangıç ve denge derişimleri, V (L) çözelti hacmi ve M (g) adsorbanın kütlesidir.

2.4. Karakterizasyon

Sentezlenen numunenin karakterizasyon kısmı daha önceki yayınumızda detaylı bir şekilde incelenmiştir (Keleş Güner ve Çağlar 2020). RM21 boyarmaddesinin adsorpsiyonundan sonraki SEM-EDX ve FT-IR analizleri alınmıştır. Bölüm 3.5.' te yorumlanmıştır. Numunelerin SEM/EDX analizleri alan emisyon taramalı elektron

mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak, FTIR spektrumları ise Thermo Nicolet 6700 spektrofotometre ile 4 cm⁻¹ çözünürlükte 4000–400 cm⁻¹ bölgesinde ölçülmüştür.

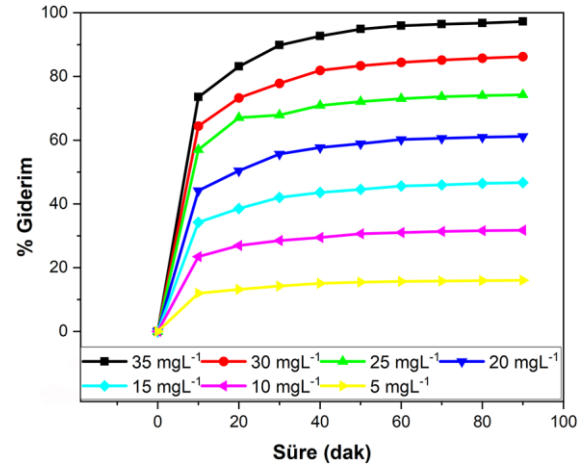
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi

3.1.1. Adsorban Miktarının Etkisi

Kullanılan adsorban miktarının RM21 boyasının giderimi üzerinde büyük etkisi vardır. Adsorban miktarının etkisi 25 mgL⁻¹ başlangıç RM21 derişiminde, 25°C sıcaklıkta, adsorban miktarının 5 mgL⁻¹ ila 35 mgL⁻¹ aralığında değiştiği ortamlarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

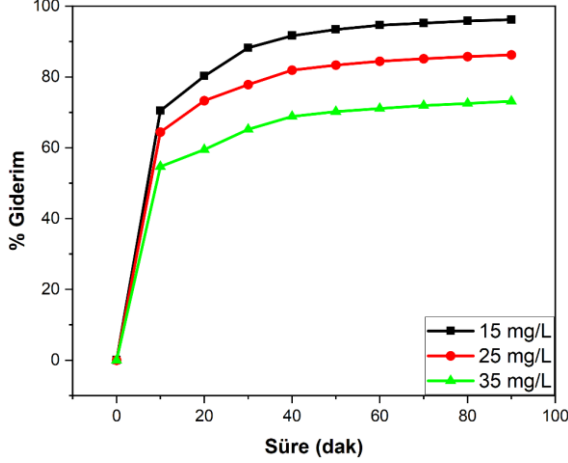
Şekil 2'de görüldüğü gibi, adsorban miktarı arttıkça boya madde giderim oranı da kademeli olarak artmaktadır. 5 mgL⁻¹ adsorban kullanıldığında RM21 giderimi %16,1 iken; miktar 35mgL⁻¹e çıkarıldığında RM21 giderimi %97,2 olarak elde edilmiştir. Kullanılan adsorban miktarının artırılmasıyla adsorpsiyonda etkili yüzey aktif merkezlerinin sayısı da artacağından adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan boya madde miktarı da artmaktadır (Şekil 2). Adsorban miktarının 35 mg'a kadar artması ile boyanın neredeyse tamamına yakınının giderilmesi sebebiyle, daha sonraki kinetik ve termodinamik çalışmalarının daha verimli devam etmesi amacıyla adsorplayıcı miktarı olarak 30 mgL⁻¹ seçilmiştir.



Şekil 2. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin RM21 gideriminde adsorban miktarının etkisi

3.1.2. Başlangıç RM21 Boyar Madde Derişiminin Etkisi

Başlangıç RM21 derişiminin etkisini araştırmak amacıyla, çözelti pH'ında (pH 7), adsorban miktarı 30 mgL^{-1} , sıcaklık 25°C , başlangıç RM21 derişimleri 15 , 25 ve 35 mgL^{-1} ile bir seri deney yapılmış ve sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir.



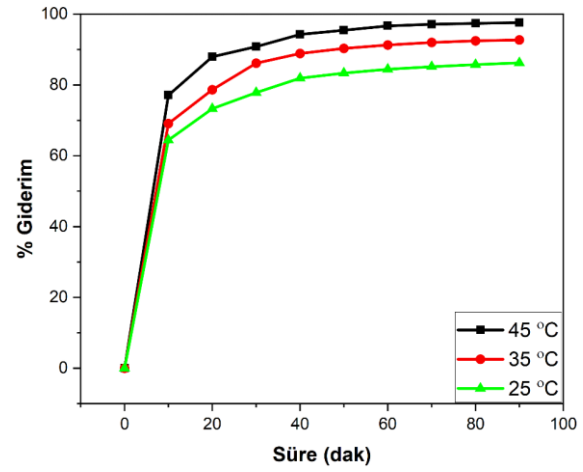
Şekil 3. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin RM21 gideriminde boyar madde derişiminin etkisi

Başlangıç boya derişim miktarının artması, kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit yüzeyindeki tutunma kapasitesinin düşmesine böylece giderimin azalmasına sebep olmuştur (Kul et al. 2022). Başlangıç boya derişiminin 35 mgL^{-1} 'den 15 mgL^{-1} 'ye düşürülmesiyle, RM21'in giderimi, %73,1'den %96,2'ye (Şekil 3) artmıştır. Bu durum, artan boya derişimiyle adsorban yüzey aktif merkezlerinin işgal edilmesinin artması sonucu adsorpsiyon miktarının azalması ile ilişkilidir. Buna ilaveten, çözelti içerisinde artan boyarmadde derişimi boyarmaddelerin agregasyonuna, dolayısı ile adsorpsiyon alanlarındaki bağlanma kapasitesinin azalmasına sebep olurken, düşük boya madde derişimleri, boya moleküllerinin birbirleri ile etkileşimde bulunmaması nedeniyle yüzey kütle transferinin yüksek olmasına ve boyanın adsorpsiyonunun hızla ilerlemesine sebep olmaktadır (Demir ve Kalpaklı, 2020). Başlangıç boya madde miktarının 15 mg 'a azalmasıyla boyanın tamamına yakınının giderilmesi sebebiyle, daha sonraki kinetik ve termodinamik çalışmalarının

daha verimli yürütülebilmesi için başlangıç boyarmadde miktarı olarak 25 mgL^{-1} seçilmiştir.

3.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Sıcaklıktaki değişiklik, kirletici maddenin sudaki çözünürlüğünü etkilediği gibi kirleticinin giderilme miktarını da etkiler. RM21 giderimi üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla, adsorban miktarı 30 mgL^{-1} ve başlangıç boya derişimi 25 mgL^{-1} olarak ayarlanmış ve adsorpsiyon giderimi farklı sıcaklıklar (25 , 35 ve 45°C) için incelenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitinin RM21 gideriminde sıcaklığın etkisi

Şekil 4' te görüldüğü gibi, RM21 boya maddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitin üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla artmıştır; bu durum sulu çözeltiden kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit yüzeyine RM 21 boya maddesinin adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olabileceğini göstermiştir (Bensalah et al. 2021). 90 dakikada, boya giderim verimi 25°C 'de %86,22 iken, 45°C 'de %97,61'e yükseldiği görülmektedir.

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Hem teorik hem de pratik açıdan önemli olan adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbe edilen bir maddenin miktarı ile denge çözeltisindeki derişimi arasındaki ilişkiyi ortaya koyar. Genel

olarak, adsorpsiyon izotermi, adsorbatların adsorbanlarla nasıl etkileşime girdiğini açıklar. Bu nedenle, denge verilerinin teorik veya deneysel bir denklemle korelasyonu, bir adsorpsiyon sisteminin pratik tasarımı ve çalışması için esastır (Karaoğlu *et al.* 2009, Alkan *et al.* 2005). Birçok izoterm modeli vardır ve bu çalışma için, Langmuir, Freundlich, Temkin, Jovanovich, Halsey ve Redlich-Peterson izoterm modelleri seçilmiştir.

3.2.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin eş değer aktif merkezler içerdiği varsayımıyla ve tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için türetilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermine doğrusallaştırılmış matematiksel formu aşağıdaki şekilde ifade edilir (Küçük 2021, Zheng *et al.* 2013).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (3)$$

Burada, C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe geçirilerek, q_m grafiğin eğiminden, K_L ise y eksenini kestiği noktadan hesaplanır (Şekil 5a). K_L değeri Langmuir sabitini ($L \cdot mg^{-1}$), q_m büyüklüğü ise adsorbanın tek tabaka kapasitesini ifade eder.

Langmuir modeline göre RM21 boyar maddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozite adsorpsiyonunda korelasyon katsayısı (R^2) 0,9994 olarak hesaplanmıştır ve q_m adsorpsiyon tek tabaka kapasitesi $40,48 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ ve Langmuir izoterm sabiti K_L değeri ise 2,35 olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Yapılan deneysel çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi $25^\circ C$ 'de $5 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit için 90. dakikada $40 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Bu durum Langmuir izotermine tahmin ettiği maksimum adsorpsiyon kapasitesinin deneysel çalışma ile uyum içinde olduğunu ortaya koymuştur (Bayramoğlu *et al.* 2009).

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik 4). $R_L > 1$ olması elverişli olmayan, $R_L = 1$ olması lineer, $0 < R_L < 1$ olması elverişli ve $R_L = 0$ olması ise tersinmez adsorpsiyonu gösterir (Sarı ve Soylak 2006):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Burada, R_L , dağılma sabitini, ifade eder.

Elde edilen R_L değerleri, $15-35 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ lik farklı boya derişimleri için 0.92-0.98 aralığındaydı; bu durum, RM 21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine elverişli adsorpsiyonunu gösterir.

3.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, aktif bölgelerin heterojen dağılımını varsayar ve çok katmanlı adsorpsiyonu destekler (Kalam *et al.* 2021). Freundlich izoterm modeli doğada ampiriktir ve buna göre, daha güçlü bağlanma bölgeleri önce işgal edilir ve artan site işgal miktarı ile bağlanma kuvveti azalır. Freundlich denkleminin lineer formu aşağıda verilmiştir (Kumbhar *et al.* 2022, Ncibi *et al.* 2007):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi Şekil 5b'de gösterildiği gibi grafiğe dökülmesiyle, eğimden n , doğrunun y eksenini kestiği noktadan da K_F bulunur. K_F çok katmanlı adsorpsiyon kapasitesiyle ilgilidir. Adsorbanın heterojenliğiyle değişen " n " adsorpsiyon yoğunluğunu belirtir. " n " değerinin 1' den küçük olması çalışılan derişim aralığında adsorpsiyon yoğunluğunun uygun olduğunu, " n " değerinin 1' den büyük olması ise çalışılan ve daha üstündeki derişimler için adsorpsiyon yoğunluğunun daha uygun olduğu anlamına gelmektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur (Eren *et al.* 2010). Birin altındaki $1/n$ değeri, normal bir Langmuir izotermine gösterirken, birinin üzerindeki $1/n$ değeri ise kooperatif adsorpsiyonun göstergesidir (Alkan *et al.* 2005).

RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozite adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. 0,0452 olarak elde edilen $1/n$ değeri, kompozitin yüzey heterojenliğini ifade eder. Korelasyon katsayılarına (R^2) bakılırsa gerçekleşen adsorpsiyonun Freundlich izotermine nazaran

Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığını göstermiştir (Nandi *et al.* 2009, Rais 2009).

3.2.3. Temkin İzotermi:

Temkin izotermi, çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir (Zewde ve Geremew 2022).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (6)$$

Şekil 5c'de gösterildiği gibi q_e değerinin $\ln C_e$ değerine göre değişim grafiği çizilerek, eğimden b ve doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan K_T değerleri elde edilir. Burada T , sıcaklık (K), R , evrensel gaz sabiti ($J.mol^{-1}K^{-1}$), b adsorpsiyon entalpisi ($J.mol^{-1}$) ve K_T , denge bağlama sabitidir ($L.g^{-1}$).

Bir adsorpsiyon işleminde, adsorban yüzeyindeki tutunma arttıkça adsorban moleküllerinin reaksiyon ısısı doğrusal olarak azalır. Bu durum adsorban ve adsorban molekülleri arasındaki etkileşimler nedeniyle olur. Bu izoterm modelinin kullanılmasının sebebi, adsorpsiyon reaksiyonu sırasındaki ısı düşüşünü belirlemektir. Bu izoterm modeli, reaksiyonun bağlanma enerjisinin tahmin edilmesini sağlar (Demir *et al.* 2022). Çizelge 1'de 0,9337 R^2 değerlerinden görüldüğü gibi, Temkin izoterm modeli RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonu için adsorpsiyon ısısı düşüşünü tanımlamada kullanışlıdır.

3.2.4. Jovanovich İzotermi:

Jovanovich izotermi, Langmuir izotermine benzer olarak tek tabakalı bir adsorpsiyonu tanımlar fakat Langmuir izotermine olmayan adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimlerin de önemli olduğu varsayılmaktadır (Kiełbasa *et al.* 2021, Saloğlu 2019). Jovanovich izotermine lineer formu aşağıda verilmiştir:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_J C_e \quad (7)$$

Şekil 5d'de gösterildiği gibi $\ln q_e$ değerinin C_e değerine göre değişim grafiği çizilerek, eğimden K_J

ve doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan q_m değerleri elde edilir. Burada K_J , Jovanovich sabitini, q_m , adsorbanın maksimum adsorpsiyon tek tabaka kapasitesini ifade eder.

Çizelge 1. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit adsorpsiyonu için izoterm parametreleri (Şartlar; temas süresi: 90 dakika, başlangıç boyar madde derişimi: $25mgL^{-1}$, adsorban miktarı: $30mgL^{-1}$, sıcaklık: $25^\circ C$).

Model	Parametre	Değer
Langmuir	Q_m	40,48
	K_L	2,35
	R_L	0,94
	R^2	0,9994
Freundlich	$1/n$	0,0452
	n	22,12
	K_F	34,48
	R^2	0,942
Temkin	b	1477,1
	K_T	$7,78 \times 10^8$
	R^2	0,9337
Jovanovich	K_J	-0,0071
	q_m	35,02
	R^2	0,9441
Halsey	n	-22,12
	K_H	$9,57 \times 10^{-35}$
	R^2	0,942
Redlich-Peterson	β	0,9548
	A	34,48
	R^2	0,9999

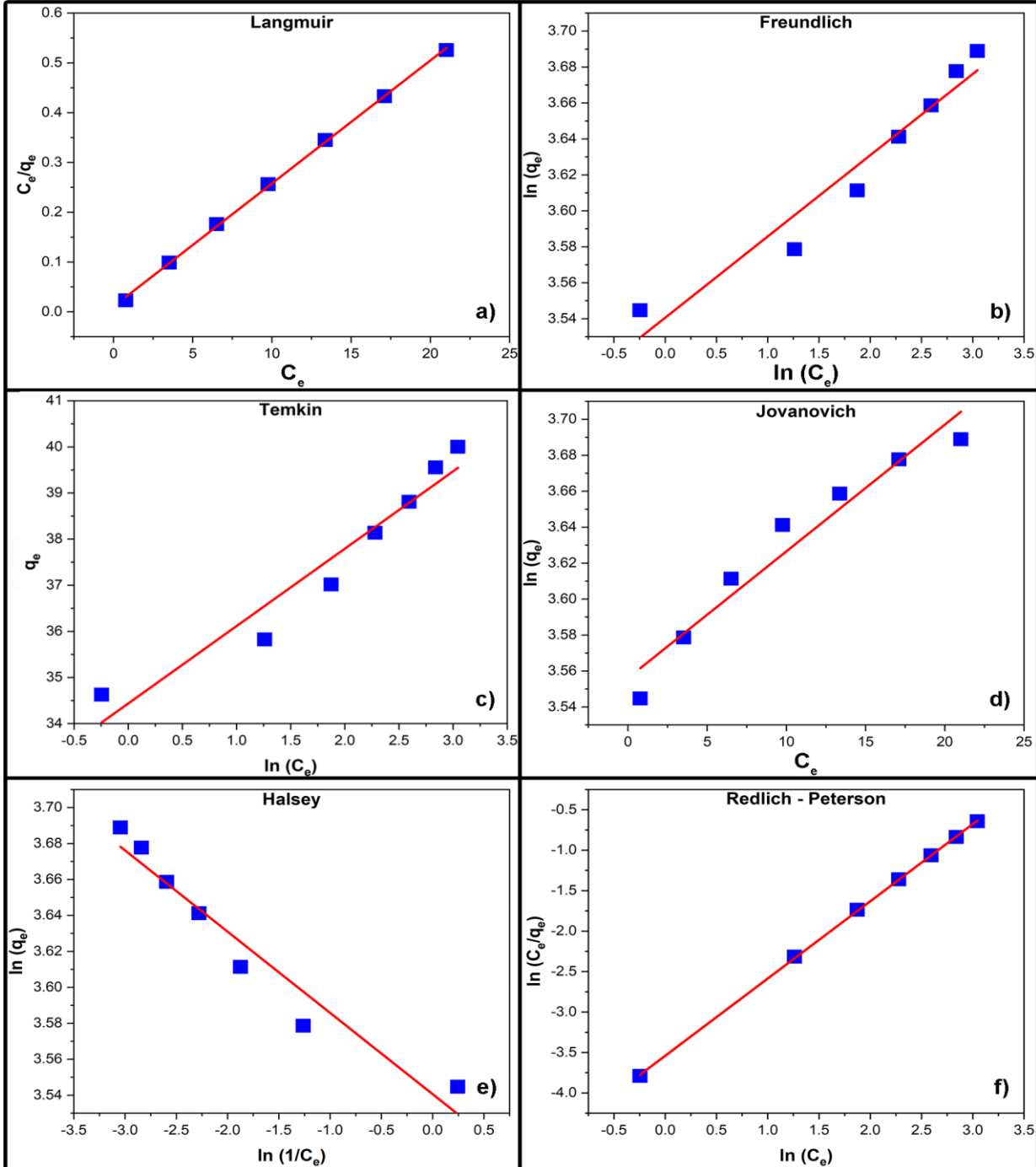
Bu modelin fiziksel adsorpsiyondaki uygulaması sınırlıdır. Bu model, mobil ve tek tabakalı yüzeylerde adsorbat molekülleri arasında gerçek etkileşimlerin olmadığı durumlarda uygulanabilir. Adsorbat derişimi yüksekse, doyuma noktasına ulaşmak mümkün olabilir. Öte yandan, düşük adsorbat derişimlerinde, bu model Henry yasasına indirgenir. Langmuir modeli ile karşılaştırıldığında, Jovanovich modeli doygunluğa daha yavaş bir yaklaşım sergilemektedir (Al-Ghouti ve Da'ana 2020). 0,9441 R^2 değerinden de görüldüğü gibi RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonu verileri Jovanovich modeli ile eşleşmiştir.

3.2.5. Halsey İzotermi:

Halsey izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyon sistemini değerlendirir ve yüzeyden nispeten büyük bir mesafede yoğunlaşmasını tanımlar. Halsey modeli, Freundlich izoterm modeline benzer şekilde, çok katmanlı adsorpsiyon ve adsorpsiyon

ısının üniform olmayan bir şekilde dağıldığı heterojen yüzeyler için uygundur (Gholitabar ve Tahermansouri 2017). Halsey izotermine lineer formu:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln K_H + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{C_e} \quad (8)$$



Şekil 5. Farklı izoterm modellerinin lineer çizimleri (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) Jovanovich (e) Halsey (f) Redlich- Peterson.

Şekil 5e'de gösterildiği gibi $\ln q_e$ değerinin $\ln 1/C_e$ değerine göre değişim grafiği çizilerek, eğimden n ve

doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan K_H değerleri elde edilir. Burada K_H ve n Halsey izoterm

sabitleridir ve hesaplanan değerler freundlich izotermine benzer şekilde 0,9441 R² korelasyon katsayısı ile Çizelge 1'de gösterilmiştir. Halsey ve Freundlich izoterm modelleri, diğer izoterm modellerine nispeten, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonu için verileri makul ölçüde iyi yorumlayamamıştır. Bu sebeple, Halsey ve Freundlich modellerinin çok katmanlı adsorpsiyon varsayımı, çalışılan derişim aralığında deney ile uyum içinde değildir.

3.2.6. Redlich – Peterson İzotermi

Redlich – Peterson izotermi, hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerini kapsayan melez bir izotermidir. Adsorpsiyon mekanizması ideal bir tek katmanlı adsorpsiyon mekanizmasını izlemez. Bu izoterm hem homojen hem de heterojen ortamlarda çalışır (Simonic et al. 2022). Redlich – Peterson izotermine lineer formu:

$$\ln \frac{C_e}{q_e} = \beta \ln C_e - \ln A \quad (9)$$

Şekil 5f'de gösterildiği gibi $\ln C_e q_e^{-1}$ değerinin $\ln C_e$ değerine göre değişim grafiği çizilerek, eğimden β ve doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan A değerleri elde edilir (Çizelge 1). A değeri Redlich – Peterson izoterm sabiti, β ise Redlich – Peterson izotermine 0 – 1 arasında değişen üstel değeridir. Redlich – Peterson izotermi düşük derişimde Langmuir'e yaklaşırken, yüksek derişimde Freundlich'e yaklaşır (El-Desouky et al. 2021, Haladu 2022). 0,9999 R² korelasyon katsayı değerlerinden görüldüğü gibi, Redlich – Peterson izoterm modeli RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterm modelidir.

Tüm uygulanan izotermilerin R² değerleri karşılaştırıldığında, Redlich-Peterson > Langmuir > Jovanovich > Freundlich = Halsey > Temkin olduğu görülmüştür. Hem Langmuir hem de Redlich-Peterson'ın RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit

nanokompozitine adsorpsiyonunu deneysel verilerini temsil etmek için en uygun izoterm olduğunu doğrular. Bu durum, Langmuir izoterm modelinden hesaplanan q_m ve deneysel olarak elde edilen q_e değerlerinin uyumlu olması ile de desteklenmektedir. RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine doğrusal olmayan modeller kullanılarak, tek tabakalı adsorpsiyonunun daha iyi gerçekleştiği belirlenmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbat gideriminin gerçekleştiği mekanizmayı bilmek için kinetik çalışmalar önem arz eder. Adsorpsiyon prosesinin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının ortaya konulması için önemli bir aşamadır (Kumbhar et al. 2022, Özdemir 2015). Deneysel sonuçlar, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, parçacık içi difüzyon ve Elovich kinetik modellerine göre çalışılmıştır.

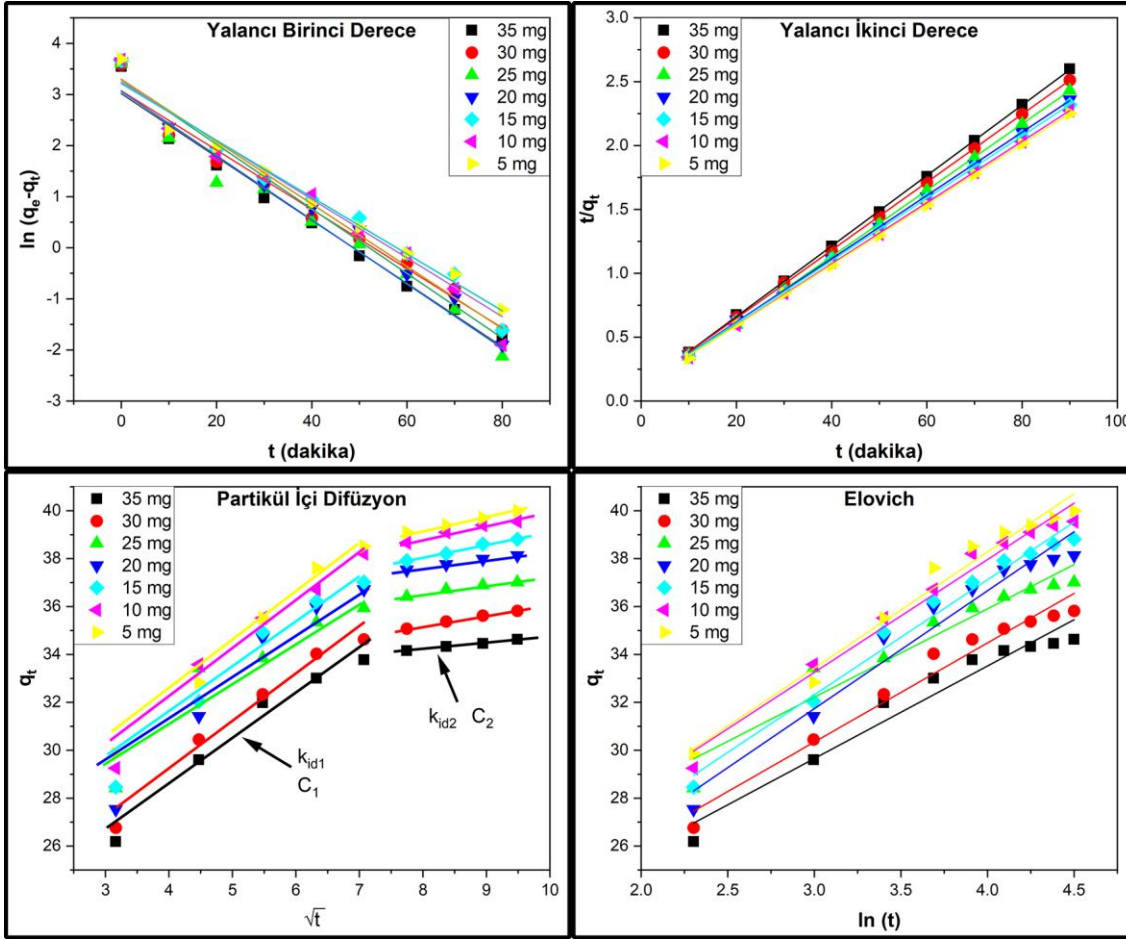
2.6.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren 1898, Nazifa et al. 2017):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

Burada, q_t, herhangi bir anda adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mgg⁻¹), k₁, Yalancı birinci derece kinetik hız sabiti (dak⁻¹), t, temas süresidir. Şekil 6a'da gösterildiği gibi, $\ln(q_e - q_t)$ değerinin süreye göre değişim grafiği çizilerek grafik yardımıyla k₁ ve teorik q_e değerleri elde edilir. Hız sabiti k₁ eğimden, teorik q_e ise doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır.

Hız sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 2 ve 3'de gösterilmektedir. Bunlar, Şekil 6a'da gösterildiği gibi $\ln(q_e - q_t)$ ile temas süresi grafiği çizilerek elde edilmiştir.



Şekil 6. Kinetik modeller (a) Yalancı birinci dereceden (b) Yalancı ikinci dereceden (c) Parçacık içi difüzyon (d) Elovich.

Çizelge 2 ve 3'te, Yalancı Birinci Derece Kinetik modeli için hesaplanan ve teorik q_e (mg/g) değerlerinin birbirine örtüşmediği açıktır. Ayrıca korelasyon katsayısı (R^2) değerleri Yalancı İkinci Derece Kinetik modele nazaran düşüktür, bu da adsorpsiyon verilerinin, Yalancı birinci dereceden kinetik modeline kötü uyum sağladığını göstermiştir.

2.6.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik

Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilir (Saeed et al. 2022).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

Burada, k_2 , yalancı ikinci derece kinetik hız sabitidir (dak^{-1}). Şekil 6b'de olduğu gibi, t/q_t^{-1} değerinin süreye göre değişim grafiği çizilerek grafik yardımıyla k_2 ve teorik q_e değerleri elde edilir. Teorik q_e eğimden, k_2 ise doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

Hız sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 2 ve 3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2 ve 3'ten görüldüğü gibi yalancı ikinci dereceden kinetik korelasyon katsayıları tüm adsorban miktarları ve başlangıç boyar madde derişimlerinde ~ 0.999 olarak belirlenmiştir. Ayrıca deneysel çalışma ile elde edilen q_e değerleri ile teorik olarak elde edilen q_e değerlerinin benzer oldukları tespit edilmiştir. Yapılan çalışmanın yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu kanıtlanmıştır.

2.6.3. Partikül İçi Difüzyon

Weber ve Morris tarafından önerilen partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyonun adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine kütle transferi yoluyla gerçekleştiği esasına dayanır. Bu denklemin lineer formu aşağıdaki denklemde olduğu gibi yazılır

(Weber ve Morris 1963, Baldermann and Stamm 2022, Demir et al. 2022).

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (12)$$

Burada, k_{id} , hız sabiti, C, sınır tabaka kalınlığı hakkında bilgi veren model sabitlerdir. Şekil 6c'de gösterildiği gibi, q_t değerinin \sqrt{t} 'ye göre değişim grafiği çizilerek grafik yardımıyla k_{id} ve C değerleri elde edilir. k_{id} eğimden, C ise doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

Şekil 6c' de, yedi derişimin hepsi için, grafikler iki adımlı çoklu doğrusallık göstermiştir. Doğrusal çizimin ilk kısmı, sınır tabakası difüzyonuna, ikincisi

ise partikül içi difüzyona ve kimyasal reaksiyona atfedilir. Her iki eğim çizgisinin orjinden geçmemesi, film difüzyonu ve partikül içi difüzyonun aynı anda meydana geldiğini göstermiştir (Nandi *et al.* 2009, Gad ve El Sayed 2009).

Çizelge 2 ve 3'de şekil 6c'de ki doğrulardan elde edilen k_{id1} , k_{id2} , C_1 ve C_2 sayısal değerleri verilmiştir. Bu değerlerden, adsorpsiyonun ilk adımı olan sınır tabakası difüzyonunun, ikinci adım olan partikül içi difüzyon adımı nazaran daha hızlı ($k_{id1}>k_{id2}$) ve nispeten daha kolay ($C_1<C_2$) gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 2. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit adsorpsiyonu için kinetik parametrelerinde adsorban miktarının etkisi (Şartlar; temas süresi: 90 dakika, başlangıç boyar madde derişimi: 25mgL⁻¹, sıcaklık: 25°C).

Kinetik Parametreleri	Adsorban Madde Miktarı							
	5 mg	10 mg	15 mg	20 mg	25 mg	30 mg	35 mg	
DeneySEL Değerler	q_e	40	39,55	38,8	38,13	37,01	35,82	34,62
	k_1	0,0556	0,061	0,0574	0,0632	0,0628	0,058	0,0619
Yalancı Birinci Derece	q_e	24,86	27,06	25,75	26,87	21,33	21,58	20,42
	R^2	0,9787	0,9742	0,9738	0,986	0,9687	0,9769	0,9803
Yalancı İkinci Derece	k_2	0,0047	0,0050	0,0048	0,0049	0,0074	0,0060	0,0069
	q_e	42,19	41,67	40,98	40,32	38,46	37,59	36,23
	R^2	0,9997	0,9998	0,9998	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999
	k_{id1}	2,2993	2,2163	2,2432	2,4187	1,815	2,034	1,9638
	C_1	22,676	22,907	21,839	20,446	23,775	20,859	20,497
	R^2	0,9916	0,9702	0,9714	0,9636	0,8851	0,9726	0,966
Partikül içi Difüzyon	k_{id2}	0,5142	0,5176	0,5324	0,3479	0,3414	0,4296	0,2645
	C_2	35,112	34,709	33,785	34,85	33,812	31,762	32,109
	R^2	0,9991	0,9644	0,9888	0,9958	0,9704	0,9965	0,9962
	α	233,13	275,77	196,89	156,59	1143,15	317,35	411,99
Elovich	β	0,21	0,21	0,21	0,20	0,27	0,24	0,26
	R^2	0,9765	0,9783	0,9795	0,961	0,9296	0,9679	0,9522

Çizelge 3. Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit adsorpsiyonu için kinetik parametrelerinde başlangıç RM21 boyar madde derişimi etkisi (Şartlar; temas süresi: 90 dakika, adsorban miktarı:30mgL⁻¹, sıcaklık: 25°C).

Kinetik Parametreleri		RM21 Miktarı		
		15 mg	25 mg	35 mg
Deneysel Değerler	q _e	23,98	35,82	42,63
	k ₁	0,0622	0,058	0,0537
Yalancı Birinci Derece	q _e	15,49	21,58	25,86
	R ²	0,9839	0,9769	0,9735
	k ₂	0,0087	0,0060	0,0044
Yalancı İkinci Derece	q _e	25,25	37,59	45,04
	R ²	0,9999	0,9999	0,9999
	k _{id1}	1,5071	2,034	2,4531
Partikül İçi Difüzyon	C ₁	13,145	20,859	24,129
	R ²	0,9651	0,9726	0,9842
	k _{id2}	0,2319	0,4296	0,6788
	C ₂	21,79	31,762	36,215
	R ²	0,9958	0,9965	0,9957
Elovich	α	133,88	317,35	261,87
	β	0,34	0,24	0,19
	R ²	0,9508	0,9679	0,9728

2.6.4. Elovich Kinetik Model

Genellikle heterojen adsorpsiyon yüzeylerine sahip sistemler için geçerli olan Elovich denklemi, kimyasal adsorpsiyon sürecini açıklamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Boulika, et al. 2022). Elovich denklemi:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (13)$$

Burada, α, ilk adsorpsiyon hızı, β, desorpsiyon sabitidir. Şekil 6d'de olduğu gibi, q_t değerinin ln t' ye göre değişim grafiği çizilerek grafik yardımıyla α ve β

değerleri elde edilir. β eğimden, α ise doğrunun grafiğin y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

Yapılan izoterm çalışmalarında en iyi uyumu Redlich-Peterson izotermi göstermiştir. Bu izoterm düşük derişimlerde çalışmamızda da olduğu gibi Langmuir izotermine indirgenirken yüksek derişimlerde Freundlich izotermine indirgenmektedir. Ayrıca Freundlich izotermine bulunan sıfıra yaklaşan 1/n değeride kompozitimizin yüzey heterojenliğini işaret etmiştir. Bu bilgiler ışığında Elovich kinetik modelin uygulanmasına karar verilmiştir. Elovich denklemi, reaksiyon sırasında aktivasyon enerjisinde büyük değişiklikler olan süreçleri iyi tanımlayabilen ampirik bir denklemdir (Xu *et al.* 2023). Şekil 6d de görüldüğü gibi elovich kinetik model grafiği, partikül içi difüzyon model grafiğine benzerdir. Bu uyum, farklı difüzyon aşamalarına karşılık gelen çoklu doğrusal segmentlerin tanımlanabileceğini ispatlamıştır (Viana *et al.* 2023).

Çizelge 2 ve 3'te Elovich kinetik denklem parametreleri α ve β değerleri ile korelasyon katsayıları (R²) verilmiştir. Çizelge 2 ve 3'te verilen korelasyon katsayıları (R²) karşılaştırıldığında RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun kinetik uyumu yalancı ikinci derece > Partikül İçi Difüzyon > Yalancı Birinci Derece > Elovich olarak tespit edilmiştir.

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon işleminin sonucunda elde edilen entalpi, entropi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti büyüklüklerinin vasıtasıyla incelenir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Haladu 2022, Bensalah et al. 2021).

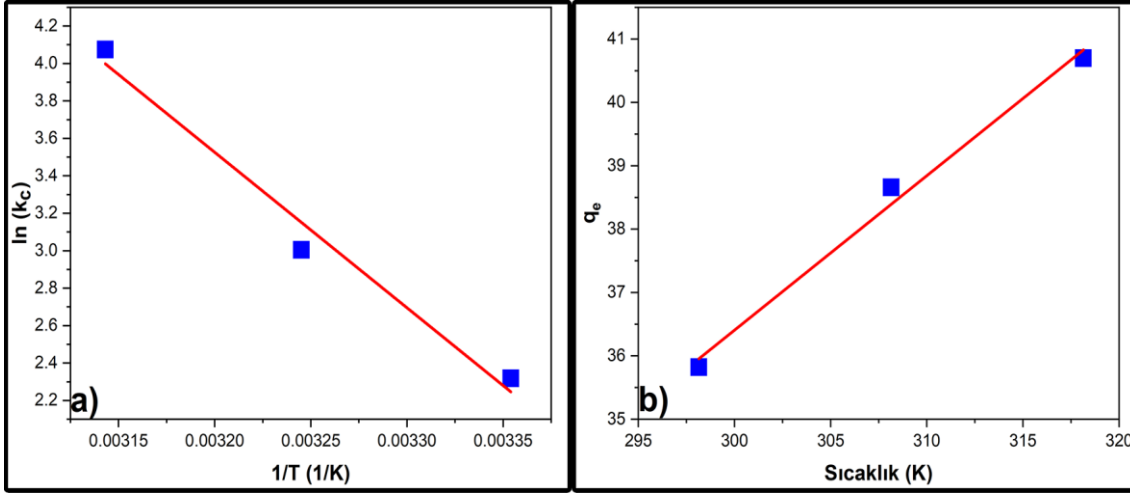
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (14)$$

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (15)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (16)$$

Burada, ΔG[°], standart Gibbs serbest enerjisi; T, Sıcaklık (K); K_c, adsorpsiyon denge sabiti; ΔH[°], standart entalpi; ΔS[°], standart entropi değerlerini

ifade etmektedir. ΔH° ve ΔS° sırasıyla, şekil 7a'da gösterilen $\ln K_c$ 'ye karşı T^{-1} 'nin grafiğinin eğiminden ve doğrunun y eksenini kestiği noktadan hesaplanır.



Şekil 7. RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine adsorpsiyonunda; a) Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (b) $\ln(k_c)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

Tüm sıcaklıklarda elde RM21 boyar maddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerjileri (ΔG°) Çizelge 4'te listelenmiştir. ΔG° değerleri tüm sıcaklıklarda negatif bulunmuş ve negatif bulunan bu değerler, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun kendiliğinden oluştuğunu doğrulamıştır (Chowdhury *et al.* 2011). Sıcaklık yükseldikçe ΔG° 'ın mutlak değerinin artması, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerindeki afinitesinin yüksek sıcaklıkta daha yüksek olduğunu

göstermiştir. RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun artan sıcaklıkla arttığı Şekil 7b'de gösterilmiştir (Chowdhury *et al.* 2011, Kumbhar *et al.* 2022). ΔH° 'ın pozitif değeri, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu doğrulamıştır (Kaveeshwar *et al.* 2018). ΔS° 'ın pozitif değeri, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompoziti için afinitesi olduğunu ve adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzünde düzensizliğin arttığını yansıtmıştır (Naseem *et al.* 2021)

Çizelge 4. 25-35-45 °C için RM21 adsorpsiyon kinetiği sayısal verileri.

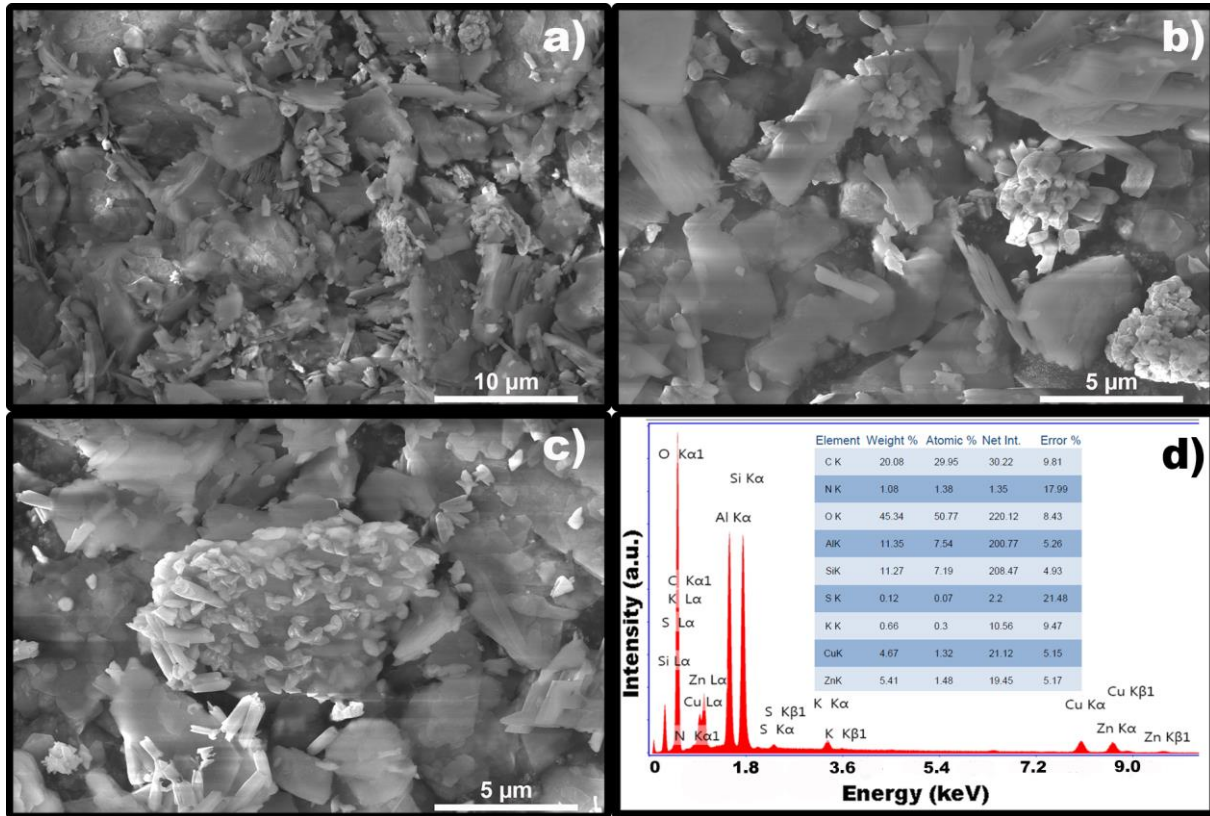
	Termodinamik Sabitleri				
	Sıcaklık (K)	$\ln K_c$	ΔG° (Jmol ⁻¹)	ΔH° (Jmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
30 mg Adsorban 25 mg RM21	298,15	2,317	-5566,56	69054,42	250,28
	308,15	3,004	-7829,276		
	318,15	4,073	-10774,91		

3.5. Adsorpsiyon Sonrası SEM-EDX ve FT-IR Verilerinin Değerlendirilmesi

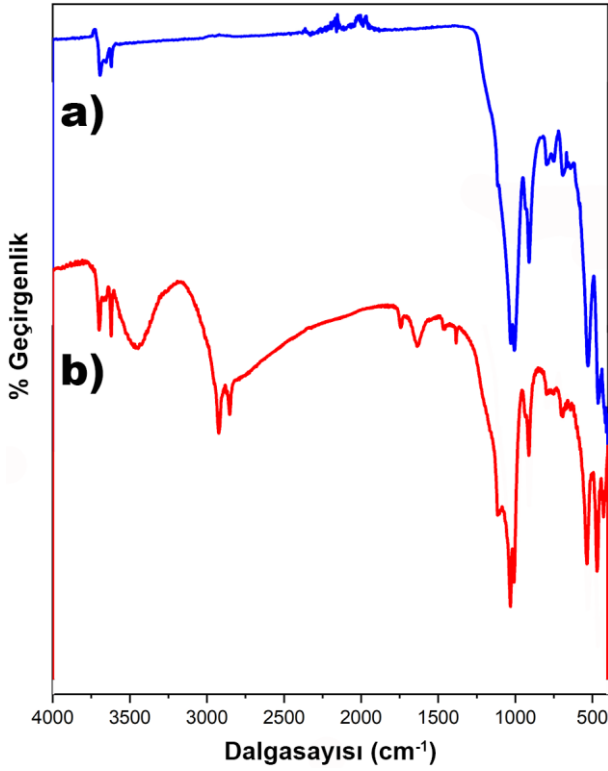
RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine adsorpsiyonu sonrası SEM-EDX spektrumları ve FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9'da verilmiştir. Adsorpsiyon sonrası SEM görüntülerinde kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitin morfolojik yapısının değişmediği, kaolin tabakaları üzerinde bakır katkılı çinko oksit nanoçubuklarının varlığı görülmektedir (Keleş Güner ve Çağlar 2020). EDX spektrumunda Si, Al, O ve K elementleri kaolinden, Cu, Zn ve S elementleri bakır katkılı çinko oksitten, C, N, O, Cu ve S elementlerinin varlığı ise adsorbe olan RM 21 boyarmaddesinden kaynaklanmaktadır (Keleş Güner ve Çağlar 2020).

Kaolinin 3688, 3648 ve 3618 cm^{-1} 'deki IR bandları yapısal hidroksillerin gerilmesinden, 935, 910 ve 788

cm^{-1} 'deki IR bandları ise yapısal hidroksillerin eğilmelerinden, 1024 ve 996 cm^{-1} 'de güçlü IR bandları Si-O-Si gerilmelerinden, 750, 641, 523 ve 456 cm^{-1} 'deki IR pikleri Si-O, Al-O-Si ve Si-O-Si eğilme titreşimlerinden, 475 cm^{-1} 'deki pik ise bakır katkılı çinko oksitin metal-oksijen gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Keleş Güner ve Çağlar 2020). RM21 boyar maddesinin adsorpsiyonundan sonra boya molekülünden kaynaklanan IR pikleri gözlenmiştir (Şekil 9b). 3690 ve 3620 cm^{-1} 'deki pikler RM21'in O-H gerilmelerinden, 3446 cm^{-1} 'deki pik RM21'in O-H ve N-H gerilmelerinden, 3020 cm^{-1} 'deki omuz piki RM21'in aromatik C-H gerilmelerinden, 2923 ve 2852 cm^{-1} 'deki pikler RM 21'in alifatik C-H gerilmelerinden, 1650, 1453 ve 1384 cm^{-1} 'deki pikler ise RM21'in aromatik halka titreşimleri ve C-H eğilmelerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 9b).



Şekil 8. RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine adsorpsiyonu sonrası; a-b-c) SEM görüntüleri, d) EDX verileri



Şekil 9. RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozit üzerine adsorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) FT-IR spektrumları

4. Sonuç

Kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompoziti bu çalışmada RM21 boyasını su ortamından uzaklaştırmak için başarıyla kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun, Redlich-Peterson izotermi tarafından daha iyi açıklandığı bulunmuştur. İzotermilerin RM21 boyarmaddesinin kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit nanokompozitine adsorpsiyonunun korelasyon katsayılarına (R^2) göre uyum sıralamasının Redlich-Peterson > Langmuir > Jovanovich > Freundlich = Helsey > Temkin olduğu tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalara göre, adsorpsiyon süreci, yalancı ikinci derece kinetik modele 0,9999 korelasyon katsayısı (R^2) ile uyum sağlamıştır. ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri adsorpsiyon işleminin uygun, endotermik ve kendiliğinden olduğunu gösterir.

RM21'u atık sudan uzaklaştırmak için kaolin yüzeyine dekore edilmiş bakır katkılı çinko oksit

nanokompozitini kullanımının etkili bir adsorban seçimi olduğu sonucuna varılmıştır.

5.Kaynaklar

Ahmad, I., Kan C., Yao Z., 2019. Photoactive cotton fabric for UV protection and self-cleaning. *RSC Advances*, **9**, 18106-18114.

Al-Ghouti, M. A., Da'ana, D. A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **393**, 122383.

Alkan M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., Doğan, M., 2005. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigments*, **65**, 251-259

Al-Tohamy R., Ali S.S, Li F., Okasha K.M., Mahmoud Y.A.-G., Elsamahy T., Jiao H., Fu Y., Sun J., 2022. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **231**,113160.

Alswat, A.A., Al-shorifi, F. T., Ali, S. L., 2022. Preparation of Nanohybrid CuO-Fe₃O₄/Zeolite Nanocomposite as Potential Adsorbent for Toxic As (V) and Pb(II) from Water Solution. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, **19 (3)**, 1-13.

Aksu Z, Isoglu I.A., 2007. Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper (II) ions: equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal* **127**, 177-188.

Ayanda, O. S., Fatoki, O. S., Adekola, F. A., Ximba, B. J., 2013. Activated Carbon-Fly Ash-Nanometal Oxide Composite Materials: Preparation, Characterization, and Tributyltin Removal Efficiency. *Journal of Chemistry*, 148129.

Baldermann A., and Stamm F.M., 2022. Effect of kinetics, pH, aqueous speciation and presence of ferrihydrite on vanadium (V) uptake by allophanic and smectitic clays. *Chemical Geology*, **607**, 121022.

- Bamfield, P., 2001. *Chromic Phenomena: The Technological Applications of Colour Chemistry*. Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry.
- Bayramoğlu, G., Altintas, B., Arica, M.Y., 2009. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, **152(2-3)**, 339-346.
- Bayramoğlu G, Kunduzcu G, Arica MY., 2020. Preparation and characterization of strong cation exchange terpolymer resin as effective adsorbent for removal of disperse dyes. *Polymer Engineering & Science*, **60(1)**, 192-201.
- Bensalah, J., Habsaoui, A., Dagdag, O., Lebkiri, A., Ismi, I., Rifi, E. H., Warad, I., Zarrouk, A., 2021. Adsorption of a cationic dye (Safranin) by artificial cationic resins Amberlite®IRC-50: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Data Collections*, **35**, 100756.
- Bilińska, L., Blus, K., Gmurek, M., Ledakowicz, S., 2019. Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal*, **358**, 992-1001.
- Binaeian E., Zadvarzi S.B., Yuan D., 2020. Anionic dye uptake via composite using chitosan-polyacrylamide hydrogel as matrix containing TiO₂ nanoparticles; comprehensive adsorption studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, **162**, 150-162.
- Boulika, H., El Hajam, M., Nabih, M. H., Karim, I. R., Kandri, N. I., Zerouale A., 2023. Definitive screening design applied to cationic & anionic adsorption dyes on Almond shells activated carbon: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Materials Today: Proceedings*, **72**, 3336-3346.
- Broadbent, A.D. 2001. *Basic Principles of Textile Coloration*. West Yorkshire, UK, Society of Dyers and Colourists.
- Chandrabose G., Dey A., Gaur S.S., Pitchaimuthu S., Jagadeesan H., Braithwaite N.J., Selvaraj V., Kumar V., Krishnamurthy S., 2021. Removal and degradation of mixed dye pollutants by integrated adsorption-photocatalysis technique using 2-D MoS₂/TiO₂ nanocomposite. *Chemosphere*, **279**, 130467.
- De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustainable Materials and Technologies*, **9**, 10-40.
- Demir, B., Kalpaklı, Y., 2020. İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **10(1)**, 309-319.
- Demir, Ö., Gök, A., Kırbaşlar, Ş. A., 2022. Optimization of protocatechuic acid adsorption onto weak basic anion exchange resins: kinetic, mass transfer, isotherm, and thermodynamic Study, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **138**.
- El-Bindary, A.A., Abd El-Kawi, M.A., Hafez, A.M., Rashed, I.G.A and Aboelnaga, E.E., 2016. Removal of reactive blue 19 from aqueous solution using rice straw fly ash. *Journal of Materials and Environmental Science*, **7 (3)**, 1023-1036.
- El-Desouky, M. G., El-Bindary, A. A., El-Bindary, M. A., 2021. Low-Temperature Adsorption Study of Carbon Dioxide on Porous Magnetite Nanospheres Iron Oxide. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **12(5)**, 6252-6268.
- Eren, E., Çağlar, B., Eren, B., Tabak, A., 2010. Equilibrium and kinetic studies on the removal of basic dye using raw and thermal-activated Fatsa bentonite. *Fresenius Environmental Bulletin*, **19 (5)**, 773-782.
- Eskandari, P., Farhadian, M., Nazar, A. R. S., Goshadrour, A., 2021. Cyanide adsorption on activated carbon impregnated with ZnO, Fe₂O₃, TiO₂ nanometal oxides: a comparative study, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **18**, 297-316
- Ewis D., Ba-Abbad M.M., Benamor A., Mahmud N., Nasser M., El-Naas M., Mohammad A.W., 2022. Adsorption of 4-Nitrophenol onto Iron Oxide Bentonite Nanocomposite: Process Optimization, Kinetics, Isotherms and Mechanism. *International Journal of Environmental Research*, **16**, 23.
- Fadillah G., Yudha S.P, Sagadevan S., Fatimah I., Muraza O., 2020. Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications. *Open Chemistry*, **18**, 1148-1166.

- Gad, H. M. H., El-Sayed, A. A., 2009. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **168**, 1070–1081.
- Gan, W., Shang, X., Li, X.H., Zhang, J., Fu, X., 2019. Achieving high adsorption capacity and ultrafast removal of methylene blue and Pb²⁺ by graphene-like TiO₂@C. *Colloids and Surfaces A*. **561**, 218-225.
- Ghaffar, A., Adeel, S., Habib, N., Jalal, F., Atta-ul-Haq, Munir, B., Ahmad, A., Jahangeer, M., Jamil, Q., 2019. Effects of Microwave Radiation on Cotton Dyeing with Reactive Blue 21 Dye. *Pol. J. Environ. Stud.* **28(3)**, 1687-1691.
- Gholitabar, S., Tahermansouri, H., 2017. Kinetic and multi-parameter isotherm studies of picric acid removal from aqueous solutions by carboxylated multi-walled carbon nanotubes in the presence and absence of ultrasound. *Carbon Letters*. **22**, 14-24.
- Haladu, S. A., 2022. Highly efficient adsorption of malachite green dye onto a cross-linked pH-responsive cyclotriphosphazene resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Liquids*, **357**, 119115.
- Hamad H.N. and Idrus S., 2022. Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review. *Polymers*, **14**, 783.
- Hassan M.M., Carr C.M., 2018. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere* **209**, 201-219.
- Kalam, S., Abu-Khamsin S.A., Kamal, M.S. and Patil S., 2021. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega*, **6**, 32342-32348.
- Karaoğlu, M. H., Doğan, M., Alkan, M., 2009. Removal of cationic dyes by kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **122**, 20-27.
- Keleş Güner E. ve Çağlar B., 2020. Cu_xZn_(1-x)O Nanoparçacıklarıyla Dekore Edilmiş Kaolin Nanokompozitinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **13(2)**, 369-383.
- Khan T.A., Khan E.A., Shahjahan, 2015. Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modelling, *Applied Clay Science*, **107**, 70-77.
- Kızıltaş, H., 2022. Production of highly effective adsorbent from tea waste, and its adsorption behaviors and characteristics for the removal of Rhodamine B. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **1**, 1-20.
- Kibanova, D., Sleiman, M., Cervini-Silva, J., Destailats, H., 2012. Adsorption and photocatalytic oxidation of formaldehyde on a clay-TiO₂ composite. *Journal of Hazardous Materials*. **211-212**, 233–239.
- Kielbasa, K., Kaminska, A., Niedoba, O., Michalkiewicz, B., 2021. CO₂ Adsorption on Activated Carbons Prepared from Molasses: A Comparison of Two and Three Parametric Models. *Materials*, **14**, 7458.
- Kul, A. R., Benek, V., Erge, H., Demirci, S., Adıgüzel, V., 2022. Van Pomzası Üzerine Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunun İzoterm Çalışması. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **15 (1)**, 12-19.
- Kumbhar P., Narale D., Bhosale R., Jambhale C., Kim J.H., Kolekar S., 2022. Synthesis of tea waste/Fe₃O₄ magnetic composite (TWMC) for efficient adsorption of crystal violet dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 107893.
- Küçük, İ., 2021. Methylene blue adsorption capacity and coherent isotherm model of commercial activated carbon, *Cumhuriyet Science Journal*, **42(4)**, 843-851.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* **24**, 1–39.
- Lellis, B., Fávoro-Polonio, C.Z. Pamphile J.A., Polonio, J.C., 2019. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation* (3), **2**, 275-290.
- Liu S, Li B, Qi P, Yu W, Zhao J, Liu Y, 2019. Performance of freshly generated magnesium hydroxide (FGMH) for

- reactive dye removal. *Colloid and Interface Science Communications*, **28**, 34-40.
- Lu, C., Chiu, H., 2006. Adsorption of Zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*. **61 (4)**, 1138-1145
- Luo C., Yao W., Gao X., 2022. Degradation of a Reactive Orange 16 in textile wastewater treatment using CuO/ZnO nanocomposite as photocatalyst. *International Journal of Electrochemical Science*, **17**, 220732.
- Mahmood R.S, 2022. The uptake of Eriochrome Black T dye from Wastewater utilizing synthesized Cadmium Sulfide Nanoparticles. *Egyptian Journal of Chemistry*, **65(6)**, 699-706.
- Markandeya, Mohan D., Prasad Shukla S., 2022. Hazardous consequences of textile mill effluents on soil and their remediation approaches. *Cleaner Engineering and Technology*, **7**, 100434.
- Mia, R., Selim, M., Shamim, A., Mugdho, M. C., Sultana, S., Armin, M., Naznin, H., 2019. Review on various types of pollution problem in textile dyeing & printing industries of Bangladesh and recommendation for mitigation. *Journal of Textile Engineering*, **5**, 220-226.
- Muthuvela A., Jothibasa M., Manoharan C., 2020. Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnO-NPs using Solanum nigrum leaf extract and their photocatalytic, antibacterial and invitro antioxidant activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 103705.
- Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait M. K., 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, **42**, 583–590.
- Nasar, A. and Mashkoor, F., 2019. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater-a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **26 (6)**, 5333-5356.
- Naseem T., and Durrani T., 2021. The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **3**, 59-75.
- Nazifa, T. H., Habba, N., Salmiati, Aris, A., & Hadibarata, T., 2017. Adsorption of Procion Red MX-5B and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solution onto Corncob Activated Carbon. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **65(2)**, 259-270.
- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen M., 2007. Adsorptive removal of textile reactive dye using posidonia oceanica (L.) fibrous biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **4 (4)**, 433-440.
- Özdemir, A.O., 2015. Pamuk Liflerinin Renklendirilmesinde Boyama Verimi ve Kinetiğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 160.
- Özdemir, A.O., Tutak, M., 2016. Reaktif Siyah 5 Boyasının Pamuklu Kumaşı Boyama Davranışı: K/S Renk Verimi, Fiksaj ve Haslıklar. *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **5 (1)**, 83-88
- Pala, S. L., Mekala, S., Ravindhranath K., 2022. Novel adsorbents for simultaneous extraction of lead and cadmium ions from polluted water: based on active carbon, nanometal (Zr-Ce-Sm)-mixed oxides and iron-alginate beads. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Early Access
- Patra T., Mohanty A., Singh L., Muduli S., Parhi P.K., Sahoo T.R., 2022. Effect of calcination temperature on morphology and phase transformation of MnO₂ nanoparticles: A step towards green synthesis for reactive dye adsorption. *Chemosphere*, **288**, 132472.
- Rais, A., 2009. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*. **171**, 767–773.
- Rind, I.K., Tuzen, M., Sari, A., Lanjwani, M.F., Memon, N., Saleh, T.A., 2023. Synthesis of TiO₂ nanoparticles loaded on magnetite nanoparticles modified kaolinite clay (KC) and their efficiency for As(III) adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*. **191**, 523-536.
- Saeed, T., Naeem, A., Din, I. U., Farooq, M., Khan, I. W., Hamayun, M., Malik, T., 2022. Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes; kinetic and thermodynamic approach. *Journal of Hazardous Materials*, **427**, 127902.

- Saloğlu, D., 2019. Mikro Kirlenici Naproksenin Atık Sulardan Spirulina platensis ile Modifiye Edilmiş Kitosan-Polivinilalkol Biyokompozitleri ile Adsorpsiyonu. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, **8(2)**, 506-520.
- Sarı, A., Soylak, M., 2006. Equilibrium and thermodynamic studies of stearic acid adsorption on Celtek clay. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **72 (5)**, 485-494.
- Senthil Rathi B., Senthil Kumar P., 2021. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, **280**, 116995.
- Simonic, M., Flucher, V., Luxbacher, T., Vesel, A., Zemljic, L. F., 2022. Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions by Waste Wool. *Journal of Natural Fibers*, 1-14.
- Stengl V. and Králová D., 2011. TiO₂/ZnS/CdS Nanocomposite for Hydrogen Evolution and Orange II Dye Degradation, *International Journal of Photoenergy*, 532578.
- Sun Y.F., Liu S.B., Meng F.L., Liu J.Y., Jin Z., Kong L.T., Liu J.H., 2012. Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors*, **12**, 2610-2631.
- Tekin, D. Tekin, T. Kızıldağ H., 2020. Synthesis and characterization of TiO₂ and Ag/TiO₂ thin-film photocatalysts and their efficiency in the photocatalytic degradation kinetics of Orange G dyestuff. *Desalination and Water Treatment*, **198**, 376-385.
- Vaghela N.R., Nath K., 2020. Reduced graphene oxide coated graphite electrodes for treating Reactive Turquoise Blue 21 rinse water using an indirect electro-oxidation process. *SN Applied Sciences*, **2**, 1839.
- Velusamy S., Roy A., Sundaram S., Mallick T.K., 2021. A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. *Chemical Record*, **21**, 1570-1610.
- Viana, T., Henriques, B., Ferreira, N., Pinto R. J. B., Monteiro, F. L. S., Pereira E., 2023. Insight into the mechanisms involved in the removal of toxic, rare earth and platinum elements from complex mixtures by Ulva sp. *Chemical Engineering Journal*, **453**, 139630.
- Weber, J.W.J., Morriss, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* **89**, 31-60.
- Xu, R., Zou, W., Rao, B., Zhao, W., Wang, T., Zhang, Z., 2023. In situ kinetics and flocs conformation studies of kaolinite flocculated by Chi-g-CPAM. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, **30 (5)**, 813-823.
- Xu, S., Niu, X., Hou, Z., Gao, C., Lu, J., Pang, Y., Joshy, K. 2020. A multifunctional gelatine-quaternary ammonium copolymer: An efficient material for reducing dye emission in leather tanning process by superior anionic dye adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, **383**, 121142.
- Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **209**, 172-184.
- Zewde, D., and Geremew, B., 2022. Removal of Congo red using Vernonia amygdalina leaf powder: optimization, isotherms, kinetics, and thermodynamics studies, *Environmental Pollutants And Bioavailability*, **34(1)**, 88-101.
- Zheng, S., Sun, Z., Park, Y., Ayoko, G. A., Frost, R. A., 2013. Removal of bisphenol a from wastewater by Ca-montmorillonite modified with selected surfactants, *Chemical Engineering Journal*, **234**, 416-422.
- Zhou Y., Lu J., Zhou Y., Liu Y., 2019. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, **252**, 352-365.

Araştırma Makalesi / Research Article

RTM Yönteminde Jelkot ve Laminasyon Planının Nihai Ürünün Mekanik Özelliklerine Etkisi

Mustafa Can TOPBAŞOĞLU¹, Cihan KABOĞLU¹, Mustafa KELEŞ²¹Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bursa²Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Polimer Malzeme Mühendisliği, BursaSorumlu Yazar e-posta*: mstafatopbas@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4130-9798>e-posta : cihan.kaboglu@btu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6249-0565>e-posta : mustafakles97@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1687-4303>

Geliş Tarihi: 17.11.2022

Kabul Tarihi: 13.06.2023

Öz

Bu çalışmada, Reçine Transfer Kalıplama (RTM) yöntemiyle üretilmiş cam fiber takviyeli kompozit plakalarda elyaf ağırlığının ve jelkotun mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Üç farklı laminasyon planı ve bu planların jelkotlu halleri kullanılmıştır. Numunelerin incelenmesi için çekme testi, üç nokta eğme testi ve Barcol sertlik testleri yapılmıştır. Laminasyon planlarında 300 g/m², 450 g/m², 600 g/m² olmak üzere 3 farklı ağırlıkta elyaf kullanılmıştır. Ayrıca laminasyon arasında 180 g/m² ve 250 g/m² polipropilen köpük malzeme kullanılmıştır. Her laminasyon için bir jelkotlu, bir jelkotsuz plaka üretilmiştir. Üretim sonunda kalınlıkları 2.5 – 3.2 mm arasında değişen 6 plaka üretilmiştir. Üç nokta eğme ve çekme testi için 10'ar numune kesilmiştir, Barcol sertlik testi plaka üzerinde 5 noktadan alınmıştır. Testler sonucunda elyaf ağırlığının artmasıyla mukavemet değerlerinin arttığı, uzama değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Her laminasyonun jelkotlu hallerinde %5 - 15 aralığında mekanik özellik düşüşü gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Kompozit Malzeme;
Laminasyon Planı;
Mekanik Özellikler;
RTM Metodu

The Effect of Gelcoat and Lamination Plan on Mechanical Properties of the Final Product in RTM Method

Abstract

This study investigated the effect of fiber weight and gelcoat on the mechanical properties of glass fiber-reinforced composite plates produced by Resin Transfer Molding (RTM). Three different lamination plans and gelcoat versions of these plans were used. Tensile test, three-point bending test and Barcol hardness tests were performed to examine the samples. Fibers of 3 different weights, 300 g/m², 450 g/m², and 600 g/m², were used in the lamination plans. In addition, 180 g/m² and 250 g/m² polypropylene core material was used between lamination. One gelcoat and one non-gelcoat plate were produced for each lamination. At the end of the production, 6 plates with thicknesses ranging from 2.5 mm to 3.2 mm were produced. For the three-point bending and tensile test, 10 samples were cut each, the Barcol hardness test was taken from 5 points on the plate. As a result of the tests, it was observed that the strength values increased and the elongation values decreased with the increase in fiber weight. A decrease in mechanical properties in the 5 - 15% range was observed in the gelcoat versions of each lamination.

Keywords

Composites;
Lamination Plan;
Mechanical Properties;
RTM Method

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Fiber takviyeli plastikler (FRP), sert cam fiber takviye ve sünek polimer matristen oluşan kompozit malzeme türleridir (Santa *et al.* 2016). FRP'ler uzay,

havacılık, enerji, otomotiv ve birçok alanda sunduğu avantajlar ile ön plana çıkmaktadır (Falaschetti *et al.* 2020). FRP'ler sağladıkları; hafiflik, üstün mekanik özellikler, korozyon özellikleri ve tasarım özgürlüğü

ile diğer malzeme türlerine karşı büyük avantaj sunmaktadır. Ayrıca üretimsel olarak metal veya diğer kompozit parçalarla iyi yapışabilme kabiliyeti büyük avantajlarından bir başkasıdır (Baumann *et al.* 2022).

Reçine Transfer Kalıplama (RTM), karmaşık yapılar için kompozitlerin üretilmesini sağlamaktadır (Optiz *et al.* 2019). RTM, günümüzün en umut verici kompozit üretim yöntemlerinden biridir. RTM; yüksek mekanik performans, küçük boyut toleransı, yanmazlık ve yüksek yüzey kalitesi avantajları sağlamaktadır (Saad 2023). RTM; düşük viskoziteye sahip (<1 Pa.s), bir reçinenin, dişi-erkek kapalı bir kalıba yerleştirilmiş kuru preform haline getirilmiş takviyelere; düşük basınç ve düşük akış hızında enjekte edildiği sıvı kompozit üretim yöntemidir. Enjeksiyon aşaması tamamlandıktan sonra, polimerizasyon süreci başlar ve işlem bitince kalıp açılarak parça çıkartılır (Laurenzi and Marchetti 2012).

RTM üretim süreci öncesinde tasarımın iyi yapılması; nihai şekle yakın karmaşık parçaların üretilmesini sağlar ve orta hacimli miktarlar için uygun maliyetli yapısal parçaların üretilmesini sağlar. Bu avantajlara ek olarak, iyi yapışma özellikleri sayesinde metal yapılara özgü olan bağlantı sorunları oluşmaz (Poodts *et al.* 2014, Goumghar *et al.* 2022).

Yapısal parça üretiminde özellikle son yıllarda çevre sorunlarının ön plana alınmasıyla; hafiflik, malzeme israfının azaltılması gibi etkenler tasarımlarda belirleyici faktör olmuştur (Miranda *et al.* 2022). Laminasyon planının optimizasyonu, bu özelliklerin en iyi şekilde sağlanması için kilit rol oynamaktadır. Laminasyon planını etkileyen 4 parametre bulunmaktadır. Bunlar; 1) örgü hammaddesi, 2) katman sayısı, 3) örgü yoğunluğu, 4) örgü deseni'dir (Cristian *et al.* 2011).

Lee (2021) çalışmaları sırasında farklı laminasyonlarda testler yapmışlardır. Laminasyon planına ekstra farklı yönlendirmede bir elyaf katmanının eklenmesi mekanik özellikleri olumlu anlamda geliştirmiştir.

Katman sayısı optimizasyonunun, mekanik özellikler açısından büyük öneme sahip olduğunu Sakin (2021) çalışmasında göstermiştir. Optimum laminasyon sayısı ve yönlendirmesini çalışma sonucunda ortaya çıkarmıştır.

Davallo ve Pasdar (2009) farklı elyaf oranlarının RTM ve el yatırması yönteminde parçanın mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışma için farklı laminasyonlar kullanmışlardır ve RTM parçalarında elde edilen çekme mukavemetleri laminasyon planına göre \pm %30 değişmektedir. Bu da bize laminasyon planının önemini göstermektedir.

Reddy vd. (2012) farklı laminasyon planlarının boşluk ve ağ yapısına etkisini incelemişlerdir. Laminasyon optimizasyonunun boşluk geometri ve sayısını değiştirdiğini gözlemlemişler, bunun da mekanik anlamda etkisini incelemişlerdir.

Khalil vd. (2009) cam ve doğal fiberler ile hibrid takviye edilmiş FRP parçanın farklı laminasyonlarda mekanik özelliklerinin değişimine bakmışlardır. Farklı laminasyonlarda eğme mukavemetleri 100 MPa ile 250 MPa arasında değişmektedir.

Bu çalışmada RTM üretim yönteminde farklı laminasyon planlarının etkisiyle mekanik özelliklerin, ağırlığın nasıl değiştiği ve jelkotun parçanın mekanik özellikleri üzerine etkisi olup olmadığı incelendi.

Bu çalışma sonucunda üretilen FRP parçanın özelliklerini en optimum düzeye getirebilmek için laminasyon planlarının ve jelkotun parça üzerinde etkisini analiz ederek mekanik özellikleri iyileştirmeyi ayrıca uygun laminasyon plan seçimiyle beraber malzeme israfını azaltma amacımız bulunmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Malzeme

FRP üretimi için RTM yöntemi tercih edilmiştir. Düşük viskoziteli doymamış polyester reçine, teknik detayları Çizelge 2'de verilmiş olan elyaf ile 6 ayrı parça olarak 1 Bar enjeksiyon basıncı ve 400 mbar vakum basıncı altında üretilmiştir. Üretim sonrası

60°C'de 4 saat kürlenme işlemi yapılmıştır. Üç farklı elyaf laminasyonunda bir tane jelkot uygulaması yapılmış, bir tane yapılmamış olarak üretim yapılmıştır.

Çizelge 1. Numunelerde kullanılan reçine, jelkot, elyaf ve üretimde kullanılan parametreler

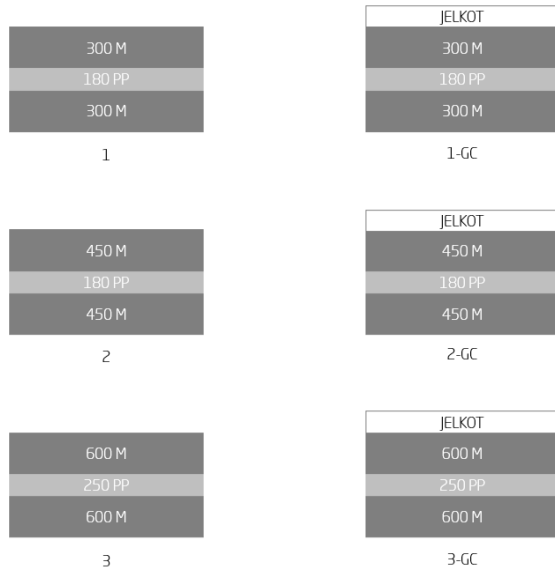
Plaka No	Jelkot Uygulaması	Elyaf Tipi
1	Yok	300M* / 180PP* / 300M
1-GC*	Var	300M / 180PP / 300M
2	Yok	450M / 180PP / 450M
2-GC	Var	450M / 180PP / 450M
3	Yok	600M / 250PP / 600M
3-GC	Var	600M / 250PP / 600M

*GC; jelkot uygulaması yapılmış plakayı ifade etmektedir.

*Elyaf tipi sütununda M; keçe elyafı, PP; polipropilen köpüğü ifade etmektedir.

Çizelge 2. Kullanılan elyafların teknik özellikleri

Plaka No	Elyaf	Ağırlık	Dikiş Ağırlığı
1, 1-GC	300M / 180PP / 300M	790 g/m ²	10 g/m ²
2, 2-GC	450M / 180PP / 450M	1161 g/m ²	11 g/m ²
3, 3-GC	600M / 250PP / 600M	1459 g/m ²	9 g/m ²

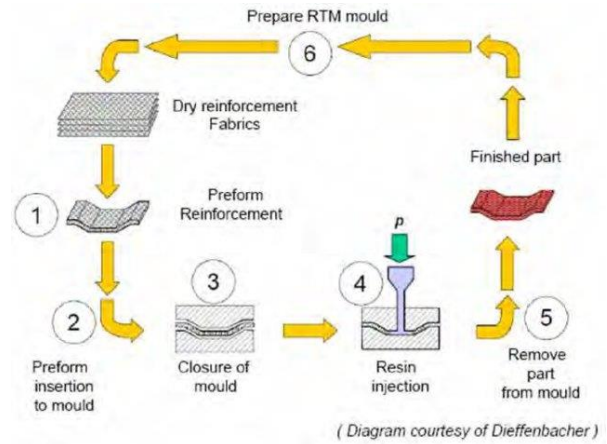


Şekil 1. Elyaf laminasyonlarının şematik gösterimi

2.2 RTM Prosesi

RTM prosesi beş temel aşama içermektedir, bunlar; 1) Takviye Yerleştirme, 2) Kalıp Enjeksiyonu, 3) Polimerizasyon, 4) Kürlenme, 5) Soğutma ve Son İşlemler'dir (Hillermeier *et al.* 2013). Şematik gösterim Şekil 2'de gösterilmiştir (Friedrich *et al.* 2011). RTM, daha düşük üretim maliyeti, yüksek kalite ve daha yüksek üretim hızı gibi özelliklerinden dolayı diğer tekniklere göre çeşitli avantajlara

sahiptir (Asim *et al.* 2017). Reçine, preforma enjeksiyon sistemi aracılığıyla iki kalıp arasında basınç altında empenye edilir. Enjeksiyon işlemi sırasında reçine sızıntısını önlemek için iki kalıp plakası sıkıca kenetlenir (Dai and Fan 2014). Enjeksiyon sonrası reçine tamamen sertleşene kadar reçine viskozitesi sürekli artar. RTM prosesinde ıslanabilirliği arttırmak için vakum desteği kullanılmaktadır. Parça kalıptan çıkarıldıktan sonra malzemenin sertliğinin artması için kürlenme işlemine sokulur (Mehdikhani *et al.* 2018). Kürlenme işlemi sonrası parça çıkarılır ve kalıp temizlenerek yeni üretimlere hazır hale getirilir (Cristian *et al.* 2011).



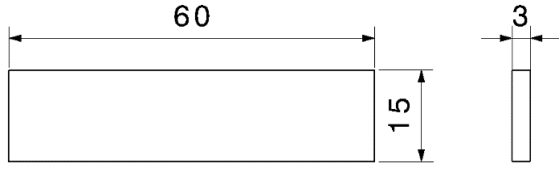
Şekil 2. RTM Prosesinin şematik gösterimi

2.3 Testler

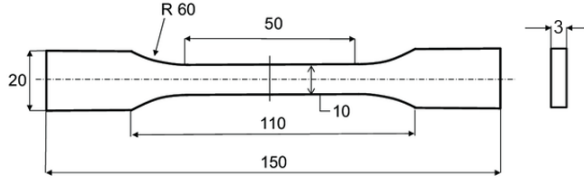
20 kN kapasiteli mekanik test cihazında (Şekil 3.a) ISO 14125 standardına uygun üç nokta eğme testleri, ISO 527-4 standardına uygun şekilde çekme testleri uygulanmıştır. Eğme testleri için 60 x 15 mm boyutlarında (Şekil 4), çekme testleri için 150 x 20 x 10 mm boyutlarında papyon şeklinde 10 adet numune alınmıştır. Üç nokta eğme testinde parçanın orta noktasına yük uygulanarak, malzemenin eğme deformasyonu incelenir. ASTM D2584 standardına uygun şekilde Barcol cihazıyla (Şekil 3.b) sertlik testleri yapılmıştır.



Şekil 3. a) Mekanik Test Cihazı, **b)** Barcol Sertlik Cihazı



Şekil 4. Üç nokta eğme testi numune boyutları

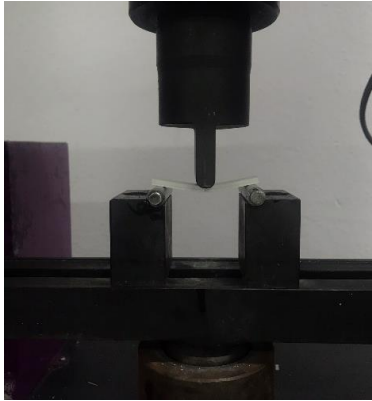


Şekil 5. Çekme testi numune boyutları

3. Bulgular

3.1. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları

ISO 14125 standardına uygun şekilde üretilmiş olan, Şekil 7'de gösterilen numuneler üç nokta eğme testine tabi tutulmuştur (Şekil 6). Test sonucunda eğme dayanımı, eğme kuvveti verilerine ulaşılmıştır. Çizelge 3'te veriler verilmiştir.



Şekil 6. Üç nokta eğme testi



Şekil 7. Üç nokta eğme testi numuneleri

Çizelge 3. Üç nokta eğme testi sonuçları

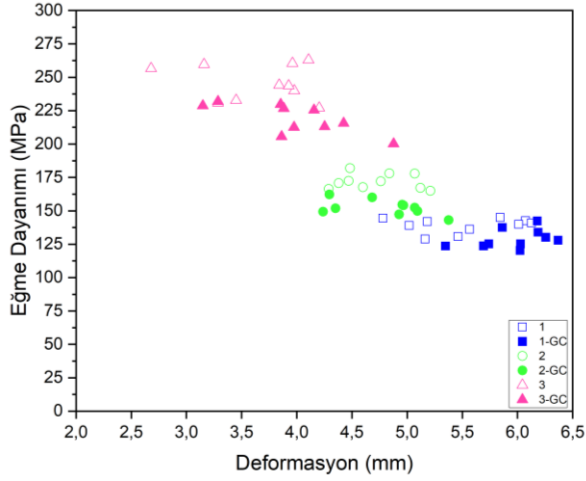
Numune	Kalınlık	Ortalama Eğme Dayanımı (MPa)
1	2.621 ± 0.216*	139.124 ± 5.725
1-GC	3.014 ± 0.181	127.980 ± 7.779
2	2.878 ± 0.173	172.160 ± 6.070
2-GC	3.068 ± 0.103	152.299 ± 7.407
3	3.042 ± 0.142	244.154 ± 12.022
3-GC	3.118 ± 0.121	212.503 ± 10.570

*Sonuçlar numunelerin ortalamasına göre verilmiştir. Artı eksi ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Şekil 8'de eğme testinden elde edilen dayanım/uzama sonuçları verilmiştir. Metrekare başına elyaf ağırlığı arttıkça eğme dayanımı arttığı, deformasyonun düştüğü görülmektedir.

RTM prosesinde kullanılan elyafların ortasında reçine emip şişmesi ve hafiflik sağlaması için PP köpük bulunmaktadır. Aynı kalıp içerisinde üretilen FRP parçalarda kalınlık, elyaf ağırlığına göre değişmektedir. Elyaf ağırlığı Numune 1'den Numune 2'ye geçtiğinde %47 artmış olsa da kalınlık artışı %9'da kalmıştır. Bu durum da kalıbın reçineden çok elyafla doldurulmasına yol açmış ve mekanik özelliklerde artış gözlemlenmiştir. Numune 2'den Numune 3'e geçtiğimizde ise elyaf ağırlığı %25 artmış olmasına rağmen kalınlık %2 oranında artmıştır. Bunun sebebi aynı RTM kalıbını kullanıyor olmamızdır, kalıp kalınlığı zaten belli olduğu için Numune 3'ün değerleri Numune 1 ve 2'ye oranla çok daha yüksek çıkmıştır. Çünkü elyaf ağırlığı artışına rağmen kalınlık limitli kalmış ve bu sebepten parçada elyaf oranı artmıştır.

Jelkotun parçanın eğme özelliklerine etkisini incelediğimizde ise eğme dayanımında her numune için yaklaşık %10 - 15'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Kalıplara üretim başlamadan önce 0,5 mm kalınlığında jelkot uygulaması yapılmıştır. Parçanın içerisindeki takviyesiz yapı yüzdesinin artması da mekanik özellikleri olumsuz anlamda etkilemiştir.



Şekil 8. Eğme dayanımı/Deformasyon grafiği

3.2 Çekme Testi Sonuçları

ISO 527-4 standardına uygun şekilde üretilmiş olan, Şekil 11’de gösterilen numunelere çekme testi yapılmıştır (Şekil 10). Sonuçları Çizelge 4’te verilmiştir.

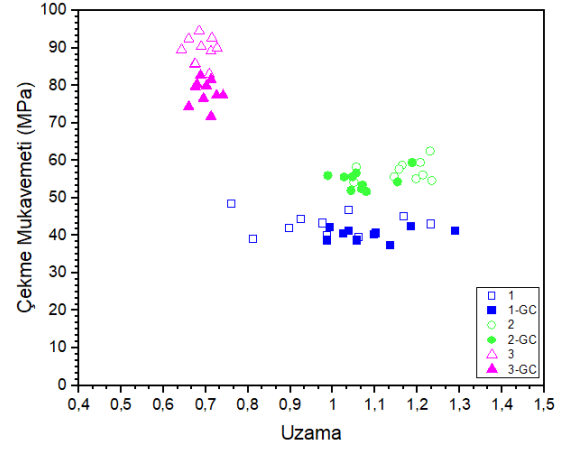
Çizelge 4. Çekme testi sonuçları

Numune	Kalınlık	Ortalama Çekme Dayanımı (MPa)
1	2.716 ± 0.237*	43.198 ± 3.068
1-GC	3.114 ± 0.269	40.601 ± 2.543
2	2.947 ± 0.094	58.286 ± 2.790
2-GC	3.246 ± 0.243	55.604 ± 2.696
3	3.177 ± 0.102	89.168 ± 4.398
3-GC	3.271 ± 0.178	83.386 ± 3.738

*Sonuçlar numunelerin ortalamasına göre verilmiştir. Artı eksi ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Çekme testi sonuçları mekanik değerler olarak eğme testi sonuçlarıyla örtüşmektedir. Elyaf ağırlığının artışı ve limitli kalınlık artışı sebebiyle parçadaki takviye oranı artmış ve mukavemet değerleri artmıştır. En iyi mukavemet 3 ve 3-GC numunelerinde gözlemlenmiştir.

Jelkot, çekme dayanımını Numune 1 ve Numune 2’de %5 - 10 aralığında olumsuz etkilerken, Numune 3’te bu değer %15 seviyelerinde çıkmıştır.



Şekil 9. Çekme mukavemeti/Yüzde Uzama grafiği



Şekil 10. Çekme testi



Şekil 11. Çekme testi numuneleri

3.3 Barcol Sertlik Testi Sonuçları

Her numune için ASTM D2584 standardına uygun şekilde Barcol sertlik ölçümü yapılmış olup sonuçlar Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Barcol sertlik testi sonuçları

Numune	Ortalama Barcol Sertlik
1	62 ± 2.48
1-GC	64 ± 1.72
2	67 ± 3.65
2-GC	66 ± 2.41
3	72 ± 3.54
3-GC	74 ± 3.82

*Sonuçlar numunelerin ortalamasına göre verilmiştir. Artı eksi ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Sonuçlara göre numuneler arasında gözle görülür bir fark yoktur. Elyaf ağırlığı daha yüksek olan numunelerde ölçülen sertlikte ortalamalar alınınca küçük bir artış söz konusudur, fakat birbirlerinden daha düşük veya yüksek sertlik sonucu aldığımız numuneler de mevcuttur.

4. Tartışma ve Sonuç

Altı farklı deney plakası RTM yöntemiyle üretilmiştir. Bu plakaların laminasyon planı elyaf ağırlıklarına göre değişmektedir. Her laminasyon planı için bir de jelkotlu numune üretilmiştir. Bu numunelerin mekanik özelliklerinin tayini için üç nokta eğme testi, çekme testi ve Barcol sertlik testi uygulanmıştır. Eğme testinde elyaf ağırlığının artmasıyla eğme dayanımı artmış, deformasyon miktarı azalmıştır. Çekme testindeki sonuçlar da eğme testini doğrulamıştır. Jelkotlu numunelerde ise eğme ve çekme testlerinde her laminasyon için eğme dayanımı ve çekme dayanımı özelliklerinde %5 - 15 arasında düşüş gözlemlenmiştir.

1. Elyaf ağırlığının artmasıyla kompozit parçanın eğme özelliklerinde artış gözlemlenmiştir. Numune 2 ile Numune 1 arasında eğme dayanımı açısından ortalama değerler baz alındığında %23.7'lik bir fark söz konusudur. Bu sonuç metrekare başına düşen elyaf ağırlığının artmasına bağlıdır. Numune 3 ile Numune 2 arasında ise %41.8'lik bir artış vardır. Artışın Numune 1 ile Numune 2 arasındaki orandan daha yüksek olmasının sebebi limitli kalınlığa

sahip kalıpta kalınlık artışının çok daha düşük olup, takviyesiz bölümün daha düşük kalmasına bağlıdır. Eğme testinin kompozit malzemeler gibi katmanlı yapılar için en önemli mekanik test olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü üç nokta eğme testinde parçaya alttan çekme kuvveti, yukarıdan da basma kuvveti uygulanırken katmanlar arasında kayma gerilmesi meydana gelir. Bunun sonucunda da laminasyon katlarının hataları belirlenir. Eğme testi sonucunda numunelerin kırık yüzeylerini incelediğimizde delaminasyon, ıslanmama gibi kritik hatalar görülmedi.

2. Elyaf ağırlığının artması parçanın çekme özelliklerini de olumlu etkilemiştir. Çekme mukavemeti açısından Numune 2 ile Numune 1 arasında %34.9'luk bir artış söz konusudur. Numune 3 ile Numune 2 arasında %106'lık bir fark bulunmaktadır. Bu yüksek artışın sebebi de eğme özelliklerinde olduğu gibi metrekare başına düşen takviye oranının artışıyla ilişkilendirilebilir. Laminasyon planının düzgün belirlenmesi bu konuda çok kritik önem arz etmektedir. Bizim bu çalışmada incelememiş olduğumuz ağırlık konusu da dikkate alınarak laminasyon planı düzenlenmelidir. Çok küçük ağırlıkların bile önemli olduğu havacılık, uzay gibi kritik sektörlerde kullanılan kompozit parçalardaki laminasyon planında elyaf ağırlığı, parça ağırlığı, -kullanılacak ise- köpük ağırlığı, kat sayısı gibi birçok parametre değiştirilerek optimum sonuç elde edilmelidir.
3. Barcol sertliklerine baktığımızda elyaf ağırlığı artan numunelerin ortalama olarak daha yüksek sertlik değeri verdiği görülmektedir. Fakat numuneler içerisinde sertlikleri diğerlerine yakın numuneler de mevcuttur. Elyaf ağırlığının değiştirilmesinin sertlik özelliğine ciddi bir etkisi bulunmamaktadır.
4. Jelkotlu üretilmiş olan numuneler incelendiğinde eğme özelliklerinde normal numuneye göre eğme dayanımı özelliklerinde %10 - 15 düşüş gözlemlenmiştir. Çekme özelliklerinde de çekme dayanımında %5 - 15 aralığında düşüş vardır. Jelkot, polimer esaslı bir malzemedir, takviyesiz bir yapıda olmasından kaynaklı olarak da mukavemeti düşüktür. Bu

sebepten dolayı yapıda jelkotun bulunması eğme dayanımı ve çekme dayanımı gibi mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Jelkotun mekanik özelliklere etkisi ile ilgili literatüre bu konu hakkında bir katkıda bulunuldu. Jelkot kullanımı, konvansiyonel olarak göz ardı edilemeyecek bir durumdur. Jelkotsuz üretilen parçalarda boya tutunması ve görsel sorunlar görülmektedir. Mekanik özelliklerdeki düşüşü minimuma indirebilmek için jelkot uygulaması yapılırken kalınlığa dikkat edilmeli, robot kullanımı, sprey kullanımı ve gelişmiş jelkot sistemlerinin kullanımı arttırılmalıdır.

Teşekkür

Yazarlar, Sazcılar Arge Merkezi'ne üretim ve test konusundaki destekleri için teşekkür eder.

5. Kaynaklar

- Asim, M., Jawaid, M., Saba, N., Ramengmawii, N.M. and Sultan, M.T.H., 2017. Processing of hybrid polymer composites—a review. *Hybrid Polymer Composite Materials*, 1–22.
- Baumann, A., May, D. and Hausmann, J., 2022. Characterization of metallic bushings in RTM-made composites by in-situ leak detection under mechanical loading. *Composites Part C*, **7**, 100226.
- Cristian, I.N., Nauman, S., Boussu, F., Koncar, V., 2011. A Study of Strength Transfer from tow to Textile Composite Using Different Reinforcement Architectures. *Applied Composite Materials*, **19**, 427-442.
- Dai, D. and Fan, M., 2014. Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: structure, properties, processing and applications. *Natural Fibre Composites*, 3–65.
- Davallo, M. and Pasdar, H., 2009. Comparison of Mechanical Properties of Glass-Polyester Composites Formed by Resin Transfer Molding and Hand Lay-Up Technique. *International Journal of ChemTech Research*, **1**, 470-475.
- Falascetti, M.P., Rondina, F., Zavatta, N., Gragnani, L., Gironi, M., Troiani, E. and Donati, L., 2020. Material characterization for reliable resin transfer molding process simulation. *Applied Sciences*, **10(5)**, 1814.
- Friedrich, M., Exner, W., and Wietgreffe, M., 2011. Sensitivity analysis of influencing factors on impregnation process of closed mould RTM. *CEAS Aeronautical Journal*, **2**, 195-202.
- Goumghar, A., Assarar, M., Zouari, W., Azouaoui, K., El Mahi, A. and Ayad., R., 2022. Study of the fatigue behaviour of hybrid flax-glass/epoxy composites, *Composite Structures*, **294**, 115790.
- Hillermeier, R.W., Hasson, T.D., Friedrich, L. and Ball, C.A., 2013. Advanced Thermosetting Resin Matrix Technology for Next Generation High Volume Manufacture of Automotive Composite Structures, *SAE 2013 World Congress & Exhibition*.
- Khalil, H. P. S., Kang, C. W., Khairul, A., Ridzuan, R. and Adawi, T. O., 2009. The Effect of Different Laminations on Mechanical and Physical Properties of Hybrid Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **28(9)**, 1123–1137.
- Laurenzi, S. and Marchetti, M., 2012. Advanced Composite Materials by Resin Transfer Molding for Aerospace Applications, *IntechOpen*, 198-226.
- Lee, H., Jung, K. and Park, H., 2021. Study on Structural Design and Analysis of Composite Boat Hull Manufactured by Resin Infusion Simulation. *Materials*, **14(20)**, 5918.
- Mehdikhani, M., Gorbatikh, L., Verpoest, I. and Lomov, S.V., 2018. Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance. *Journal of Composite Materials*, **53**, 1579 – 1669.

- Miranda, B., Bourbigot, S., Fontaine, G. and Bonnet, F., 2022. Thermoplastic matrix-based composites produced by resin transfer molding: A review, *Polymer Composites*, **43 (5)**, 2485.
- Opitz, M., Bertling, D. and Liebers, N., 2019. FAUST: Material Characterization Of Low-Cost Foam Materials Under Real Boundary Process Conditions For RTM Large-Scale Production. *Technologies For Economical and Functional Lightweight Design*.
- Poodts, E., Minak, G., Mazzocchetti, L. and Giorgini, L., 2014. Fabrication, process simulation and testing of a thick CFRP component using the RTM process. *Composites Part B: Engineering*, **56**, 673-680.
- Radzi, A.M., Sheikh, A.Z., Mohamad, Z.H., Ilyas, R.A., Khairur, R.J., Mohd Yusof, M.D. and Sa'ardin, A. A., 2022. Bamboo-fiber-reinforced thermoset and thermoplastic polymer composites: A review of properties, fabrication, and potential applications. *Polymers*, **14(7)**, 1387.
- Reddy, A.R., Reddy, B.S. and Reddy, K.R., 2012. Application of design of experiments and artificial neural networks for stacking sequence optimizations of laminated composite plates. *International Journal of Engineering Science and Technology*, **3**, 295-310.
- Saad, A., 2023. Control of Thermal Gradients in Thin Resin Transfer Molding Parts. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **13**, 12.
- Sakin, R., 2021. Layup Design Optimization for E-glass Woven Roving Fabric Reinforced Polyester Composite Laminates Produced by VARTM. *Fibers and Polymers*, **22(2)**, 509–527.
- Santa, J.F., Vanegas-Jaramillo, J.D. and Patiño, I.D., 2016. Mechanical Characterization of Composites Manufactured by RTM Process: Effect of Fiber Content, Strain Rate and Orientation. *Latin American Journal of Solids and Structures*, **13**, 344-364.

Araştırma Makalesi / Research Article

Pınarbaşı Karst Kaynağı'nın (Denizli) Boşalım Hidrodinamiği ve Hidrojeokimyasal Özelliklerinin DeğerlendirmesiAli GÖKGÖZ^{1*}, Bilge SEMERCİ AYGÜN²^{1,2}Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Denizli.

Sorumlu yazar e-posta*: agokgoz@pau.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5238-0207>

bilgesemerci@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6138-7075>

Geliş Tarihi: 26.11. 2022

Kabul Tarihi: 02.05.2023

Öz

Pınarbaşı Kaynağı, Denizli ilindeki yüksek debili karstik kaynaklardan biridir. Menderes Masifi'nin Mesozoyik yaşlı rekristalize kireçtaşlarından boşalan ve debisi genellikle 1000 l/s'den fazla olan kaynak sulamada kullanılmaktadır. Bu çalışmada Ekim-2017 ve Eylül-2018 arasında aylık olarak Pınarbaşı Kaynağı'nın debi ve fizikokimyasal kompozisyonundaki değişimler izlenmiş ve değerlendirilmiştir. Kaynak boşalımının analizi, Pınarbaşı Kaynağı'nın geldiği karstik akifer için, hidrolik iletkenlik katsayısının düşük-orta, etkin gözenekliliğin yüksek ve akiferin depolama kapasitesinin büyük olduğunu, aynı zamanda kaynak boşalımının tabaka, kırık ve çatlaklar yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir. İzleme periyodunda Pınarbaşı Kaynağı'nın sıcaklık, pH ve elektriksel iletkenlik değerlerindeki değişim sırasıyla 18,6–18,9°C, 7,09–7,42 ve 611–657 µS/cm aralığında olmuştur. Kaynağın kimyasal kompozisyonunda önemli bir mevsimsel değişim gözlenmemiştir. Pınarbaşı Kaynağı ve civarındaki sondaj suları Ca-Mg-HCO₃-SO₄ tipinde iken beslenme alanındaki kaynak suları Ca-HCO₃ tipindedir. Pınarbaşı Kaynağı'nın izleme döneminde toplam sertlik değerleri için elde edilen değişim katsayısı yaygın akımlı akifer tipine işaret etmektedir. İzotop ($\delta^{18}\text{O}$, δD ve trityum) verilerine göre inceleme alanı suları meteorik kökenli ve nispeten güncel yağışlarla beslenen sulardır. Pınarbaşı Kaynağı suyu C₂S₁ sulama suyu sınıfında olup orta akaçlama özelliğindeki topraklarda tüm bitkilerin sulamasında kullanılabilir. Ancak yüksek arsenik miktarı nedeniyle içilmez özelliktedir.

Anahtar kelimeler

Karst kaynağı;
Boşalım katsayısı;
Hidrojeokimya;
İzotop;
İzleme.

Assessment of Discharge Hydrodynamics and Hydrogeochemical Properties of Pınarbaşı Karst Spring (Denizli)**Abstract**

Pınarbaşı spring is one of the high flow karstic springs in Denizli. The source, which is discharged from the Mesozoic aged recrystallized limestones of the Menderes Massif and whose flow rate is generally more than 1000 L/s, is used in agricultural irrigation. In this study, monthly changes in the flow rate and physicochemical composition of Pınarbaşı spring between October-2017 and September-2018 were monitored and evaluated. The analysis of the spring discharge shows that for the karst aquifer from which Pınarbaşı spring comes, the hydraulic conductivity coefficient is low-medium, the effective porosity is high and the storage capacity of the aquifer is large. During the monitoring period, the changes in temperature, pH and electrical conductivity values of Pınarbaşı spring were in the range of 18.6–18.9 °C, 7.09–7.42 and 611–657 µS/cm, respectively. No significant seasonal fluctuation was observed in the chemical composition of the spring. While the borehole waters in and around Pınarbaşı spring are of Ca-Mg-HCO₃-SO₄ type, the spring waters in the recharge area are of Ca-HCO₃ type. The coefficient of variation obtained for the total hardness values of the Pınarbaşı spring during the monitoring period indicates the diffuse flow-type aquifer. According to the isotope ($\delta^{18}\text{O}$, δD and tritium) data, the waters of the study area are of meteoric origin and fed by relatively recent precipitation. Pınarbaşı spring water is in C₂S₁ irrigation water class and can be used for irrigation of all plants in moderately drained soils. However, it is undrinkable due to its high arsenic content.

Keywords

Karst spring;
Recession coefficient;
Hydrogeochemistry;
Isotope;
Monitoring.

1. Giriş

Günümüzde küresel ısınma etkileri ve hızla artan nüfus nedeniyle yeterli miktarda içme, kullanma ve sulama suyu temininde güçlük yaşanmaktadır. Yeraltısu seviyelerinin düşmesi, kaynak debilerinin azalması ve antropojenik kirlenme tatlı su kaynaklarından sürdürülebilir yararlanmayı kısıtlayan başlıca faktörlerdir. Bu nedenle su kaynaklarının hidrojeolojisi, hidrodinamiği, hidrojeokimyası ve kirliliği üzerine yapılan çalışmalar daha fazla önem kazanmıştır. Su temininde genellikle yüksek debili olmaları nedeniyle karstik kaynakların önemli bir yeri vardır. Ancak karstlaşmanın ilerlediği akiferlerde kirlilik taşınımının hızlı ve kaynak debilerindeki mevsimsel değişimin fazla olması su teminini olumsuz yönde etkileyebilecek öğelerdir.

Karstik kaynakların boşalım hidrodinamiğinin ve su kimyasındaki değişimlerin bilinmesi ve izlenmesi kaynak debilerinde ve kimyasal kompozisyonlarında gözlenen olası değişimlerin hangi faktörlere bağlı olduğunu açıklığa kavuşturacak ve su temini çalışmalarında gerçekçi bir değerlendirme yapılmasını sağlayacaktır. Bu bağlamda karst akiferleri ve kaynakları üzerine birçok çalışma vardır (Atkinson 1977, Lopez-Chicano et al. 2001, Ekmekçi 2005, Yüce 2007, Hershey et al. 2010, Gabrovsek et al. 2011, Bicalho et al. 2012, Kaçaroğlu 2012, Malík and Vojtková 2012, Jemcov 2014, Paiva and Cunha 2020, Çeliker et al. 2021).

Pınarbaşı Kaynağı Denizli il merkezine 15 km mesafedeki Honaz yerleşim alanının ~2km batısında, aktif Honaz Fayı üzerinde yer almaktadır. Bir hat boyunca boşalan kaynağın suyu bir havuzda toplanmakta ve oradan açık kanallarla sulamaya verilmektedir. Denizli il merkezi için yaz aylarında bazı dönemlerde görülen su sıkıntısını gidermek için Pınarbaşı Kaynağı'ndan da yararlanılması düşünülmektedir. Bu durumda kaynağın hidrodinamik özelliklerinin, kimyasal kompozisyonunun ve bunların mevsimsel değişimlerinin bilinmesi önem taşımaktadır. Bu

çalışmanın amacı Pınarbaşı Kaynağı'nın boşalım analizini yaparak akiferin hidrodinamik özelliklerini belirlemek, su kimyasındaki olası mevsimsel değişimleri incelemek ve kaynağın suyunun içmeye uygunluğunu ortaya koymaktır.

2. Materyal ve Metod

Örneklenen suların fizikokimyasal kompozisyonlarını ve bu kompozisyonlardaki mevsimsel değişimleri araştırmak amacıyla Pınarbaşı Kaynağı ve yakınındaki iki sondaj ile beslenme alanındaki dört kaynaktan yerinde ölçüm, örnekleme ve analiz çalışması yapılmıştır. Ölçüm ve örnekleme çalışması Pınarbaşı Kaynağı'ndan 1 yıl boyunca (2018 yılı Ocak ve Haziran ayları eksik olmak üzere aylık periyotlarla), diğer sulardan Ekim 2017 ve Mayıs 2018 olmak üzere iki dönemde gerçekleştirilmiştir.

Suların sıcaklıkları, pH ve elektriksel iletkenlik (Eİ) değerleri HACH-LANGE HQ40D model çoklu parametre ölçüm cihazıyla ile ölçülmüştür.

Anyon ve katyon (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , F^- , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) analizleri için örnek alımı 250 ml hacmindeki yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişelere filtre edilerek ($0,45 \mu\text{m}$) yapılmıştır. Element analizleri için örnekler 100 ml hacimli HDPE şişelere filtrelenerek alınmış ve nitrik asit ilave edilerek pH değerleri 2 veya altına indirilmiştir. Duraylı izotop (^{18}O ve ^2H) ve ^3H analizleri için su örnekleri sırasıyla 50 ml ve 500 ml hacmindeki HDPE şişelere toplanmıştır.

Suların katyon, anyon ve ^3H analizleri Hacettepe Üniversitesi Su Kimyası ve Çevresel Tritiyum Laboratuvarları'nda, element analizleri AcmeLab'da yapılmıştır. ^{18}O ve ^2H izotop analizleri D.S.İ. Genel Müdürlüğü Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı (TAKK) İzotop Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. İyon analizlerinde elektronötralite hatası %–2,47 ile %4,87 arasındadır.

Hidrojeokimyasal değerlendirmeler için PhreeqC (Parkhurst and Appelo 1999) yazılımı kullanılmıştır. Pınarbaşı Kaynağı'nın hidrodinamik özelliklerini belirlemek için kaynaktan Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü 212. Şube Müdürlüğü tarafından yapılan aylık debi ölçüm değerleri kullanılmıştır. Eylül–2017 ve Eylül–2018 arasında 13 aylık periyodu içeren debi değerleri Mailliet (1905) Yöntemi'yle değerlendirilmiştir.

3. Jeoloji

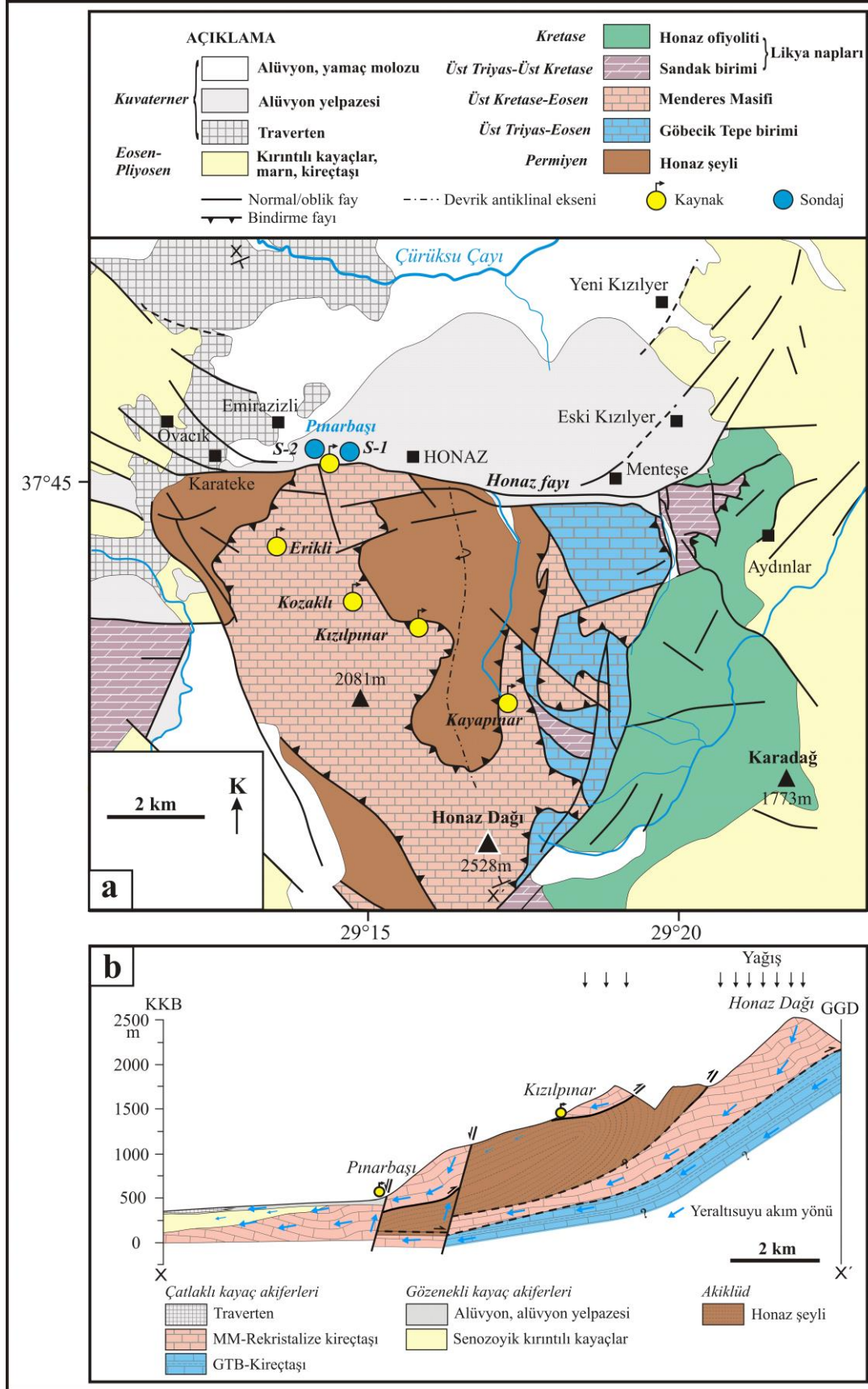
Çalışma alanının temel kayaçlarını Likya Napları, Menderes Masifi metamorfileri, Göbecik Tepe birimi ve Honaz şeyli oluşturur. Honaz Şeyli egemen olarak koyu mavi – yeşilimsi renkli şeyl ve siltaşından oluşur. Kırıklı ve kıvrımlı bir yapıya sahip olan ve hafif metamorfizma geçiren (Okay 1989) birim olasılıkla Permiyen yaşlıdır (Konak ve Şenel 2002). Honaz şeyli üzerinde allokon olarak Menderes Masifi'ne ait birimler yer alır. İnceleme alanında Menderes Masifi Yılanlı ve Zeybekölen Tepe formasyonları ile temsil edilir. Yılanlı formasyonu gri renkte, genellikle kalın katmanlı, ince taneli rekristalize kireçtaşlarından oluşur (Meşhur ve Akpınar 1984, Konak vd. 1987, Okay 1989). Görünür kalınlığı yaklaşık 1500 metre olan formasyonun yaşı Üst Kretase'dir (Okay 1989). Yılanlı Formasyonunun üzerine Paleosen-Alt Eosen yaşlı Zeybekölen Tepe Formasyonu gelir. Formasyon, kireçtaşı, şeyl ve rekristalize kireçtaşından oluşur ve 1000 metreyi aşan görünür kalınlığa sahiptir (Okay 1989). Bu kayalar Likya Napları'na ait Sandak birimi (Gereme formasyonu ve Çatalca Tepe kireçtaşı birimi) ve Honaz ofiyoliti tarafından nap dokanağı ile üzerlenir. Honaz Dağı'nın doğu yamacında gözlenen Üst Triyas-Kretase yaşlı (Bernoulli vd. 1974, Erakman vd. 1986) Gereme formasyonu gri, koyu gri, siyah renkli ve masif-kalın tabakalı dolomit, dolomitik kireçtaşı ve kireçtaşlarından oluşur. Menteşe Köyü'nün güneydoğusunda siyah dolomit ve dolomitik kireçtaşları ile kalın jips katmanları ardalanmalıdır (Gündoğan vd. 2008). İnceleme alanının B-GB'sinde gözlenen Dogger-Üst Kretase yaşlı Çatalca Tepe kireçtaşı birimi gri, koyu gri, kalın katmanlı-masif kireçtaşlarından yapıldır (Okay 1989). Nap

silsilesinin en üstteki tektonik birimi olan Honaz ofiyoliti egemen olarak koyu yeşil renkli, kısmen serpantinleşmiş harzburjitlerle temsil edilir (Okay 1989) ve Kretase yaşlıdır (Gündoğan vd. 2008). Menderes Masifi kayaçlarının veya Honaz şeylinin altında tektonik dokanakla yer alan Üst Triyas-Eosen yaşlı Göbecik Tepe birimi ise mikritik kireçtaşı, mikrit, kireçtaşı, şeyl, çakıltası, kumtaşı ve siltaşından oluşur (Okay 1989). Temel kayaçları üzerine uyumsuz olarak Eosen-Pliyosen yaşlı birimler gelir. Eosen birimleri başlıca türbidit istiften oluşur. İstifte, tabanda biyoklastik kireçtaşları ve çakıltası, üste doğru ise siltaşı-kiltaşı-kumtaşı ardalanması izlenir (Poisson 1977, Göktaş 1990, Sun 1990). Oligosen birimleri alüvyon yelpazesi çökellerinden oluşan çamurtaşı, kumtaşı, çakıltası ardalanması sunar (Hakyemez 1989, Göktaş 1990). Miyosen-Pliyosen istif yersel olarak linyit ve jips düzeyleri içeren çamurtaşı-kumtaşı-çakıltası ardalanması ile gösel kireçtaşı, killi kireçtaşı, kiltası ve siltaşı çökellerinden meydana gelir (Şimşek 1984, Taner 2001). Traverten, yamaç molozu, alüvyon yelpazesi ve alüvyon ile temsil edilen Kuvaterner yaşlı çökeller altlayan birimleri uyumsuzlukla örter (Şekil 1a).

4. Hidrojeoloji

4.1 Jeolojik Birimlerin Hidrojeolojik Özellikleri

Çalışma alanında çatlaklı karbonat akiferi ve gözenekli akifer olmak üzere iki tür akifer bulunur. Menderes Masifi'nin Yılanlı formasyonu ve ayrıca Sandak ve Göbecik Tepe birimleri ile traverten birimi çatlaklı karbonat akiferleri oluşturur (Şekil 1b). Maruz kaldıkları yoğun tektonik aktivite nedeniyle bu birimlere ait Mesozoyik-Eosen yaşlı rekristalize kireçtaşı, kireçtaşı, dolomitik kireçtaşı ve dolomitler çok kırıklı ve çatlaklıdır. Buna ilaveten süreksizlik yüzeyleri boyunca gelişmiş ve ilerlemiş karstik boşluklara sahiptirler. Bu nedenle ikincil gözeneklilik ve geçirgenlikleri yüksektir. Aynı zamanda bu birimlerin kalınlıklarının fazla ve yayılımlarının geniş olması yağmur ve eriyen kar sularının süzülmesiyle önemli miktarda beslenmelerine ve yüksek hacimde yeraltısu depolamalarına olanak sağlar. Bu akiferlerden gelen yeraltısu yüksek debili karstik kaynakları



Şekil 1. a) İnceleme alanının jeoloji haritası ve örneklenen kaynak ve sondajların lokasyonu (jeoloji haritası Okay 1989, Bozkuş vd. 2001, Konak ve Şenel 2002, Emre vd. 2011, Gökgöz et al. 2022'den modifiye edilmiştir), b) kavramsal hidrojeolojik kesit (MM: Menderes Masifi, GTB: Göbecik Tepe Birimi).

oluşturur ve ayrıca yanal akımla diğer akiferleri (Neojen'in geçirimli birimleri, traverten, alüvyon, alüvyon yelpazesi) besler. Yılanlı formasyonunu kesen sondajlar genellikle pozitif artezyen özellikte olup verimleri yüksektir. Bol kırıklı, çatlaklı ve faylı olan travertenlerde süreksizlik düzlemleri boyunca çözünme boşlukları gelişmiştir. Alüvyonun altındaki toplam traverten kalınlığı 90 metreyi bulmakta olup (Önhon vd. 1988) ve bu birimde açılan sondajlar yüksek verime sahiptir.

Alüvyal çökeller inceleme alanındaki en önemli gözenekli akiferleri oluştururlar. Alüvyal çökeller doğrudan yağış suları ve dolaylı olarak da Mesozoyik karbonatlı kayalardan gelen yeraltı suları ile beslenir. Alüvyonda ve alüvyon yelpazelerinin memba tarafında açılan ve bu birimlerin çakıllı-kumlu düzeylerini kesen sondajlardan yüksek debilerde yeraltı suyu alınmaktadır (Önhon vd. 1988).

Menderes Masifi'ne ait Zeybekölen Tepe formasyonunun çok çatlaklı karbonatlı şeyl ve şeyl birimleri akitard özelliğindedir. Bu birimler bünyesindeki suları alttaki Yılanlı formasyonuna iletir. Eosen yaşlı çökellerden çakıltaşları ve az karstik kireçtaşları geçirimli, kumtaşı, çakıltası ve marn aralanması ise yarı geçirimli özelliktedir (Özler 1996). Honaz şeyli, Honaz ofiyoliti ve Neojen birimlerinin kil ve silttaşlarının egemen olduğu kesimleri pratik olarak geçirimsiz ya da az geçirimlidir.

4.2. Kaynaklar

İnceleme alanı ve yakın çevresindeki karstik akiferler genellikle Çürüksu Ovası'nın doğu kesiminde Honaz Fayı ve ovadaki olası gömülü faylar boyunca karstik kireçtaşlarından boşalan çok sayıda yüksek debili kaynağı sonuçlamıştır. Bu havzada debileri 157 l/s ile >1000 l/s arasında değişen en önemli karstik kaynaklar Pınarbaşı, Böceli, Kazanpınar, Kaynarca, Halkabaşı ve Kokarsu'dur.

Bu çalışma kapsamında örneklenen Pınarbaşı, Kayapınar, Kızılıpınar, Kozaklı ve Erikli kaynakları Yılanlı formasyonundaki yeraltı sularını

boşaltmaktadır. Yeraltına süzülen yağış sularının bir kısmı sığ dolaşım yapar ve genellikle mevsimsel kaynakları oluşturur. Yüksek kesimlerde bulunan düşük debili Erikli, Kozaklı, Kızılıpınar ve Kayapınar kaynakları yıl boyu akışıdır. Bu kaynaklardan kaptaja alınan Kayapınar (Q=3 l/s) ve Kızılıpınar (Q=0,5 l/s) kaynakları Honaz ilçe merkezine içme suyu olarak verilmektedir. Kozaklı (Q=0,15 l/s) ve Erikli (Q=0,04 l/s) kaynakları ise düşük debileri nedeniyle içme suyu şebekesine dahil edilmemiştir. Daha derine süzülen sular su tablasına erişir. Honaz Fayı önündeki kil boyutlu malzeme ağırlıklı yamaç molozu yeraltı suları için geçirimsiz zon oluşturarak fay boyunca birçok kaynak çıkışına olanak sağlar. Pınarbaşı Karst Kaynağı bu kaynaklar içinde debisi en yüksek olan (genellikle >1000 l/s) kaynaklardan biridir (Şekil 2).

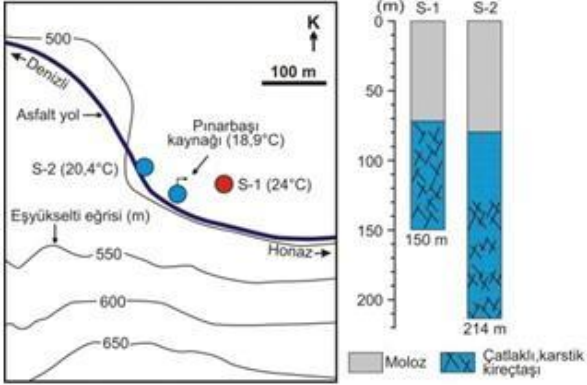
4.3 Sondajlar

Çalışma alanı ve civarında Denizli Büyükşehir Belediyesi, DSİ Genel Müdürlüğü, İller Bankası, Köy Hizmetleri gibi kurumlar ve şahıslar tarafından açılan ve derinlikleri 60–246 m arasında değişen çok sayıda sondaj mevcuttur. Traverten, alüvyal çökeller ve karstik kireçtaşlarında açılan sondajların verimi yüksektir.

Pınarbaşı Kaynağı'nın oldukça yakınındaki iki lokasyonda 490–491 m zemin kotunda açılmış 2 DSİ kuyusu da (S–1: 44153 ve S–2: 20019 nolu kuyular) artezyen kuyulardır (Şekil 2). Bu kuyularda yaklaşık 70–80 m kalınlıkta yamaç molozu kesilmiş, daha sonra bol kırık ve çatlaklı ve karstik seviyeler içeren kireçtaşlarına (Yılanlı formasyonu) girilmiştir (Şekil 3). Kuyu loglarındaki açıklamalara göre yamaç molozu egemen olarak kil boyutlu malzemedir oluşmaktadır. Bu durumda yamaç molozu Honaz Fayı önünde, güneyden kuzeye akan yeraltı suları için geçirimsiz bir bariyer oluşturmaktadır. Açıldıkları tarih itibarıyla S–1 kuyusunda (1993 yılı) basınç yüzeyi +0,5 m ve artezyen debisi 60 l/s, S–2 kuyusunda (1975 yılı) bu değerler sırasıyla +6,4 m ve 50 l/s'dir. Pompa testleri sonundaki düşüm miktarları 20 m civarındadır.



Şekil 2. Bazı örneklem noktalarından görünüşler. a) Pınarbaşı Kaynağı, b) S-1 ve c) S-2 sondaj kuyuları.



Şekil 3. Pınarbaşı Kaynağı ve sondajların lokasyonu ve kuyuların jeoloji logları. (mavi ve kırmızı daireler sırasıyla soğuk ve sıcak su sondajlarını göstermektedir).

5. Bulgular ve Tartışma

5.1 Pınarbaşı Kaynağı'nın boşalım rejimi

Sürekli akışlı karstik kaynaklar sulama, içme ve kullanma suyu temini planlamalarında önemli bir yer tutarlar. Bunun başlıca nedeni bu kaynakların genellikle yüksek debili olmalarıdır. Ancak karst akiferlerinin olumsuz tarafı kirlenmeye gözenekli akiferlerden daha açık olmalarıdır. Bu da genellikle hızlı bir kirlilik taşınımını sonuçlar. Bundan dolayı bu tür kaynaklardan su temininde yararlanılması planlandığında kullanım amacı ile de ilişkili olarak uzun dönem periyodik su kimyası ve debi verisine ihtiyaç duyulur. Pınarbaşı kaynağının debisi D.S.İ. tarafından bazı yıllar ve aylar kesintiye uğrasa da 1973 yılından itibaren aylık dönemlerle düzenli olarak ölçülmektedir. Kaynağın 1973–2010 yılları arasındaki debi değerleri 1140 l/s ortalama ile 880 ile 1440 l/s arasında değişmiştir. Bu çalışmada Eylül–2017 ile Eylül–2018 arasındaki debi değerleri 998–1385 l/s aralığında olup Meinzer (1923) sınıflamasına göre Pınarbaşı Kaynağı “fazla yüksek debili kaynaklar” sınıfında yer alır.

Pınarbaşı Kaynağı'nın Eylül–2017 ile Eylül–2018 arasındaki debi değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Kurak dönem başlangıç debisi (Q_0) ile kurak dönem sonu debisi (Q_t) farkının Q_0 'a oranı debi değişim yüzdesini (Q_d) tanımlar. Uzun dönem ölçüm sonuçlarına göre debi değişim yüzdesi 13,5–22,3 arasında olan Pınarbaşı Kaynağı “debi değişimi orta kaynaklar” sınıfında yer alır (Gökğöz vd. 2015). Çalışma dönemindeki debi değişim yüzdesi 20,6 olup bu değer uzun dönem verilerden hesaplanan değerlerle benzerdir. Debi maksimum değerine 2018–Nisan ayında ulaşmış (kurak dönem başlangıcı) ve daha sonra Ağustos ayına kadar azalmıştır (Şekil 4a). Denizli il merkezi için Haziran ayı toplam yağış ortalaması 26,9 mm iken 2018 yılı Haziran ayı için aylık toplam yağış miktarı 154,2 mm olmuştur. Kaynak debileri ile aylık toplam yağış değerleri dikkate alındığında Pınarbaşı Kaynağı debisinin aylık yağışların etkisinde olmadığı söylenebilir (Şekil 4a).

Pınarbaşı Kaynağı'nın gerçek rejimdeki boşalım rejimini ve karst akiferin depolama kapasitesini belirlemek için çekilme eğrisi analizi yapılmıştır. Gerçek rejimde, bir karstik kaynağın debisi akiferde depolanan yeraltısuyunun fonksiyonudur ve Eşitlik (1) ile ifade edilir (Maillet 1905):

$$Q_t = Q_0 \cdot e^{-\alpha(t-t_0)} \quad (1)$$

Eşitlikte Q_0 ve Q_t sırasıyla gerçek rejimin başlangıcındaki (t_0 anındaki) ve t zamanına karşılık gelen debi (m^3/s), α boşalım katsayısı ($gün^{-1}$), e doğal logaritma tabanı (2,718) ve $t-t_0$ boşalımın başlangıcından itibaren geçen zamandır (gün). Eşitlik (1)'den boşalım katsayısı çekilerek Eşitlik (2) elde edilir.

$$\alpha = \frac{\log Q_0 - \log Q_t}{t \cdot \log e} \quad (2)$$

Akiferin depolama kapasitesi (V_s) ile t zamanda hazneden boşalan su miktarı (V_d) sırasıyla Eşitlik (3) ve (4)'den hesaplanabilir.

$$V_s = \frac{Q_0}{\alpha} \quad (3)$$

$$V_d = \frac{Q_0}{-\alpha} [e^{-\alpha \cdot t}]_0^t \quad (4)$$

Pınarbaşı Kaynağı'nın gerçek rejimdeki boşalım grafiğinde çekilme tek bir doğruyla temsil edilmektedir (Şekil 4b) ve Eşitlik (2)'den α değeri $0,0020 \text{ gün}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Kaynağın geçmiş yıllar için belirlenen α değerleri $8,4 \times 10^{-4}$ ile $2,81 \times 10^{-3} \text{ gün}^{-1}$ aralığında değişmektedir (Gökğöz vd. 2015). Bu durum olasılıkla akiferin beslenme rejiminin, yeraltı su seviyesinin, akım yollarının ve depolanma zonlarının yıllara göre farklılık göstermesi nedeniyledir. Boşalım katsayısı değerinden akiferin depolama kapasitesinin büyük, su hacminin fazla, hidrolik iletkenlik katsayısının düşük-orta, etkin porozitesinin yüksek ve kaynaktaki boşalımın egemen olarak kireçtaşının tabaka, kırık ve çatlakları yoluyla olduğu söylenebilir.

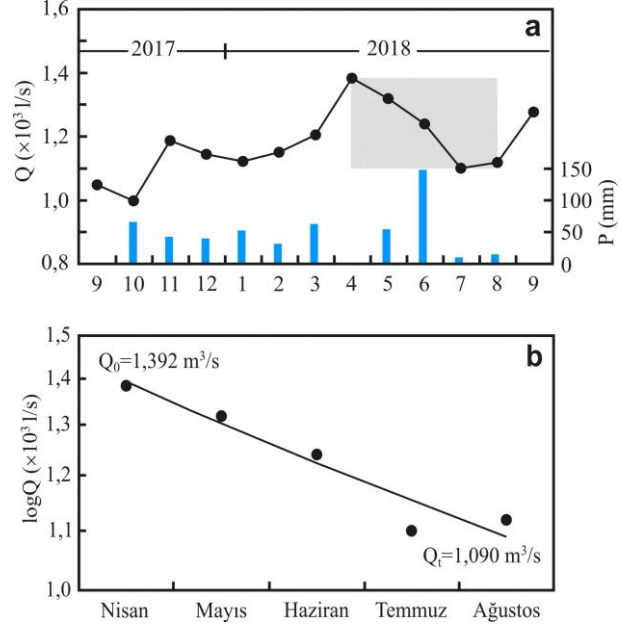
Çizelge 1. Pınarbaşı Kaynağı'nın debi değerleri (DSİ'den alınmıştır).

Tarih	Q (l/s)	Tarih	Q (l/s)
12.09.2017	1049	12.03.2018	1205
19.10.2017	998	16.04.2018	1385
10.11.2017	1188	02.05.2018	1319
25.12.2017	1146	08.06.2018	1242
15.01.2018	1123	12.07.2018	1100
05.02.2018	1151	10.08.2018	1119
		12.09.2018	1279

Eşitlik (3) ve (4)'den akiferin depolama kapasitesi $60,13 \times 10^6 \text{ m}^3$ ve 120 günde hazneden boşalan su miktarı $16,31 \times 10^6 \text{ m}^3$ ve haznede kalan su hacmi miktarı $43,82 \times 10^6 \text{ m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Başka bir deyişle kurak dönemde Pınarbaşı Kaynağı'ndan boşalan su hacmi akiferdeki su hacminin %27'sidir.

Pınarbaşı Kaynağı α ve debi değerleri dikkate alındığında boşalım katsayısı orta değişken bir kaynaktır. Bu tür kaynakların debileri ve boşalttıkları yıllık su miktarları, uzun yıllar yağış ortalamasından yıllık eklenik sapmaların kurak ve yağışlı dönemlerdeki değerleri ile paralellik gösterir

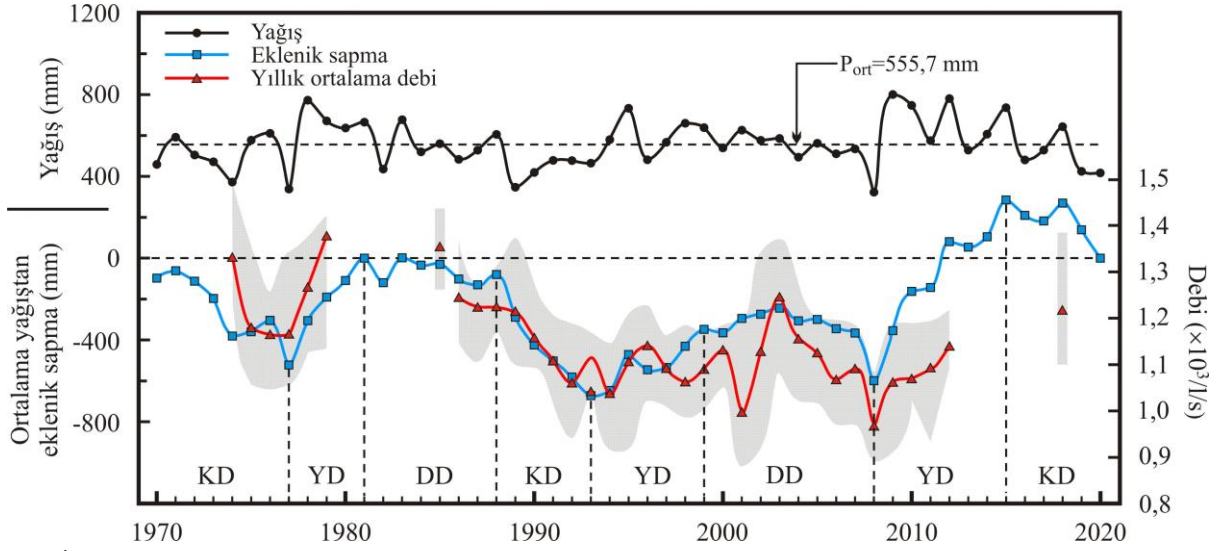
(Korkmaz 1989). Şekil 5'de ortalama yağıştan eklenik sapma grafiği ile Pınarbaşı Kaynağı'nın debi-zaman grafiğinin uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durumda, kaynağın debisinin anlık, mevsimsel veya yıllık yağışların etkisinde olmadığı ve debinin yıllık ortalama yağıştan eklenik sapma değerleri ile kontrol edildiği söylenebilir.



Şekil 4. Pınarbaşı Kaynağı'nın (a) debi-zaman (mavi çizgiler aylık toplam yağış miktarını göstermektedir) ve (b) gerçek rejimdeki boşalım grafikleri.

5.2 Suların fizikokimyasal özellikleri

Örneklenen suların sıcaklık, E_i ve pH değerleri ile kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Çalışma alanında, hidrojeolojik sistemin beslenme alanını temsil eden yüksek kesimlerdeki kaynakların (Erikli, Kozaklı, Kızılpınar ve Kayapınar) sıcaklıkları $9,3$ ile $11,2^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Pınarbaşı Kaynağı'nın sıcaklığı izleme döneminde hemen hemen sabit olup $18,6$ – $18,9^\circ\text{C}$ aralığında ölçülmüştür. S-1 ve S-2 sondaj suları ise daha sıcaktır ve iki örnekleme döneminde sıcaklıkları sırasıyla $19,8^\circ\text{C}$ ile $20,4^\circ\text{C}$ ve $23,7^\circ\text{C}$ ile 24°C olarak ölçülmüştür (Çizelge 2). Çürüksu Grabeni'nin doğu kısmında ılık suların varlığı (Kaklık Mağarası kaynakları ve sondajları gibi) bilinmektedir. Kaklık-Honaz bölgelerindeki travertenleri oluşturan sularda jeotermal su katkısının olduğu ortaya



Şekil 5. İnceleme alanının 1970-2020 dönemindeki yağış, ortalama yağıştan eklenik sapma ve Pınarbaşı Kaynağı'nın 1973-2012 aralığındaki debi-zaman grafikleri. Gri ton minimum ve maksimum debi aralığını göstermektedir (1974-1979 yılları arası ve 1985 yılı debi değerleri Öhnon vd. (1988), diğerleri DSİ'den alınmıştır).

Çizelge 2. Su örneklerinin fizikokimyasal analiz sonuçları (iyonlar mg/l).

Adı	Örnekleme tarihi	T (°C)	Eİ (µS/cm)	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Su tipi
Pınarbaşı	10/2017	18,6	657	7,31	102,0	31,4	5,90	0,95	2,70	111,6	293,5	0,30	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	11/2017	18,7	645	7,28	101,6	30,6	6,12	1,14	2,56	111,3	291,8	0,30	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	12/2017	18,7	636	7,22	103,9	33,2	6,35	1,01	2,91	113,8	308,8	0,36	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	02/2018	18,7	620	7,15	104,7	31,9	6,38	0,97	2,96	122,6	295,3	0,29	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	03/2018	18,6	625	7,42	103,6	31,0	6,46	1,02	3,29	119,9	311,2	0,29	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	04/2018	18,7	623	7,15	96,7	31,7	6,55	1,01	3,15	124,6	276,2	0,39	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	05/2018	18,9	625	7,30	105,2	31,1	6,32	0,99	2,88	118,5	299,1	0,28	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	07/2018	18,7	617	7,09	81,1	29,8	5,94	0,96	3,71	119,8	239,7	0,37	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	08/2018	18,7	618	7,13	100,5	31,0	6,06	0,92	3,61	120,5	312,5	0,44	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	08/2018	18,8	611	7,09	103,6	31,3	6,21	0,99	2,85	121,7	300,8	0,28	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
Kayapınar	10/2017	9,3	259	8,28	50,0	4,1	3,00	0,51	1,89	4,4	161,5	0,04	Ca-HCO ₃
	05/2018	7,8	188	7,80	34,1	5,4	1,57	0,48	1,98	6,5	126,1	0,02	Ca-HCO ₃
Kızılınar	10/2017	10,7	258	7,59	47,8	4,4	3,24	0,51	1,76	4,5	176,9	0,02	Ca-HCO ₃
	05/2018	14,9	288	7,40	56,7	5,4	4,69	0,61	2,02	5,4	192,1	0,04	Ca-HCO ₃
Erikli	10/2017	11,2	397	8,26	59,4	19,3	3,02	1,33	2,95	8,3	256,2	0,07	Ca-Mg-HCO ₃
	05/2018	13,0	361	7,73	56,4	17,7	2,61	1,12	2,59	8,2	246,8	0,06	Ca-Mg-HCO ₃
Kozaklı	10/2017	9,8	316	8,50	56,5	4,9	2,44	0,36	2,29	6,6	176,9	0,05	Ca-HCO ₃
	05/2018	11,3	303	7,75	52,4	5,1	2,21	0,35	2,42	6,6	170,8	0,03	Ca-HCO ₃
Sondaj-1	10/2017	23,7	1065	6,79	184,1	43,7	15,98	2,37	4,61	200,6	516,6	0,56	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	05/2018	24,0	1009	6,81	179,8	44,5	16,61	2,43	5,05	220,2	500,4	0,47	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
Sondaj-2	10/2017	19,8	795	7,11	133,0	36,2	8,60	1,36	3,78	134,0	384,8	0,43	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
	05/2018	20,4	766	7,09	136,0	36,0	9,09	1,39	3,37	140,9	402,7	0,40	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄

konmuştur (Özkul vd. 2013). Aktif Honaz Fayı üzerinde açılan S-1 nolu sondaj suyu sıcak su sınıfına girer (24°C; Denizli il merkezindeki hava sıcaklığı ortalamasının 8°C üzerinde). Suların elektriksel iletkenliği 188–1065 µS/cm, pH değerleri de 6,79–8,50 arasında değişmektedir. Beslenme alanı soğuk suları daha düşük Eİ değerlerine sahip ve daha bazik,

sondaj suları ise daha yüksek Eİ ve nötre yakın pH değerlerine sahiptirler (Çizelge 2). Suların sıcaklık ve Eİ değerleri arasında pozitif ($R^2=0,91$), sıcaklık-pH ($R^2=0,93$) ve Eİ-pH ($R^2=0,88$) değerleri arasında ise negatif korelasyon vardır.

Pınarbaşı Kaynağı'nda majör iyonlar için ortalama değerler Ca^{+2} : 100,3 mg/l, Mg^{+2} : 31,3 mg/l, Na^{+} : 6,2 mg/l, K^{+} : 1 mg/l, HCO_3^{-} : 292,9 mg/l, SO_4^{-2} : 118,4 mg/l ve Cl^{-} : 3,1 mg/l'dir. Bu değerler S-2 sondaj suyunda bir miktar daha yüksektir. En yüksek iyon derişimleri S-1 sondaj suyunda görülür. Diğer kaynak sularının iyon miktarları düşük olup Ca^{+2} : 34,1–59,4 mg/l, Mg^{+2} : 4,1–19,3 mg/l, Na^{+} : 1,57–4,69 mg/l, K^{+} : 0,35–1,33 mg/l, HCO_3^{-} : 126,1–256,2 mg/l, SO_4^{-2} : 4,4–8,2 mg/l ve Cl^{-} : 1,76–2,95 mg/l aralığındadır (Çizelge 2). Tüm sularda ana katyon Ca^{+2} , ana anyon HCO_3^{-} 'dir. Pınarbaşı ve Erikli kaynakları ile sondaj sularında Ca^{+2} iyonunun derişimi %65 (mek/l) ve HCO_3^{-} derişimi Erikli kaynağı (%94) hariç olmak üzere %66 civarındadır. Diğer kaynaklarda bu iyonlar için ortalama değerler sırasıyla %82 ve %94'dür. Tüm sularda katyon ve anyon dizilimi $Ca^{+2}>Mg^{+2}>Na^{+}>K^{+}$ ve $HCO_3^{-}>SO_4^{-2}>Cl^{-}$ şeklindedir. Uluslararası Hidrojeologlar Birliği sınıflamasına göre Pınarbaşı Kaynağı ve sondaj suları $Ca-Mg-HCO_3-SO_4$, Erikli Kaynağı $Ca-Mg-HCO_3$ ve diğer sular $Ca-HCO_3$ tipindedir (Çizelge 2).

Suların yarı logaritmik diyagramından Pınarbaşı Kaynağı ve sondaj sularının aynı akiferden gelip benzer jeokimyasal süreçlerden geçtiği anlaşılmaktadır (Şekil 6a ve 6b). Bu sularda Pınarbaşı Kaynağı, S-2 ve S-1 sondaj suyu sırasıyla su sıcaklıkları, Eİ değerleri, iyon derişimleri ve özellikle As (20, 26 ve 98 $\mu g/l$), B (30, 65 ve 160 $\mu g/l$), Li (7, 12 ve 30 $\mu g/l$), SiO_2 (12, 13 ve 15 mg/l) ve Sr (1150, 1400 ve 1750 $\mu g/l$) miktarları artmıştır. Çürüksu Grabeni'nin doğusundaki yeraltısularının sıcaklıkları graben kenar faylarından, grabenin orta kesimine doğru azalmaktadır (Gökğöz et al. 2022). Pınarbaşı Kaynağı'nın sıcaklığı da (ortalama 18,7°C) graben orta kesimindeki kaynak ve sondaj sularından yaklaşık 2°C daha fazladır. S-1 ve S-2 sondaj sularının sıcaklıkları da dikkate alındığında (sırasıyla 20,4°C ve 24°C) bu sulara derindeki düşük sıcaklıklı bir jeotermal sistemden (Özler 2000) değişik oranlarda jeotermal su katkısı olduğu (Gökğöz et al. 2022) söylenebilir. Beslenme alanındaki kaynak suları daha düşük iyon ve element derişimlerine sahiptirler ve kimyasal kompozisyonları benzerdir. Sadece Erikli Kaynağı'nda Mg^{+2} miktarı daha

yüksektir. Tüm suların kurak ve yağışlı dönemdeki iyon derişimleri arasında önemli bir farklılık yoktur.

Sondaj suları ve Pınarbaşı Kaynağı'ndaki florür miktarı diğer kaynak sularından 10-20 kat daha yüksektir. Flor karbonatlı tortul kayaçlarda florit olarak bulunur, kireçtaşları 200 ppm, şeyller 1000 ppm'e kadar flor içerir (Frencken et al. 1992). Örneklenen sulardaki florürün kaynağı inceleme alanı akifer kayaçlarında (Yılanlı formasyonu) olasılı olarak bulunan floritin çözünmesidir. Honaz şeylinden de bir miktar katkı olasıdır. Sondaj suları ve Pınarbaşı Kaynağı su-kaya etkileşimi sürelerinin diğer sulara göre göreceli olarak uzun olması ve termal su katkısı nedeniyle daha fazla F^{-} içerirler. Sulardaki diğer iyonların derişimleri oldukça düşüktür ve maksimum değerler NO_3^{-} : 3,35 mg/l, Br^{-} : 0,023 mg/l ve Li^{+} : 0,30 mg/l'dir (Semerci Aygün 2019).

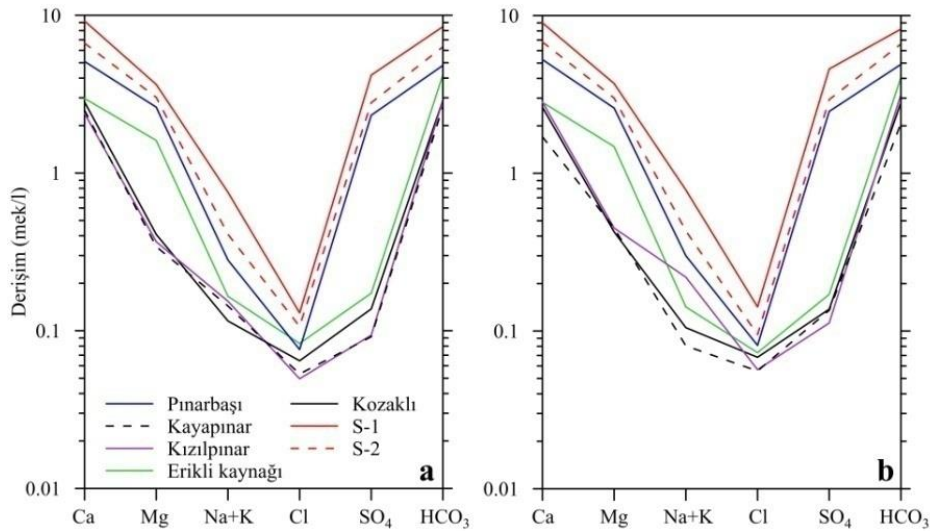
Sulardaki molar Na^{+}/Cl^{-} oranı 1 civarında ise sudaki sodyumun kaynağı halit çözünmesidir, bu oran 1'den büyükse sodyumun kökeni tipik olarak silikat ayrışma reaksiyonlarıdır (Meybeck 1987). İnceleme alanı sularında bu oran 1,22 ile 5,35 ve baz değişim indeksi de $(bei=(Cl-(Na+K))/Cl)$, Schoeller 1934) – 0,44 ile –4,81 arasında değişmektedir. Metamorfik ve tortul kayaçlardan gelen suların bei değerleri silikatların bozunumundan ortaya çıkan Cl^{-} iyonlarından daha fazla alkali iyonlarının suya karışması nedeniyle genellikle negatiftir (Şahinci 1991). Ayrıca negatif bei değeri sudaki Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının akifer kayaçlarda bulunan kil minerallerindeki Na^{+} ve K^{+} iyonları ile değişiminden kaynaklanır. $Na^{+}/(Na^{+}+Cl^{-})$ oranı 0,6'dan büyük olduğunda yeraltısuyundaki sodyumun kaynağı silikat ayrışması yanı sıra katyon değişimidir (Adomako et al. 2011). Buradan hareketle sulardaki Na^{+} fazlalığının Yılanlı ve Zeybekölen formasyonlarındaki kil ve şeylerin ayrışması ve katyon değişiminden kaynaklandığı söylenebilir. İnceleme alanında örneklenen sulardaki Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının başlıca kaynağı karbonatlı kayaçların çözünmesidir. Sulardaki molar Ca^{+2}/Mg^{+2} oranı 1 ise dolomit çözünmesinin egemen olduğunu, daha yüksek oranlar ise kalsit mineralinin çözünmesinin daha fazla katkı sağladığını gösterir

(Mayo and Loucks 1995). Pınarbaşı ve Erikli kaynakları ile S-1 ve S-2 sondaj sularında bu oran 1,63 ile 2,53 arasında olup diğer kaynak sularında daha yüksektir (3,79–7,32). Sular Ca^{+2} – Mg^{+2} diyagramında 1:1 çizgisinin sağında yer alırlar ve kalsitçe zengin bir karbonat kaynak kayayı işaret ederler (Şekil 7a). Benzer şekilde suların Pınarbaşı ve Kozaklı kaynakları ile sondaj sularının Ca^{+2}/HCO_3^- oranları 0,47 ile 0,55 arasındadır. Kayapınar, Kızılpınar ve Erikli kaynak sularının Ca^{+2}/HCO_3^- oranları daha düşüktür (0,35–0,47). Suların Ca^{+2} – HCO_3^- diyagramındaki konumlarının 0,5:1 çizgisi üzerinde ve civarında olması Ca^{+2} ve HCO_3^- kaynağı için egemen reaksiyonun kireçtaşı (kalsit) ayrışması olduğunu gösterir (Şekil 7b).

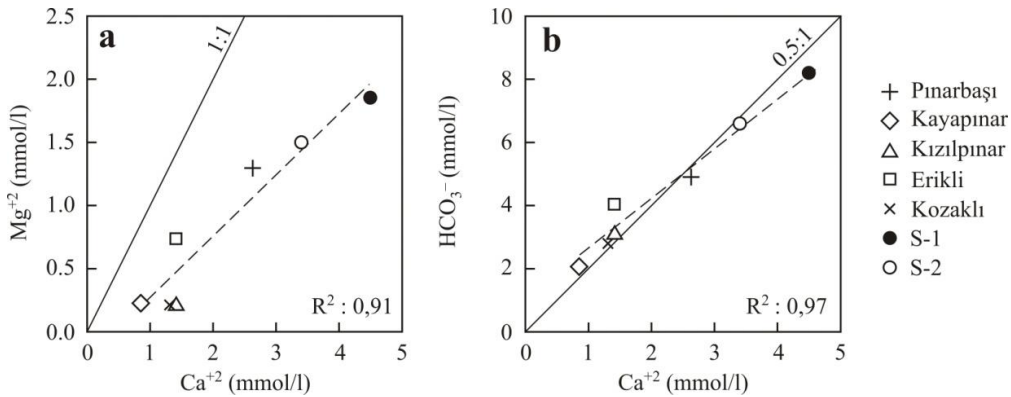
Beslenme alanı sularının Ca^{+2}/SO_4^{-2} oranları 12,6 ile 27,3 arasında olup bu suların kimyasal kompozisyonunda jips çözünmesinin etkin olmadığına işaret eder. Pınarbaşı Kaynağı ve sondaj

suları için daha düşük olan oranlar (1,62–2,38) sularındaki Ca^{+2} ve SO_4^{-2} iyon derişimlerinin jips çözünmesiyle bir miktar arttığını göstermektedir. İnceleme alanındaki karst akiferi oluşturan denizel kökenli karbonatlı kayaların içerisindeki jips çökelleri sularındaki sülfat iyonunun başlıca kaynağıdır.

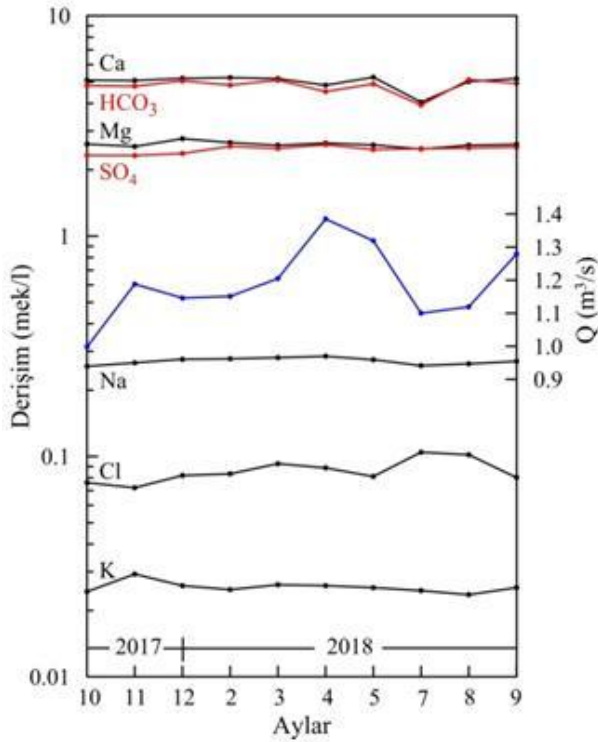
Pınarbaşı Kaynağı'nın iyon miktarlarının aylara göre değişimi ve bu değişimin kaynak debisi ile ilişkisi Şekil 8'de verilmiştir. Ca^{+2} ve HCO_3^- iyon derişimleri hemen hemen aynı olup izleme periyodu boyunca birbirleriyle çakışmışlardır. En düşük miktarlar kurak dönem sonundadır (Temmuz-Ağustos 2017). Mg^{+2} ve SO_4^{-2} iyonları da birbirine benzer miktarlarda olup zaman içinde ve debiye bağlı bir değişim göstermemişlerdir. Diğer iyonların sudaki miktarları çok düşük olduğundan derişim-debi ilişkisi kurmak gerçekçi olmayacaktır.



Şekil 6. Suların yarı logaritmik diyagramı. (a) Ekim-2017, (b) Mayıs-2018.



Şekil 7. Örneklenen suların (a) Ca^{+2} – Mg^{+2} ve (b) Ca^{+2} – HCO_3^- diyagramı.



Şekil 8. Pınarbaşı kaynağı iyon derişiminin mevsimsel değişimi.

Schuster and White (1971) karst kaynaklarındaki en önemli kimyasal değişkenin toplam sertlik olduğu varsayımı ile kaynak kimyasındaki mevsimsel değişimlerin toplam sertlik için değişim katsayısının (CV) hesaplanarak sayısal olarak ifade edilebileceğini ve CV değerine göre (CV=standart sapma×100/aritmetik ortalama) kaynakların yaygın akımlı (diffuse flow) ve kanal akımlı (conduit flow) olarak sınıflanabileceğini belirtmişlerdir. Schuster and White (1971)'a göre çok düşük CV değerleri (<5) yaygın akım tipini gösterirken White (1999) %3'den küçük CV değerlerinin kırıklı bir akiferden boşalan kaynağı, %20'den büyük değerlerin ise açık kanallar içeren bir akiferden boşalan kaynağı işaret ettiğini belirtmiştir. Pınarbaşı Kaynağı'nın toplam sertliği 381 mg/l CaCO₃ aritmetik ortalama ve 20,4 mg/l CaCO₃ standart sapmayla, 327 (Temmuz 2018) ile 398 (Aralık 2017) mg/l CaCO₃ arasında değişmektedir. Buradan hesaplanan CV değeri %5,34'dür. Bu değer Schuster and White (1971) tarafından yaygın akım için verilen değere oldukça yakındır. Buna göre Pınarbaşı Kaynağı boşalım katsayısı ile de uyumlu şekilde egemen olarak kırıklı, çatlaklı ve dar çözünme boşluklu bir akiferden (Yılanlı formasyonu) boşalmaktadır. Kaynağın iyon derişiminde önemli bir mevsimsel değişimin

olmayışı akiferin depolama kapasitesinin büyük olduğunu göstermektedir.

Örneklenen suların örnekleme sıcaklığı ve pH'ındaki kalsit doygunlukları (Sc) PhreeQC programı (Parkhurst and Appelo 1999) ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir. Çizelgedeki negatif değerler (doygunluk altı) suyun kalsit mineralini çözüdürmeye, pozitif değerler (doygunluk üstü) ise çöktürmeye eğilimli olduğunu göstermektedir. Pınarbaşı Kaynağı genellikle kalsitçe doğun veya dengededir. Sadece debisinin en düşük Ca²⁺ ve HCO₃⁻ miktarının en az olduğu dönemde doğun değildir. Kızılpınar ve Kayapınar (Mayıs–2018 örneği) dışındaki kaynak ve sondaj suları kalsitçe doğundur. İnceleme alanı ve yakın çevresindeki yaygın ve kalın travertenler geçmişte kalsitçe doğun yüksek debili kaynakların varlığını göstermektedir. Pınarbaşı Kaynağı ve S–1 sondaj suyu karışarak 1595 m uzunluğundaki bir açık kanalla sulamaya verilmektedir. Kanal başı ve kanal sonunda pH değeri 7,16'dan 7,98'e yükselmekte, Ca²⁺ ve serbest CO₂ değerleri sırasıyla 106 mg/l'den 84 mg/l'ye ve 69 mg/l'den 38 mg/l'ye düşmekte (Horvatinčić et al. 2005) ve kanal sonundaki yapay şelalede su tufa çöktürmektedir.

Çizelge 3. İnceleme alanı sularının kalsit doygunluğu.

Adı	Tarih	Sc	Adı	Tarih	Sc
Pınarbaşı	10/2017	0,17	Kayapınar	10/2017	0,51
	11/2017	0,14		05/2018	-0,22
	12/2017	0,11	Kızılpınar	10/2017	-0,10
02/2018	0,02	05/2018		-0,13	
	03/2018	0,31	Erikli	10/2017	0,77
	04/2018	-0,04		05/2018	0,25
	05/2018	0,18	Kozaklı	10/2017	0,83
	07/2018	-0,22		05/2018	0,08
	08/2018	0,19	S–1	10/2017	0,15
	08/2018	-0,03		05/2018	0,15
			S–2	10/2017	0,19
				05/2018	0,21

5.3 Suların izotop kompozisyonları

5.3.1 δ¹⁸O ve δD (δ²H)

Çalışma kapsamında suların kökeni ve nitel olarak beslenme alanı yüksekliklerine yaklaşım sağlamak için su örneklerinden δ¹⁸O ve δD analizi yapılmış ve sonuçları Çizelge 4'de sunulmuştur. Örneklenen

suların $\delta^{18}\text{O}$ değerleri ‰-8,43 ile ‰-9,66 ve δD değerleri ‰-54,37 ile ‰-60,28 arasındadır. Su örneklerinin $\delta^{18}\text{O}$ - δD diyagramında köken değerlendirmesi için Küresel Meteorik Su Doğrusu (KMSD) ve Akdeniz Meteorik Su Doğrusu (AMSD) kullanılmıştır. AMSD'nin denklemi Eşitlik (5)'de (Gat and Carmi 1970) ve buharlaşma etkisinde olmayan atmosferik sular için geçerli olan KMSD'nin denklemi Eşitlik (6)'da (Craig 1961) verilmiştir.

$$\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 22 (\text{‰SMOW}) \quad (5)$$

$$\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10 (\text{‰SMOW}) \quad (6)$$

$\delta^{18}\text{O}$ - δD diyagramında (Şekil 9) su örneklerinin tümünün KMSD ile AMSD arasında kalması meteorik kökene işaret etmekte ve suların Akdeniz kökenli nemin oluşturduğu yağışlardan beslendiğini göstermektedir. Pınarbaşı Kaynağı'nın Ekim-2017 ile Eylül-2018 aralığındaki δD ve $\delta^{18}\text{O}$ değerleri sırasıyla ‰-55,30 ile ‰-57,28 ve ‰-8,86 ile ‰-9,15 arasında olup önemli bir mevsimsel farklılık yoktur. Erikli, Kozlupınar, Kızılpınar ve Kayapınar kaynaklarının $\delta^{18}\text{O}$ ve δD değerlerinin daha negatif olması bu kaynakların Pınarbaşı Kaynağı'na göre daha yüksek kesimlerden beslendiğine işaret etmektedir. Bu kaynak sularında Mayıs ayı örneklerinin Ekim ayı örneklerine göre daha pozitif olması olasılıkla kar örtüsünden erime öncesi süblimasyon ve süzülme öncesi buharlaşma nedeniyle.

Döteryum fazlası değerleri ($d=\delta\text{D}-8\times\delta^{18}\text{O}$), hidrolojik çevrim sürecinde coğrafi konum, iklim koşulları, nem, buharlaşma ve yağışa bağlı olarak değişmektedir. İnceleme alanı sularının döteryum fazlası değerleri birbirine yakın olup ‰13,07 ile ‰17,62 arasında değişmektedir (ortalama ‰16,01). Bu da suların aynı yağış rejiminin etkisi altında olduğunun göstergesidir.

5.3.2 Trityum (T)

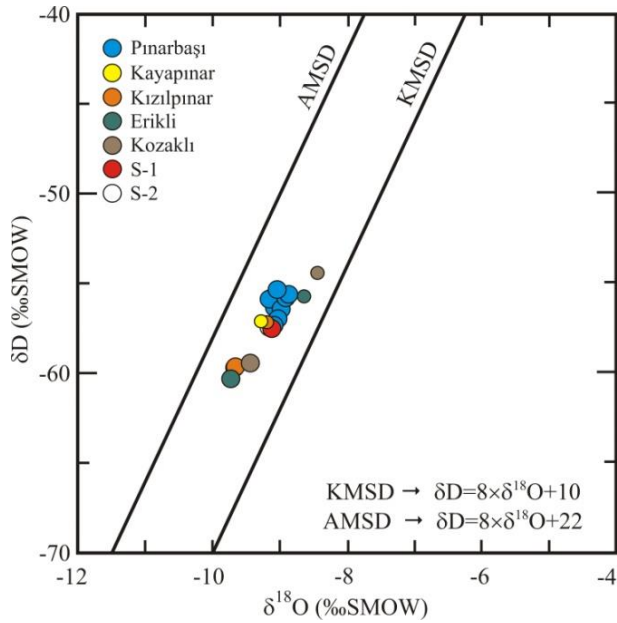
Atmosferdeki 10^{18} hidrojen atomundan sadece bir tanesi trityumdur (Evans 1996). Yarılanma ömrü 12,32 yıl olan (Lucas and Unterweger 2000) trityum (^3H) beta bozuşması yoluyla ^3He izotopuna dönüşür. 1953-1964 yılları arasındaki nükleer denemeler nedeniyle atmosferdeki doğal (kozmojenik) trityum

değeri (25 TU) giderek artmış ve 1964 yılında maksimum değerine (2200 TU) ulaşmıştır (Faure 1986). Bu tarihten sonra atmosferde azalmaya başlayan trityum değeri yaklaşık son 25 yılda normal değerlerine gelmiştir. Bu durum, hidrolojik sistemlerde yeraltısu yaşının belirlenmesinde trityumun yararlı bir araç olarak kullanılmasını sağlamıştır. Buna göre trityum değeri <0,8 TU olan suların 1952 yılı öncesi beslenmeye sahip suları, 0,8 ile ~4 TU arasında olan suların güncel ve yaşlı suların karışımını (10-50 yıl), 5-15 TU arasında olan suların ise güncel beslenmeli suları (5-10 yıl) temsil ettiği ifade edilmiştir (Clark and Fritz 1997).

Nisan-2017 ve Nisan-2018 arasında Akdeniz yağışlarında belirlenen trityum değeri 1,62 ile 10,07 TU arasındadır (ortalama 4,52 TU) (Juhlke et al. 2020). Antalya yağışlarından 2012-2016 yılları arasında ölçülen trityum değeri ise ilkbahar ve yaz yağışlarında daha yüksek olmak üzere 1,50-7,75 TU (ortalama 3,65 TU) aralığında olmuştur (Dilaver vd. 2018). İnceleme alanında Kasım-2017'de alınan yağmur suyu örneğindeki trityum değeri 5,64 TU olup Akdeniz yağışı ortalama değerleri ile uyumludur. Pınarbaşı Kaynağı'ndan Ekim-2017 ve Eylül-2018 arasında alınan 6 örneğin trityum değerleri 1,64 (Ağustos) ile 3,87 TU (Nisan) aralığındadır. S-1 sondaj suyundaki trityum Ekim ayında 1,39 TU, Mayıs ayında ise 0,83 TU olup birbirine yakın değerlerdedir. Bu sondajdaki düşük trityum değerleri sondaj suyunun soğuk yeraltı suyu ve jeotermal suyun karışımını yansıtması nedeniyle. Trityum değerleri soğuk su akiferi ve termal akiferdeki basınç değişimleri ve dolayısıyla değişen karışım yüzdeleri ile kontrol edilmektedir. S-2 sondaj suyunda trityum değerleri aynı aylar için 0,95 TU'dan Pınarbaşı Kaynağı'na benzer olarak 2,35 TU'ya yükselmiştir. Beslenme alanını temsil eden Kayapınar, Kızılpınar, Kozaklı ve Erikli kaynaklarında ise trityum değerleri daha yüksektir (2,88-5,11 TU arasında). Bu durumda inceleme alanı sularının yaşlarının 10 ile 50 yıl arasında olduğu ve sondaj sularının kaynak sularına göre daha derin dolaşım yaptığı söylenebilir. Sadece 1 yağış örneğinin trityum değeri sisteme trityum girdisini temsil edemez. Ancak bu değer (5,64 TU)

Çizelge 3. İnceleme alanı sularının izotop değerleri.

Adı	Tarih	$\delta^{18}\text{O}$ (‰VSMOW)	δD	T (TU)	Adı	Tarih	$\delta^{18}\text{O}$ (‰VSMOW)	δD	T (TU)
Pınarbaşı	10/2017	-9,08	-57,28	2,19±0,30	Kayapınar	10/2017	-9,66	-59,66	2,88±0,30
	11/2017	-9,02	-56,92	-		05/2018	-9,27	-57,07	4,94±0,48
	12/2017	-9,03	-55,30	-	Kızılpınar	10/2017	-9,65	-59,61	3,53±0,33
	02/2018	-9,15	-55,83	-		05/2018	-9,18	-57,12	5,11±0,48
	03/2018	-9,12	-55,78	-	Kozaklı	10/2017	-9,43	-59,40	3,07±0,32
	04/2018	-	-	3,87±0,51		05/2018	-9,72	-60,28	4,74±0,48
	05/2018	-8,90	-55,76	2,06±0,47	Erikli	10/2017	-8,63	-55,68	2,95±0,31
	07/2018	-9,07	-56,30	2,69±0,46		05/2018	-8,43	-54,37	4,63±0,46
	08/2018	-8,86	-55,57	1,64±0,41	S-1	10/2017	-9,11	-57,48	1,39±0,28
	09/2018	-8,97	-56,38	1,73±0,41		05/2018	-	-	0,83±0,40
					S-2	10/2017	-9,15	-57,40	0,95±0,27
						05/2018	-	-	2,31±0,42
					Yağmur	11/2017	-	-	5,64±0,38

Şekil 9. Suların $\delta^{18}\text{O}$ – δD grafiği.

baz alınırsa beslenme alanındaki kaynaklardan boşalan suların sirkülasyon yaşı 10 yıldan daha genç olabilir. Bu yaşlar özellikle Pınarbaşı Kaynağı ve sondaj suları için farklı akım kanallarından gelen sular veya jeotermal su karışımı olasılığı nedeniyle gerçeği yansıtmayabilir. Beslenme alanı kaynak sularının Mayıs ayı trityum değerlerinin Ekim ayı değerlerinden yüksek olmasının nedeni olasılıkla bahar aylarında eriyen kar sularının akiferi beslemesidir.

5.3.4 Suların içme ve sulamada kullanılabilme özellikleri

Örneklenen suların içilebilirliği İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (İTASHY)(2005)'de verilen standartlara göre incelenmiştir. İçilebilirlik değerlendirmesi sadece ölçülen ve analizi yapılan parametrelere göre yapılmıştır. Örneklenen tüm sular Ei , pH, Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , F^- , NO_2^- , NO_3^- , Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb ve Se değerlerine göre içilebilir sulardır. Ancak arsenik değerleri göz önüne alındığında Pınarbaşı (18,7–21,2 $\mu\text{g/l}$) ve Erikli (11,4–11,5 $\mu\text{g/l}$) kaynakları ile S-1 (92,1–98,2 $\mu\text{g/l}$) ve S-2 (24,9–26,1 $\mu\text{g/l}$) nolu sondaj suları limit değer (10 $\mu\text{g/l}$) üzerindeki As değerleri nedeni ile içilemezler (Semerci Aygün 2019). Özellikle S-1 nolu sondaj suyunda As limit değerden 10 kat daha fazladır. Buna göre örneklenen sulardan sadece Kozaklı, Kızılpınar ve Kayapınar kaynakları suyu içilebilir özelliktedir. Bunun yanında, suların İTASHY standardında yer alan ancak bu çalışmada analizi yapılmayan radyoaktivite, tarımsal kalıntı, bakteri gibi diğer parametreler açısından da incelenmesi gerekir.

Suların sulamada kullanılabilme özelliklerini belirleyen ölçütler genellikle pH, toplam sertlik, Ei , %Na, sodyum adsorbsiyon oranı (SAR), kalıntı sodyum karbonat (RSC) ve magnezyum oranı

(MR)'dir. Suların Eİ ve %Na (%3,2 ile 6,3 arasında) değerlerine göre yapılan Wilcox (1954) sınıflamasına göre kaynak suları çok iyi-iyi, sondaj suları iyi-kullanılabilir sular sınıfındadır. Suların Eİ ve SAR değerlerini baz alan sınıflamaya göre (ABD Tuzluluk Laboratuvarı Diyagramı, Richards 1954) sondaj suları C₃S₁ (tuzlu, az sodyumlu) sınıfında yer alırlar ve tuzlu olmaları nedeniyle iyi akaçlamaya sahip arazilerde tuza dayanıklı bitkilerin sulamasında kullanılabilirler. Pınarbaşı ve diğer kaynak suları genellikle C₂S₁ sınıfında (orta tuzlu-az sodyumlu) sular olup bu sularla akaçlaması orta düzeyde olan topraklarda tüm bitkiler sulanabilir. Suların bor ve klorür değerleri düşüktür ve sulanan bitkiler üzerinde bor ve klorür tehlikesi oluşturmazlar.

6. Sonuçlar ve Öneriler

Pınarbaşı Kaynağı Menderes Masifi'ne ait Mesozoyik yaşlı Yılanlı formasyonunun rekristalize kireçtaşlarından boşalmaktadır. Kaynağın çalışma dönemi içindeki debi değerleri ve debi değişim yüzdesine göre Pınarbaşı Kaynağı "fazla yüksek debili kaynaklar" ve "debi değişimi orta kaynaklar" sınıflarında yer alır. Aylık toplam yağış miktarları ile Pınarbaşı Kaynağı'nın debi değerleri arasında anlamlı bir ilişki olmaması kaynağın debisinin aylık yağışların etkisinde olmadığını göstermektedir. Pınarbaşı Kaynağı'nın debisi anlık, mevsimsel veya yıllık yağışlardan çok yıllık ortalama yağıştan eklenik sapma değerleri ile kontrol edilmektedir.

Kurak dönemde kaynak boşalım analizinden elde edilen boşalım katsayısı değeri (0,0020 gün⁻¹) kaynağın boşalımının egemen olarak katman yüzeyi, kırık ve çatlaklar gibi süreksizlikler yoluyla olduğunu göstermiştir. Kaynak suyunun toplam sertlik değişim katsayısı da bu yorumu desteklemektedir. Buna göre olağanüstü koşullar dışında (iklim değişimi-uzun süreli kuraklık, çeşitli amaçlarla yapılacak patlatmalar veya magnitudü yüksek depremlerin etkisiyle kaynak debisinin önemli ölçüde azalması ya da kuruması gibi) Pınarbaşı Kaynağı'nın debisi uzun dönem su temini planlamaları için bir risk oluşturmamaktadır. Son dönemde Pınarbaşı Kaynağı'nın debisindeki görece azalma olasılıkla son

yıllarda beslenme alanına düşen kar miktarının önemli oranda azalması nedeniyledir.

Pınarbaşı Kaynağı'nın toplam iyon derişimi beslenme alanındaki kaynaklardan yüksek, yakınındaki sondajlardan ise düşüktür. Sondaj sularına derindeki düşük entalpili bir jeotermal sistemden aktif Honaz Fayı yoluyla bir miktar jeotermal su karışımı söz konusudur. Beslenme alanı kaynakları genellikle Ca-HCO₃, Pınarbaşı Kaynağı ve sondaj suları Ca-Mg-HCO₃-SO₄ tipindedir. Pınarbaşı Kaynağı'nın kimyasal kompozisyonunda izleme döneminde önemli bir mevsimsel değişim gözlenmemesi akiferin depolama kapasitesinin büyük olduğunu göstermektedir.

Örneklenen kaynak ve sondaj suları meteorik kökenli olup Akdeniz kökenli nemin oluşturduğu yağışlardan beslenmektedir. Döteryum fazlası değerlerinin birbirine yakın olması suların aynı yağış rejiminin etkisi altında olduğuna işaret etmektedir. Yüksek kotlardaki kaynak sularının trityum değerlerinin yağmur suyundaki değerlere yakın olması bu kaynakların beslenmesinde güncel yağışların etkili olduğunu göstermektedir. Pınarbaşı kaynağı ve S-2 sondaj suları nispeten derin dolaşım yaparlar. S-1 sondaj suyu jeotermal su karışımı nedeniyle en düşük trityum değerine sahiptir.

Pınarbaşı Kaynağı'nın suyu yüksek As içeriği nedeniyle sofraya suyu olarak kullanılamaz. Ancak Denizli il merkezinde içme suyu ihtiyacının karşılanmasında güçlük çekildiğinde, zorunlu kalınırsa, As miktarı düşük olan sularla arsenik miktarı limit değeri aşmayacak şekilde karıştırılarak içilebilir. Honaz ilçesindeki Akbaş Barajı suyu bu karışıma girebilir. Bu durumda kaynak ve baraj suyu kimyasının (özellikle arsenik açısından) izlenmesi gerekir.

Teşekkür

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2017FEBE048).

7. Kaynaklar

- Adomako, D., Osae, S., Akiti, T.T., Faye, S. and Maloszewski, P., 2011. Geochemical and Isotopic Studies of Groundwater Conditions in the Densu River Basin of Ghana. *Environmental Earth Sciences*, **62**, 1071–1084.
- Atkinson, T.C., 1977. Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in Mendip Hills, Somerset, England. *Journal of Hydrology*, **35**, 93–100.
- Bernoulli, D., Graciansky, P.C. and Monod, O., 1974. The extension of the Lycian Nappes (SW Turkey) into the Southeastern Aegean Islands. *Ecolgae Geologicae Helvetiae*, **67**, 39–90.
- Bicalho, C., Batiot-Guilhe, C., Deidel, J.L., Van Exter, S. and Jourde, H., 2012. Geochemical evidence of water source characterization and hydrodynamic responses in a karst aquifer. *Journal of Hydrology*, **450-451**, 206–218.
- Bozkuş, C., Kumsar, H., Özkul, M. and Hançer, M., 2001. Seismicity of active Honaz fault under an extensional regime. International Earth Science Colloquium of the Aegean Region (IESCA), Proceedings, 7-12, İzmir, Turkey.
- Clark, I.D. and Fritz, P. 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC Press, 342.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**, 1702-1703.
- Çeliker, M., Yükseler, U. and Dursun, Ö. F., 2021. Trend analyses for discharge-recharge of Tacin karstic spring (Kayseri, Turkey). *Journal of African Earth Sciences*, **184**, 104344.
- Dilaver, A.T., Aydın, B., Özyurt, N.N. ve Bayarı, C.S., 2018. Türkiye Yağışlarının İzotop İçerikleri (2012-2016). Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü-Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı ve Meteoroloji Genel Müdürlüğü-Araştırma Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Ekmekçi, M., 2005. Pesticide and nutrient contamination in the Kestel polje–Kirkgoz karst springs, Southern Turkey. *Environmental Geology*, **49**, 19–29.
- Emre, Ö., Duman, T. Y., Özalp, S. ve Elmacı, H., 2011. 1:250.000 Ölçekli Türkiye Diri Fay Haritası Serisi, Denizli (NJ35-12) Paftası, Seri No. 12, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Erakman, B., Meşhur, M., Gül, M.A., Alkan, H., Öztaş, Y. ve Akpınar, M., 1986. Fethiye-Köyceğiz-Tefenni-Elmalı- Kalkan arasında kalan alanın jeolojisi. Türkiye Altıncı Petrol Kongresi, Tebliğler, 23–32, Ankara.
- Evans, E.A., 1966. Tritium and its Compounds. D. Van Nostrand.
- Faure, G., 1986. Principles of Isotope Geology. John Wiley and Sons.
- Frencken, J.E., 1992. Endemic Fluorosis in Developing Countries, Causes, Effects and Possible Solutions. Publication number 91.082, NIPG-TNO, 98.
- Gabrovsek, F., Martin Knez, M., Kogovsek, J., Mihevc, A., Mulec, J., Perne, M., Petric, M., Pipan, T., Prelovsek, M., Slabe, T., Sebela, S. and Ravbar, N., 2011. Development challenges in karst regions: sustainable land use planning in the karst of Slovenia. *Carbonates and Evaporites*, **26**, 365–380.
- Gat, J.R. and Carmi, I., 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, **75**, 3032–3048.
- Gökgöz, A., Mutlu, H. ve Akman, M.A., 2022. Hydrochemical characteristics and geothermometry applications of thermal waters in the Çürüksu Graben, western Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **31**, 260-283.
- Gökgöz, A., Demirel, Ö. ve Asal, İ., 2015. Pınarbaşı Karst Kaynağı ve Çevresinin (Honaz-Denizli) Hidrojeolojik ve Hidrojeokimyasal İncelemesi. Ulusal Mühendislik Jeolojisi Sempozyumu MÜHJEO'2015, Trabzon, 428–435.
- Göktaş, F., 1990. Denizli M22-b1 , M22-b2 ve M22-b3 paftalarının Jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Raporu, No: 9114, İzmir.
- Gündoğan, İ., Helvacı, C. and Sözbilir, H., 2008. Gypsiferous carbonates at Honaz Dağı (Denizli): First documentation of Triassic gypsum in western Turkey and its tectonic significance. *Journal of Asian Earth Sciences*, **32**, 49–65.

- Hakyemez, Y.H., 1989. Geology and stratigraphy of the Cenozoic sedimentary rocks in the Kale-Kurbalık area, Denizli-southwestern Turkey. *Mineral Research and Exploration Institute of Turkey (MTA) Bulletin*, **109**, 1–14.
- Hershey, R.L., Mizell, S.A. and Earman, S., 2010. Chemical and physical characteristics of springs discharging from regional flow systems of carbonate-rock province of the Great Basin, western United States. *Hydrogeology Journal*, **18**, 1007–1026.
- Horvatinčić, N., Özkul, M., Gökgöz, A. and Barešić, J., 2005. Isotopic and geochemical investigation of tufa in Denizli province, Turkey. 1st International Symposium on Travertine, Denizli, Turkey. 162–170.
- İTASHY, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. 17.02.2005, 25730 sayılı resmi gazete, Ankara.
- Jemcov, I., 2014. Water supply potential and optimal exploitation capacity of karst aquifer systems. *Environmental Earth Sciences*, **71**, 543-551.
- Juhlke, T.B., Sültenfuss, J., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Barth, J.A.C. and van Geldern, R., 2020. Tritium as hydrological tracer in Mediterranean precipitation events. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20**, 3555–3568.
- Kaçaroğlu, F., 2012. Hydrogeology of the Gökpınar karst springs, Sivas, Turkey. *Acta Carsologica*, **41**, 219–233.
- Konak, N. ve Şenel, M., 2002. 1/500.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi, Denizli Paftası. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Konak, N., Akdeniz, N. ve Öztürk, E.M., 1987. Geology of the south of Menderes Massif. I.G.C.P. Project no:5, Correlation of Variscan and pre-Variscan events of the Alpine Mediterranean mountain belt, field meeting. Mineral Research and Exploration Institute, Turkey, 42-53.
- Korkmaz, N., 1989. Akiferlerin Boşalım Katsayılarına Göre Gruplandırılması Üzerine Bir Araştırma. *DSİ Teknik Bülteni*, **69**, 51-63.
- Lopez-Chicano, M., Bouamama, M., Vallejos, A. and Pulido-Bosch, A., 2001. Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. A case study from the Betic Cordilleras, Spain. *Applied Geochemistry*, **16**, 1179–1192.
- Lucas, L.L. and Unterweger, M.P. 2000. Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **105**, 541-549.
- Maillet, E.T., 1905. Essai D'hydraulique Souterraine et Fluviale. A. Herman, 218.
- Malík, P. and Vojtková, S., 2012. Use of recession-curve analysis for estimation of karstification degree and its application in assessing overflow/underflow conditions in closely spaced karstic springs. *Environmental Earth Sciences*, **65**, 2245–2257.
- Mayo, A.L. and Loucks, M.D., 1995. Solute and isotopic geochemistry and ground water flow in the central Wasatch Range, Utah. *Journal of Hydrology*, **172**, 31–59.
- Meinzer, O.E., 1923. Outline of groundwater hydrology with definitions. U.S. Geological Survey Water Supply Paper-494, U.S. Government Printing Office, 48–54.
- Meşhur, M. ve Akpınar, M., 1984. Yatağan-Milas-Bodrum ve Karacasu-Kale-Acıpayam-Tavas civarlarının jeolojisi ve petrol olanakları. Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Arama Grubu Rapor No. 1963.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, **287**, 401–428.
- Okay A.İ., 1989. Denizli'nin güneyinde Menderes Masifi ve Likya naplarının jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, **109**, 45-58.
- Önhon, E., Ertan, I., Güler, S., Nazik, M. and Kaplan, A., 1988. Research on the origin of the karst waters in Yukarı Çürüksu plain using isotope techniques. Devlet Su İşleri Raporu, Ankara.
- Özkul, M., Kele, S., Gökgöz, A., Shen, C.C., Jones, B., Baykara, M.O., Fórizs, I., Németh, T., Chang, Y.W. and Alçıçek, M.C., 2013. Comparison of the Quaternary travertine sites in the Denizli Extensional Basin based on their depositional and geochemical data. *Sedimentary Geology*, **294**, 179-204,

- Özler, H.M., 1996. Büyük Menderes Havzası Yukarı Çürüksu kesiminin hidrojeoloji incelemesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 189.
- Özler, H.M., 2000. Hydrogeology and geochemistry in the Çürüksu (Denizli) hydrothermal field, western Turkey. *Environmental Geology*, **39**, 1169-1180..
- Paiva, I. and Cunha, L., 2020. Characterization of the hydrodynamic functioning of the Degracias-Sicó Karst Aquifer, Portugal. *Hydrogeology Journal*, **28**, 2613–2629.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99–4259, U.S. Geological Survey, 312.
- Poisson, A., 1977. Resherches geologiques dans les Taurides occidentales (Turquie), Doktora Tezi, Paris-Sud Üniversitesi, Paris, 795.
- Richards, L.A., 1954. Diagnosis and improvement of saline alkali soils. United States Department of Agriculture.
- Schoeller, H., 1934. Les echanges de bases dans les eaux souterraines; trois exemples es Tunisie. *Bulletin de la Société géologique de France*, **4**, 389–420.
- Semerci Aygün, B., 2019. Pınarbaşı karst kaynağının (Honaz-Denizli) boşalım hidrodinamiği ve hidrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 79.
- Shuster, E.T. and White, W.B., 1971. Seasonal fluctuations in the chemistry of limestone springs: A possible means for characterizing carbonate aquifers. *Journal of Hydrology*, **14**, 93–128.
- Sun, S., 1990. Denizli-Uşak arasının jeolojisi ve linyit olanakları. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Rapor No. 9985, Ankara.
- Şahinci, A., 1991. Doğal Suların Jeokimyası. Reform Matbaası, 548.
- Şimşek, Ş., 1984. Denizli-Sarayköy-Buldan Alanının Jeolojisi ve Jeotermal Enerji Olanakları. *İstanbul Üniversitesi Yer Bilimler Fakültesi Yayın Organı*, **3**, 145-162.
- Taner, G., 2001. Denizli Bölgesi Neojen'ine ait katların stratigrafik konumlarında yeni düzenleme. 54. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Ankara, 54-79.
- White, W.B., 1999. Groundwater Flow in Karst Aquifers. J.W. Delleur (editor), *The Handbook of Groundwater Engineering*, CRC Press, 1–36.
- Wilcox, L.V., 1955. Classification and Use of Irrigation Water. United States Department of Agriculture, Circular No. 969.
- Yüce, G., 2007. Yenişehir ve Cüdeyde (Reyhanlı – Hatay) Karst Kaynaklarının Boşalım Hidrodinamiği ve Hidrojeokimyasal Özellikleri. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **20**, 159-188.

Araştırma Makalesi / Research Article

Tarımsal İlaçlamada X tipi Katlanabilen ve Geleneksel Kanatlarda Oluşan Gerilmenin Tahmini ve Taguchi Analizi

Hacı ERDOĞAN¹, Ahmet SAYRUGAÇ¹, Bekir YALÇIN^{2*}¹Önallar Tarım Aletleri, Konya, TÜRKİYE.²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, TÜRKİYE.

Sorumlu yazar e-posta*: bekiryalcin@aku.edu.tr

arge3@onallar.com.tr

ahmetsayrugac@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0102-7769>ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-7391-4500>ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0000-3157-6975>

Geliş Tarihi: 15.03. 2023

Kabul Tarihi: 14.06.2023

Özet

Günümüz teknolojisinde, tarımsal ilaçlama makinelerinin genişliklerinin artmasıyla ilaç püskürtücü kanatların katlanma ve montaj usullerinde farklılaşmaya gidilmiştir. Orta ve uzun kanatlı ilaçlama makineleri, daha ekonomik ve hızlı ilaçlama avantajlarını sunmakla birlikte arazi, çevre koşulları ve düşük montaj rijitlik etkisiyle kanatlarda ürün ilaçlama kalitesini etkileyen stabilite problemlerine sebep olmaktadır. Bu çalışmada, tarımsal ilaçlama makinelerinde kullanılan X tipi katlanır kanatlar ile geleneksel kanatlar; tasarım farklılığı, farklı yüklemeler altında oluşan gerilme ve gerinim bakımından mukayese edilmiştir. Konuyla ilgili literatür araştırması yapıldıktan sonra, her iki kanat tipi tasarlanarak gerekli malzeme sabitlerine ve literatürde belirtilen farklı deplasman değerlerine göre yüklemeler altında yapısal sonlu elemanlar analizleri (FEA) yapılmıştır. Taguchi deney tasarımına göre yapılan FEA neticesinde; X tipi katlanan kanatta maksimum gerilme ve gerinimler püskürtücü kanadın kayar mekanizmaya montaj konstrüksiyonunda, geleneksel kanatlarda profillerin kaynaklı montaj bağlantılarında yoğunlaşmıştır. Ayrıca, FEA analiz sonuçları kullanılarak yapılan Taguchi analizi ile yorumlanarak imalata projeksiyon bilgileri elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Tarımsal ilaçlama makinesi; X tipi katlanır kanat; Sonlu elemanlar analizi; Taguchi.

Prediction of Stress in of X type folding and Conventional Booms and Taguchi Analyses

Abstract

In today technology, differentiation has been made in methods of boom folding and mounting methods with increased width of agricultural spraying machines. Spraying machines with middle and long booms offer advantage of more economical and fast spraying and cause stability problems affecting plant spraying quality due to terrain and environment condition, and also low rigid fixing. In this study, X type folding boom compared with conventional boom in terms of stresses and strains and also design differences. After doing literature surveys, the X type and conventional spraying booms were designed and then the structural finite elements analyses (FEA) were performed by defining of materials constants and under the determined loading according to displacements of booms mentioned in literature. As results of FEA analyses with Taguchi experimental design; the obtained stresses and strains focused on the mounting construction to sliding mechanism of agriculture spraying machine, on the other hand, stresses and strains localized on welding connection of boom profiles. The projection information obtained with interpreting of the Taguchi analyses using FEA results to manufacturing of sprayer boom.

Keywords

Agricultural spraying machine; X type folding boom; Finite elements analyses; Taguchi.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

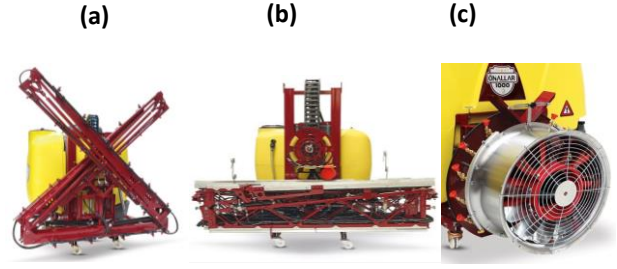
1. Giriş

Dünya nüfusundaki artış, ülkelerin tarım politikalarını tekrar gözden geçirmesine neden

olmuş ve potansiyel ekilebilir tarım arazilerinin tarımsal üretiminde kullanılması için radikal yasal düzenlemeler yapılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, dünya genelinde yaşanan pandemi, yerli

tarımsal üretim konusunda önemli farkındalık oluşturmuş ve yerli üretimin önemini ortaya çıkarmıştır. Bu önem, erişilebilir tarımsal arazilerin ve ürünlerin verimini arttırmak adına bilimsel ve uygulamalı çalışmaların yapılmasına ve tarımsal mekanizasyon teknolojilerinin geliştirilmesine katkı sağlamıştır.

2022 yılında yapılan bir çalışmada (Lipinski *et al.* 2022), tarımsal ürün kalitesini ve verimliliğini arttırmak, ürünü zararlılardan ve hastalıklardan korumak için stabil ilaçlama teknolojilerinin geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Homojen tarımsal ilaçlamanın, arazi ve hava koşullarına, traktör ve ilaçlama makinesinin bağlama elemanları rijitliğine, uygulamanın kalitesine bağlı olduğu bilinmektedir. Bir başka çalışmada (Bisesi and Koren 2003), tarımsal hastalıkların ve zararlıların ürünün verimini, tane büyüklüğünü, depolanma süresini ve kalitesini düşürmekle birlikte olası hastalığın hızlıca yayılmasına neden olduğu ve yeterli ilaçlamanın önemi vurgulanmıştır. Diğer yandan, ilaçlamada yanlış uygulama ve fazla dozajın toprağın ve yüzeyinin, suyun kirlenmesine ve ayrıca bitkide fazla ilaç kalıntısına sebep olabileceği de rapor edilmektedir (Ilıca ve Boz 2017). Yapılan bir çalışmada (Jink and Wei 2023), pirinç üretiminde homojen ilaçlama için yeni nesil saçak veya tente usulü akıllı püskürtücülerin geliştirildiği ifade edilmektedir. Pek çok çalışmada (Gil and Badiola 2007; Cui *et al.* 2017; Jeon *et al.* 2004; Langenakens *et al.* 1999), ilaçlama kalitesinin diğer ilaçlama parametreleri ile birlikte püskürtücülerin montajlı olduğu kanatların stabilitesine bağlı olduğu rapor edilmektedir. Öncüller'in raporuna (Öncüller 2022) göre de, tarımsal ilaçlama makinelerinde püskürtücülerin bulunduğu mekanizasyon kanatların genelde çekilir tip (trailed type) ve montajlı tip (mounted type) olmak üzere iki tip tasarlandığı anlaşılmaktadır ve bu durum Şekil 1'de verilmiştir.

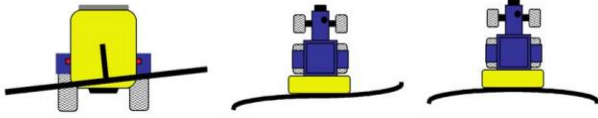


Şekil 1. Tarımsal ilaçlama makinesi püskürtücü kanatlar (a) X tipi katlanabilen (b) Geleneksel yatay katlanabilen (c) Dikey püskürtmeli (Öncüller 2022)

Günümüz malzeme ve imalat teknolojileri ile püskürtücü kanatların genişlikleri dramatik bir şekilde arttırılmış ve 45m genişliğe kadar püskürtücü kanatlara sahip ilaçlama makinelerinin ticarileştiği görülmektedir. Çin'de yapılan istatistik çalışmalara göre 10m ila 14.9m aralığına sahip tarım ilacı püskürtücü kanatların kısa ve orta uzunlukta olduğu ileri sürülmektedir (Zhuang *et al.* 2018). Orta ve uzun püskürtücü kanatlar ile ilaçlamada, düzensiz tarla koşulları, araç hızı değişimi, teker yükü düzensizliği ve ilaç deposunun çalkalanması ve montajlama hatalarından dolayı püskürtücü kanatların yatay konumu ve zemine olan mesafesi değişerek bitkiyi aşırı ilaçlama, eksik bırakma ve dengesiz ilaç dağılımı gibi ilaçlama problemlerinin ortaya çıkmasına sebep olduğu ifade edilmektedir (Lipinski *et al.* 2022; Yan *et al.* 2021). Püskürtücü kanatlar çok parçalı kafes sisteme sahiptirler ve bu parçaların doğru montajlanması esneklik ve dayanım için önem arz etmektedir.

Mekanizasyon kaynaklı tarımsal ilaçlama problemlerin çözümü adına, püskürtücü kanatta ve montaj deliklerinde mekanik ve metalürjik karakterizasyon çalışmalarının yaygınlaşmaya başladığı anlaşılmıştır. Örneğin, Lipinski *et al.* (2022) püskürtücünün üniform ilaçlamaya etkisini incelemişler ve engebeli arazide düşük sıvı akışına sahip püskürtücülerin stabil ilaçlamaya katkı sağladığını ileri sürmektedirler. Bazı çalışmalarda (Benez *et al.* 2016; Cui *et al.* 2019), yaklaşık 12m genişliğe sahip ilaç püskürtücü kanatlar ile yapılan ilaçlama makinelerinde kanat stabilizasyon sisteminin kullanılmadığına yer verilmiştir. İlaçlama sırasında araç sürüş yönündeki eksen etrafında

dikey düzlemde ve yatay düzlemde esneme ve sarsıntı şeklinde kanat hareketleri meydana gelmektedir (Antonis *et al.* 2005). Ayrıca, yatay düzlemdeki sarsıntı ve esneme şeklindeki kanat hareketlerinin daha kritik olduğu ve dikey yöndeki hareketlerin ilave süspansiyon sistemleri ile tolere edilebildiği ileri sürülmektedir. Şekil 2’de dikey ve yatay yöndeki kanat sehimlerini temsili eden şematik gösterilmiştir (Antonis *et al.* 2005).



Şekil 2. Dikey ve yatay yöndeki kanat yer değiştirmelerinin temsili şematığı (Antonis *et al.* 2005).

Geniş kanatlı püskürtmeyle ilaçlama kalitesini etkileyen püskürtücünün bitkiye olan yüksekliğinin; püskürtücü koniklik açısı ile bitkinin boyuna bağlı olduğu ve ideal püskürtücü yüksekliğinin bitki üzerindeki ilaçlama paternini üst üste bindirebilecek mesafe olduğu rapor edilmektedir (Bets and Gordon 2020). Püskürtücülerin yüksekliğini kontrol eden otomatik sistem geliştirirken püskürtücü kanadın maksimum hızının 2m/s ve maksimum hızlanmanın 10m/s² test parametrelerinin nominal limit değerleri olduğu ileri sürülmektedir (Herbst *et al.* 2018). Literatürde (Griffith *et al.* 2012), kanat yüksekliğini kontrol etmek için Hockley İndeksi (H-İndeks) geliştirilmiş ve Eşitlik 1’de verilmiştir. Eşitlik 1’de, B1 toplam ilaçlama süresince püskürtücü kanadın hedeften 635mm altında kaldığı süreyi, B2 381 ila 635mm aralığında hedefin altında kaldığı süreyi, B3 hedeften 127mm aşağıda kaldığı süreyi, B4 kanadın hedefte ve hedefin 127mm üstünde kaldığı süreyi, B5 kanadın hedefin 127 ila 381mm üzerinde kaldığı süreyi, B6 kanadın hedefin 381 ila 635mm üzerinde kaldığı süreyi ve B7 ise kanadın hedefin 635mm üzerinde kaldığı süreyi ifade etmektedir (Griffith *et al.* 2012).

$$H = B1(-1) + B2(0.25) + B3(0.75) + b4(1) + B5(0.75) + B6(0.25) + B7(-1) \quad (1)$$

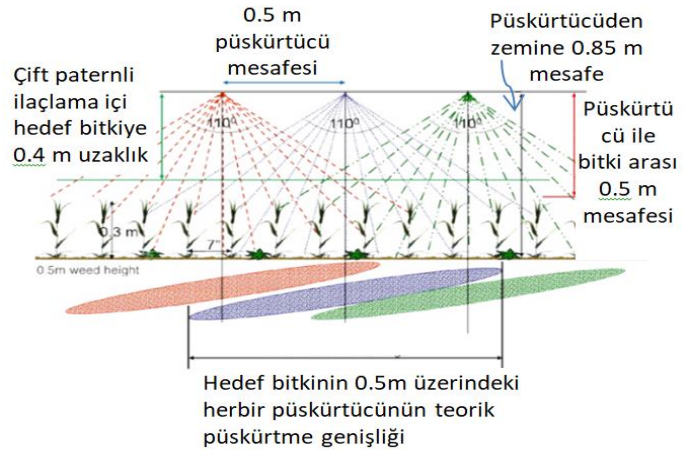
Benzer olarak bir başka araştırmada (Miles, 2018), püskürtme kanadının yüksekliğinin standart

değişimiyle ilgili Eşitlik 2’de verilen teorik hesaplama yönteminden bahsetmektedir. Eşitlik 2’de N gözlemlenen kanat yükseklik sayısını, B_i gözlemlenen mm olarak kanat yüksekliği, $\sigma_s(BH)$ mm olarak gözlemlenen kanat yüksekliğindeki standart değişim, $\mu(BH)$ (Eşitlik 3) mm olarak gözlemlenen kanat yüksekliğinin ortalamasını ifade etmektedir.

$$\sigma_s(BH) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N |B_i - \mu(BH)|^2} \quad (2)$$

$$\mu(BH) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N B_i} \quad (3)$$

İdeal tarım ilaçlama durumu, püskürtücülerin çift ilaçlama paterni (spraying overlap) ve bitki hedefinin üzerinde ideal yükseklik değeri Şekil 3’de gösterilmiştir.



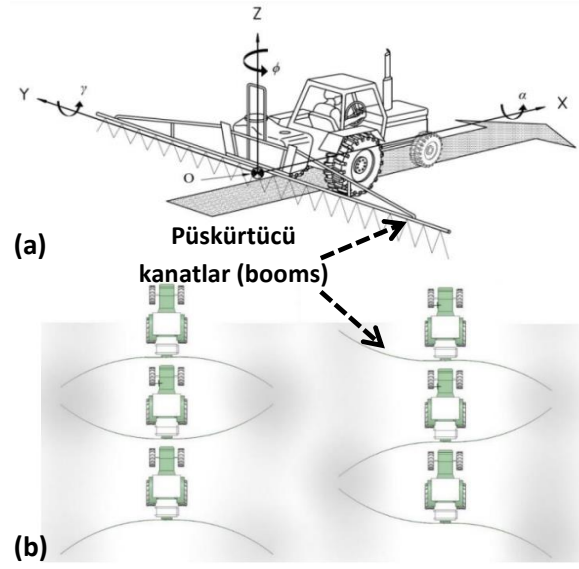
Şekil 3. İdeal tarım ilaçlama durumu, püskürtücülerin çift ilaçlama paterni ve bitki hedefinin üzerinde ideal yüksekliği gösteren şematik (Bets and Gordon 2020)

Şekil 3’de görüleceği üzere, 0.5m aralıklarla dikilen bitkinin 110° koniklik açısına sahip ve 0.5m aralıkla montajlanan püskürtücüler ile verimli ilaçlama için, püskürtücü kanadın zeminden 0.85m yükseklikte olması ve püskürtücülerin bitki yaprak ucundan üst üste bindirmeli hizada (overlap patern) püskürtme için 0.4m ile 0.5m aralığında yukarıda olması tavsiye edilmektedir (Bets and Gordon 2020).

Günümüz mühendislik tasarım ve analiz çalışmaları, prototip imalatta deneme yanılma sayısını ciddi

anlamda azaltmış ve herhangi bir mekanik yapının imalatına kabul edilebilir oranlarda (>80) tahmini veriler elde edilebilir hale gelmiştir. Endüstride mühendislik tasarımları, en yaygın bilinen Autocad, Solidworks, Catia, Pro-Engineering, Fusion ve NX yazılımlara gerçekleştirilirken; tasarımların uygunluğunun analizinde ise sonlu elemanlar tabanlı yaygın bilinen ANSYS, Abaqus, Cutpro, Nastran ve Marc mühendislik programlarının kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin; hibrit kompozit yapıların kırılma davranışının belirlenmesinde (Yalçın ve Ergene 2019), kesme işlemlerinin simülasyonunda (Kurt 2009; Zang and Bagchi 1994; Yalçın vd., 2017; Tang and Huang 2011), bazı mekanik parçaların yüke bağlı hasar oluşumunun tahmininde (Yalçın vd., 2019; Mahen 2007) sonlu elemanlar modelleme (FEM) tabanlı programların yaygınca kullanıldığı görülmüştür. Tarım makine tasarımlarının analiz ve optimizasyonunda, FEM analizlerinden yararlanıldığı görülmektedir (Baijing *et al.* 2014; Wu and Miao 2016; Kappaun *et al.* 2021; Ergene ve Bolat 2023). Bu çalışmalarda, ilaçlama püskürtücü kanatların pasif süspansiyon sisteminin, modelleme ve analizinde ANSYS programını kullanmış ve neticede püskürtücü kanadın yatay rijitliğinin sınımlı harekete bağlı olduğu ve püskürtücü kanadın yeniden boyutlandırılarak rijitliğin arttırılabileceği ve yeni kanat tasarımlarının ortaya çıktığı belirtilmektedir. Alves (2013), FEM metodunun sürekli sistemlerde gerilme ve gerinim davranışlarını yaklaşık hesaplayan metot olduğunu ifade etmiştir. Engelen (2008) ise, püskürtücü kanatların düşük yapısal sönümlenmeye ve yatay yüksek esnekliğe sahip mekanik yapılar olduğunu, rezonans frekansının düşük ve hızlı olduğunu ve bu rezonansın kritik değerlere ulaşması durumunda kanatta yatay yönde mekanik hasarlara sebep olabileceği ileri sürmektedir. Literatürde (Kappaun *et al.* 2021) genelleştirilmiş koordinat sistemine göre traktör ve püskürtücü kanadın hareketleriyle ilgili gösterim Şekil 4’de verilmiştir. Şekil 4’de görüleceği üzere, ilaçlama sırasında traktörün sağa sola ilerlemesiyle püskürtücü kanatlarda Z eksenı boyunca dikey öteleme hareketi ile birlikte X eksenı etrafında dönme hareketi meydana gelmektedir. Bu hareketlerin özel süspansiyon ve yay mekanizmaları ile önlenemediği ancak ilaçlama sırasında oluşan

salım hareketlerinin mekanize kanadın tasarımı ve malzeme seçimi ile en aza indirilebileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4. (a) Genelleştirilmiş koordinat sistemine göre traktör ve püskürtücü kanadın hareketleri, (b) kanatta kırılmaya sebep olan salım hareketleri (Kappaun *et al.* 2021).

Bu çalışmada, konuyla ilgili literatür araştırması yapıldıktan sonra, tasarım ve imalat tecrübesiyle tarımsal ilaçlama makinelerinde kullanılan X tipi katlanabilen kanatlar ile geleneksel kanatlar tasarlanmıştır. Gerekli malzeme sabitlerine ve belirlenen deplasman değerlerine göre farklı yüklemeler altında statik FEM yapılmıştır. Tasarım farklılığı, püskürtücü kanatlarda oluşan gerilme ve gerinimler mukayese edilerek projeksiyon bilgileri elde edilmiştir.

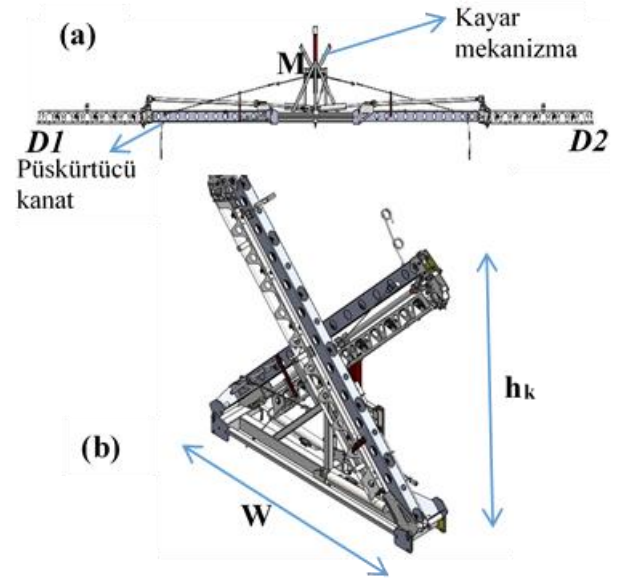
2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, çekilir ilaçlama makinesinin X tipi katlanabilen ve geleneksel katlanan olmak üzere iki farklı tasarım Solidworks programıyla modellenmiş olup, tasarım farklılığı ve avantaj ile dezavantajları izah edilmiştir. Akabinde, X tipi ve geleneksel püskürtücü kanatlar literatürde belirtilen (Blaylock 2020) zeminden 0.85m yukarıda yatay pozisyondan 50mm ve 100mm iki farklı mesafelerde sehim yapacak şekilde yüklemeler altında kanatta oluşan normal ve kayma gerilmeleri ile birlikte gerinim değerleri sonlu elemanlar analizi (FEA) ile tahmin

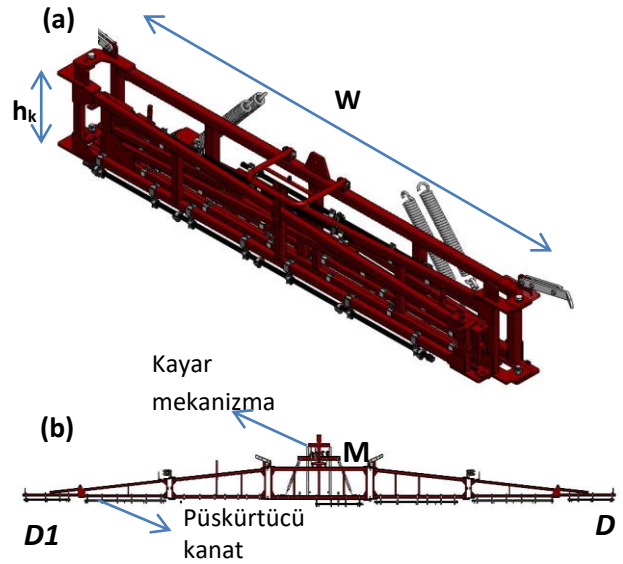
edilmiştir. Sonuçlar yorumlanarak her iki tarımsal ilaçlama kanat sisteminin imalatı için teorik bilgiler elde edilerek prototip imalat gerçekleştirilmiştir.

2.1 Tasarım ve FEA Prosedürü

Tarımsal ilaçlamada kullanılan çekilir makinelerin kanatları, geleneksel ve X tipi katlanır olmak üzere iki şekilde tasarlanmıştır. Şekil 5'de yeni nesil tarımsal ilaçlama makinesinin X tipi katlanabilen kanadın açık ve kapalı pozisyonu, Şekil 6'da ise geleneksel kanadın açık ve kapalı tasarımları verilmiştir. X tipi tarımsal ilaçlama makinesinin kanadı, kayar mekanizmasıyla Y ekeninde aşağı yukarı kayabilen sisteme sahiptir. 12m ve 15m genişlikte tarımsal ilaçlama yapabilen X tipi atlanabilen püskürtücü kanatlar, eğimli arazilerde bitkiye homojen ilaçlama mesafesinin sağlanabilmesi için komplike hidrolik sistemleriyle modernize edilmiştir. 15 m X tipi püskürtücü kanadın kapalı genişliği (W_k) 2541,25mm, kapalı yüksekliği (h_k) 2709mm, açık yüksekliği 1407mm ve ağırlığı 330kg'dır. 12m X tipi kanadın kapalı genişliği 2541mm, kapalı yüksekliği 2709mm, açık yüksekliği 1407mm ve ağırlığı 313kg'dır. 12m geleneksel püskürtücü kanadın kapalı genişliği 2700mm, kapalı yüksekliği 342mm, açık yüksekliği 342mm ve ağırlığı 64kg'dır. 15m geleneksel püskürtücü kanadın ise, kapalı genişliği 2713mm, kapalı yüksekliği 424mm, açık yüksekliği 148mm ve ağırlığı 64kg'dır. Ayrıca, geleneksel kanatların imalatında kutu St37 çelik profil kullanılmıştır. X tipi kanatlarda ise, yine aynı malzemeden sac yarı mamul, kesme, delme, bükme ve kıvrma şekillendirme yöntemleriyle imal edilmiştir. Şekillendirilmiş sac ve kutu profiller kaynaklı bağlantı ile montajlanmıştır. Her iki ilaçlama sisteminde civata somun bağlantısıyla ilaçlama makinasına tespit edilmiştir. Tarımsal ilaçlama sırasında oluşan aşırı sehimin absorbe edilebilmesi için, püskürtücü kanatlar uygulama tecrübesine bağlı olarak yay süspansiyon sistemleri ile desteklenmiştir. Tasarımsal çalışmalarda Solidworks, FEA analizlerinde Ansys Workbench mühendislik programları kullanılmıştır.



Şekil 5. Tarımsal ilaçlama makinesi için yeni X tipi katlanabilen püskürtücü kanat tasarımı, a) Kanadın açılmış hali, b) X tipi katlanmış hali.



Şekil 6. Tarımsal ilaçlama makinesi için geleneksel katlanan püskürtücü kanat tasarımı, a) Kanadın katlanmış hali, b) Açık hali.

Literatür araştırmasından sonra (Kappaun *et al.* 2021; Bets and Gordon 2020; Blaylock 2020; Önallar 2022; İtmeç ve Bayat 2017; Koç 2015), belirlenen X tipi katlanan püskürtücü kanadın ve geleneksel püskürtücünün FEA analizleri, ANSYS programı kullanılarak rijid body teorisine göre modellenmiştir. Gerekli malzeme sabitleri; 210 GPa elastisite modülü ve poisson oranı 0.3 olarak, sınır şartları kanadın makine gövdesine montajlandığı deliklerde tüm yönlerde hareket "0" olacak şekilde M noktasındaki montaj deliklerine (Şekil 7-c) silindirik

mesnet uygulanmış ve ilk yükleme koşulu (F1) kanat çırpma hareketi olarak bilinen D1 ve D2 uçtan aynı anda $-Y$ yönünde sırasıyla 50mm ve 100mm yer değiştirme uygulanmıştır. İkinci yükleme koşulunda (F2) ise; çapraz kanat hareketi olarak bilinen kanadın D1 ucundan $+Y$ yönde çapraz yönlü sırasıyla 50mm ve 100mm , eş zamanlı D2 ucundan da $-Y$ yönde sırasıyla 50mm ve 100mm yer değiştirecek şekilde uygulanmıştır. FEA neticesinde, püskürtücü genişliği boyunca oluşan maksimum von-Mises gerilme ve kayma gerilmesi, ortalama asal gerilme, von-Mises gerinim elde edilmiştir. Kapsamlı yapılan FEA analizleri, Tablo 1’de verilen Taguchi deney tasarım parametreleri ve seviyeleri L8 (2^4) ortogonal dizinde ve 4 faktör 8 analiz sayısı ile yapılmış (Tablo 2) ve elde edilen FEA sonuçları Taguchi analizi yapılarak yorumlanmıştır.

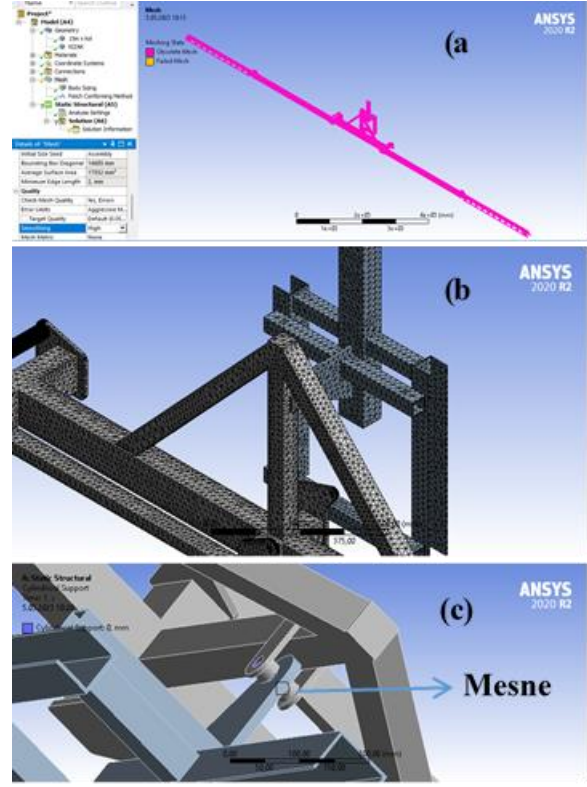
Tablo 1. Taguchi L8 (2^4) deney parametreleri ve seviyeleri.

Parametreler	Seviyeler	Seviyeler	
		1	2
A	Kanat Uzunluğu (m)	12	15
B	Yer Değiştirme Miktarı(mm)	50	100
C	Yer Değiştirme Yönü	F1 (Kanat çırpma)	F2 (Çapraz)
D	Kanat Tipi	Geleneksel	X tipi

Tablo 2. Taguchi Ortogonal Dizin Test Tasarımı L8 (2^4).

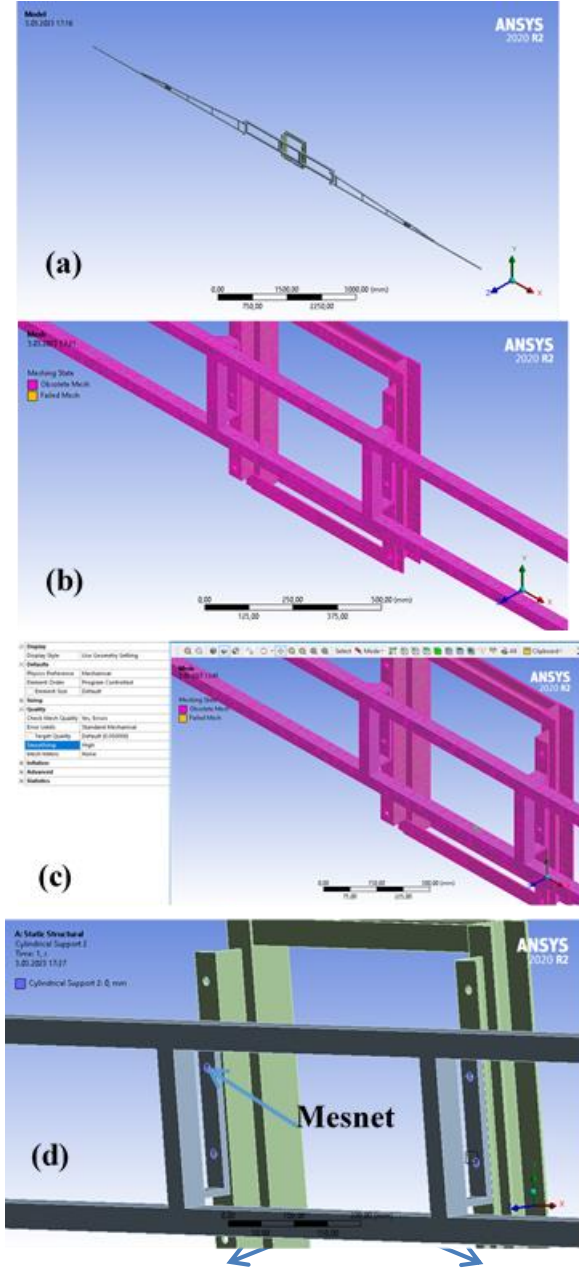
FEA Analiz No	FEA Analiz Koşulları			
	A	B	C	D
1	12	50	1	1
2	12	50	2	2
3	12	100	1	2
4	12	100	2	1
5	15	50	1	2
6	15	50	2	1
7	15	100	1	1
8	15	100	2	2

Sonlu elemanlar analizinde ANSYS 2020 Workbench mühendislik programı, sonuçların Taguchi analizinde Minitab programı kullanılmıştır. Taguchi analizi ile girdi parametrelerin sonuçlara etkisi, elde edilmiştir. FEA analizlerde, tetrahedral üçgen eleman tipi seçilmiş ve yüksek kalitede mesh yapılmıştır. Şekil 7’ de, 15m uzunluğa sahip X tipi katlanabilen ilaç püskürtücü kanadın sonlu elemanlar modeli, mesh görüntüsü, ve mesnet durumu gösterilmiştir.



Şekil 7. a) Tarımsal ilaçlama makinesinin 15m X tipi katlanabilen püskürtücü kanatın FEA modeli, b) Uygulanan yüksek mesh kalitesi, c) Silindirik mesnet uygulanan montaj delikleri.

Element boyutu beş farklı (1-20mm aralığında) büyüklükte deneme yapılarak sonuçları ihmal edilebilecek düzeyde etkileyen element boyutu seçilmiştir. İlaç püskürtücü kanat için element kenar uzunluğu 5mm ve kayar mekanizması için 10mm belirlenmiştir. 10m ve 15m geleneksel kanatların FEA’de sırasıyla 159032 ve 238548 adet element, 318064 ve 477096 node elde edilmiştir. 10m ve 15m X tipi katlanır kanatların FEA’de sırasıyla 159032 ve 280397 adet element, 373597 ve 560296 node elde edilmiştir. Mesh kalitesini arttırmak için, standart mekanik (standart mechanical) ve yüksek hassasiyet (yüksek smooting) modları açık otomatik metot kullanılmıştır. Malzeme olarak, kanadın imalatında kullanılan St37 sınıfındaki çelik malzeme seçilmiştir.



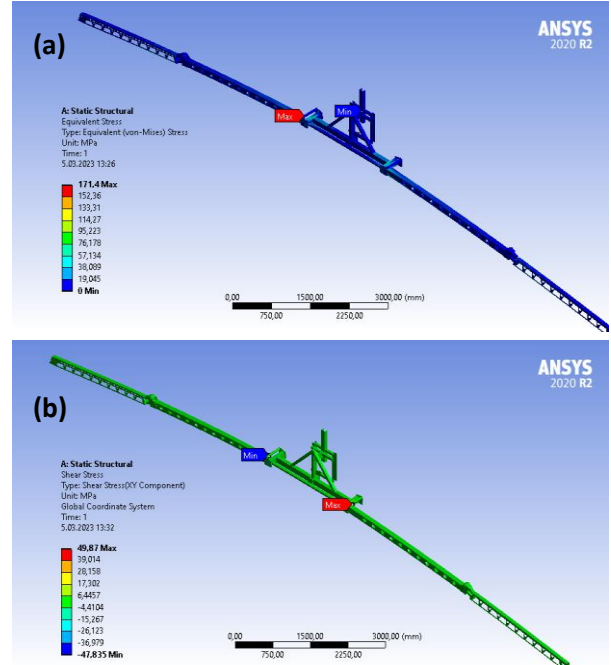
Şekil 8. a) 12m tarımsal ilaçlama makinesi püskürtücü kanatın FEA modeli, b ve c) Uygulanan yüksek mesh kalitesi, d) Silindirik mesnet uygulanan montaj delikleri.

2. FEA Sonuçları

2.1 Tasarımsal Farklılığın Değerlendirilmesi

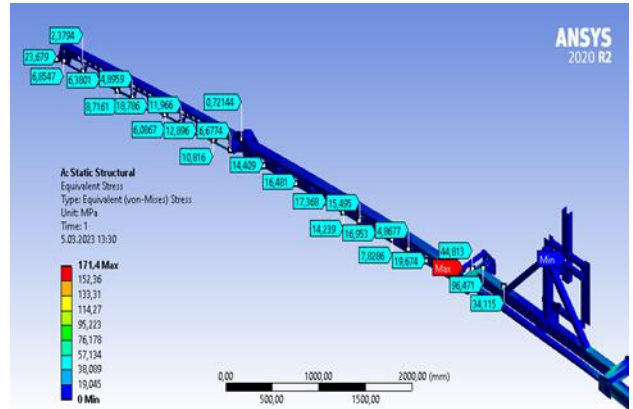
Aynı şartlarda yapılan FEA’de, gerilme ve gerinim sonuçlarının püskürtücü kanadın tasarımına, yer değiştirme tipine ve şiddetine, kanadın uzunluğuna bağlı olarak değiştiği görülmüştür. FEA sonuçlarından seçilen 4 adet sonlu elemanlar analizlerinin sonuçları Şekil 9 ve Şekil 16 arasında

verilerek yorumlanmıştır. Şekil 9’da 15m genişliğe sahip X tipi katlanan tarımsal ilaç püskürtücü kanat çırpma denilen her iki uçtan –Y yönünde 50mm deplasmana sebep olan F1 yüklemesi altında (5 nolu FEA analiz) meydana gelen bileşke von-Mises gerilme ve kayma gerilmesi dağılımı verilmiştir.



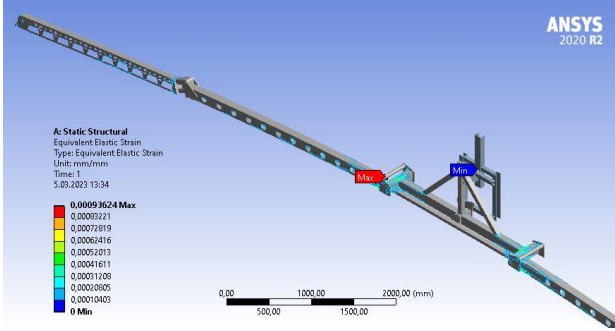
Şekil 9. 15m X tipi katlanan tarımsal ilaç püskürtücü kanadın her iki ucundan -50mm deplasman sonucu a) Bileşke von-Mises gerilme ve b) Kayma gerilmesi dağılımı (5 nolu FEA analiz).

Şekil 9’da görüleceği üzere, püskürtücü kanadın katlandığı mafsalda 171.4 MPa maksimum bileşke gerilme ile birlikte aynı mafsalda –47.835 MPa kayma gerilmesi meydana gelmiştir.



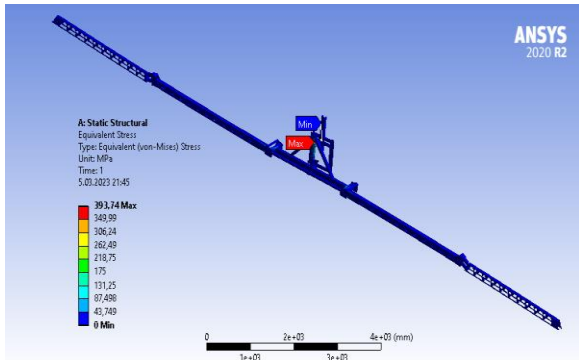
Şekil 10. 15m X tipi katlanan von-Mises bileşke gerilmenin kanat üzerinde dağılımı.

Karmaşık ve ince kesitli saçtan imal edilmiş püskürtücü kanadın bünyesinde 0 ila 40 MPa aralığında von-Mises gerilme konsantre olmuştur (Şekil 10). Ayrıca kanadın ince kesitli bölgelerinde oluşan kayma gerilmesinin -4.4 MPa ila 6.6 MPa arasında olduğu anlaşılmıştır. Şekil 11’de ise püskürtücü kanatta oluşan gerinim akışı gösterilmektedir.



Şekil 11. 15m genişliğe sahip X tipi katlanan von-Mises bileşke gerinimin kanat üzerinde dağılımı.

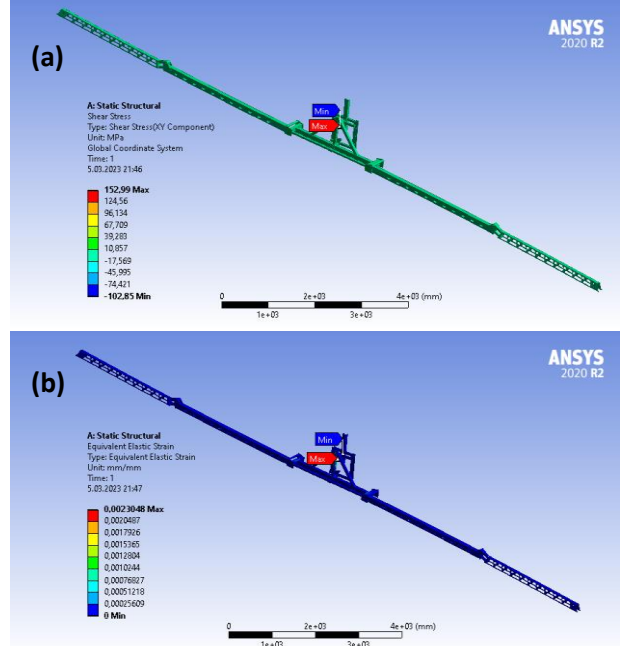
Şekil 11’e göre maksimum gerinim kanadın katlandığı mafsalda 0.09221 mertebesinde gerçekleşmiş ve kanadın diğer kesitlerinde ortalama 0.020805 gerinim oluşmuştur. Kanadın genelinde oluşan gerinimin, mafsal bağlantısında oluşan gerinimden 4.6 kat daha düşük değerde olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde püskürtücü kanadın ince kesitli ve tarım ilacı püskürtme memelerinin montajlı olduğu bölgelerdeki kayma gerilmesinin, kanadın katlandığı mafsalda oluşan erilmesinde yaklaşık 9 kat düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 12’de, 8 numaralı analize ait gerilme analizi verilmiştir.



Şekil 12. 15m genişliğe sahip X tipi katlanır kanadın çapraz yükleme (F2) ile von-Mises bileşke gerilme dağılımı (8 numaralı FEA).

Şekil 12’de görüleceği üzere, 15m uzunluğa ve X tipi katlanan kanadın bir ucundan $-Y$ yönünde 100mm ve diğer ucundan $+Y$ yönünde 100mm çapraz yer değiştirmesi sonucu oluşan yükleme altında, maksimum bileşke gerilme kanatta değil de, kanadın ilaçlama makinesine montajlandığı kayar mekanizmada 393.74 MPa şiddetinde meydana gelmiştir. Montaj konstrüksiyona göre daha karmaşık ve ince kesitli kanatta ise 0 ila 87 MPa von-Mises bileşke gerilme görülmüştür. Çapraz yükleme durumunda, montaj konstrüksiyonda 152.99 MPa maksimum kayma gerilmesi görülmüştür. Kanat gövdesinde de, -12.54 MPa ile $38,26$ MPa arasında değişen kayma gerilmesi elde edilmiştir. Bu durum Şekil 13-a’da gösterilmiştir. Şekil 13-b ise 0.23 gerinimin yine kanadın tarımsal ilaçlama makinesine montajlandığı yatağa yakın bölgede meydana geldiğini göstermektedir.

Şekil 13. 15m genişliğe sahip X tipi katlanan kanadın

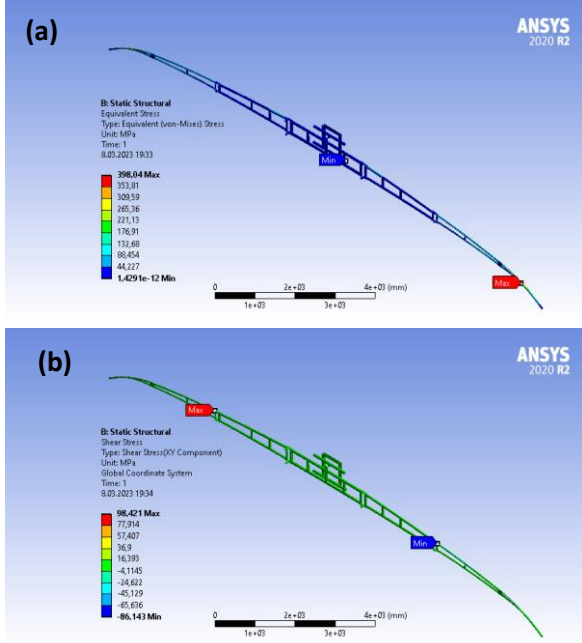


çapraz yükleme sonucu a) kayma gerilmesi dağılımı, b) von-Mises bileşke gerinimin kanat üzerinde dağılımı.

Yeni X tipi katlanan tarımsal ilaç püskürtücü kanadın $-Y$ eksenini boyunca aşağı yönlü salınım hareketinde meydana gerilme ve gerinimlerin kanat mafsalı üzerinde konsantre olurken, X eksenine göre çapraz salınım hareketiyle oluşan gerilme ve gerinimler kanadın montaj deliğine yakın bölgede yoğunlaşmıştır. Bu durum, kanat çırpma hareketi

olarak ta adlandırılan F1 yükleme durumunun kanadın mafsallarını zorladığı ve -Y yönünde deplasmanın artmasına karşı önlem alınması gerektiği ile ilgili ön bilgi vermektedir. Şekil 14'de 15m uzunluğa sahip geleneksel katlanan püskürtücüdeki von-Mises bileşke gerilme ve kayma gerilmesi dağılımı (7 nolu FEA) verilmiştir.

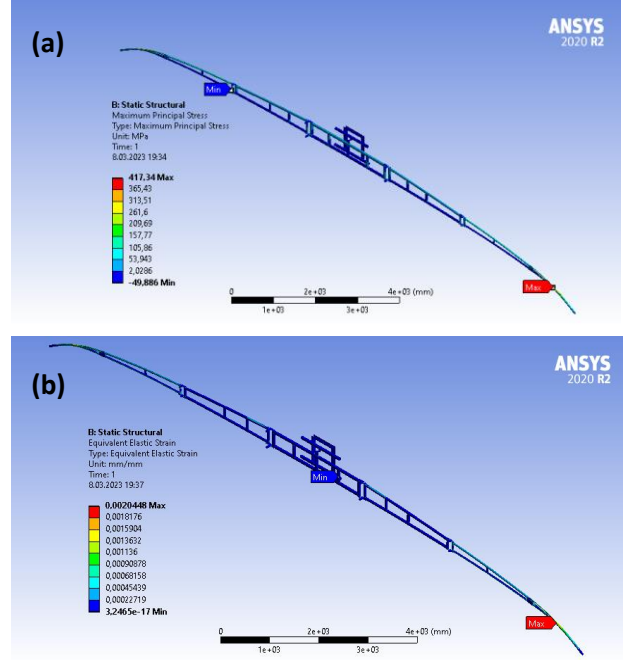
Şekil 14. a) 15m uzunluğa sahip ve geleneksel katlanan kanatta F1 yükleme ile oluşan



von-Mises bileşke gerilme dağılımı, b) Kayma gerilmesi dağılımı (7 nolu FEA).

Şekil 14-a'da görüleceği üzere, 398,04 MPa maksimum bileşke gerilme kanadın uca yapın profil bağlantısında meydana gelmiştir. Benzer olarak, aynı profil bağlantısının olduğu yerde 98.421 MPa maksimum kayma gerilmesi görülmüştür. Bu sonuç, konvansiyonel katlanan püskürtücü kanadın daha fazla risk altında çalıştığı ve kanatta oluşan maksimum asal gerilmenin ise kanadın ucuna daha yakın profilin kaynak bağlantısında yoğunlaşması ile desteklenmektedir. Bu durum Şekil 15-a'da görülmektedir. Benzer olarak, maksimum gerininin %0.20448 mertebesinde kanadın uç bölgesine yakın profil bağlantısında lokalize olduğu Şekil 15-b'de görülmektedir. Ayrıca, Şekil 14'e göre, kanadın genel yapısında 44 MPa ile 132 MPa arasında değişen bileşke gerilme ile birlikte -24 MPa ile 16 MPa arasında değişen kayma gerilmesinin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu gerilme değerlerinin X

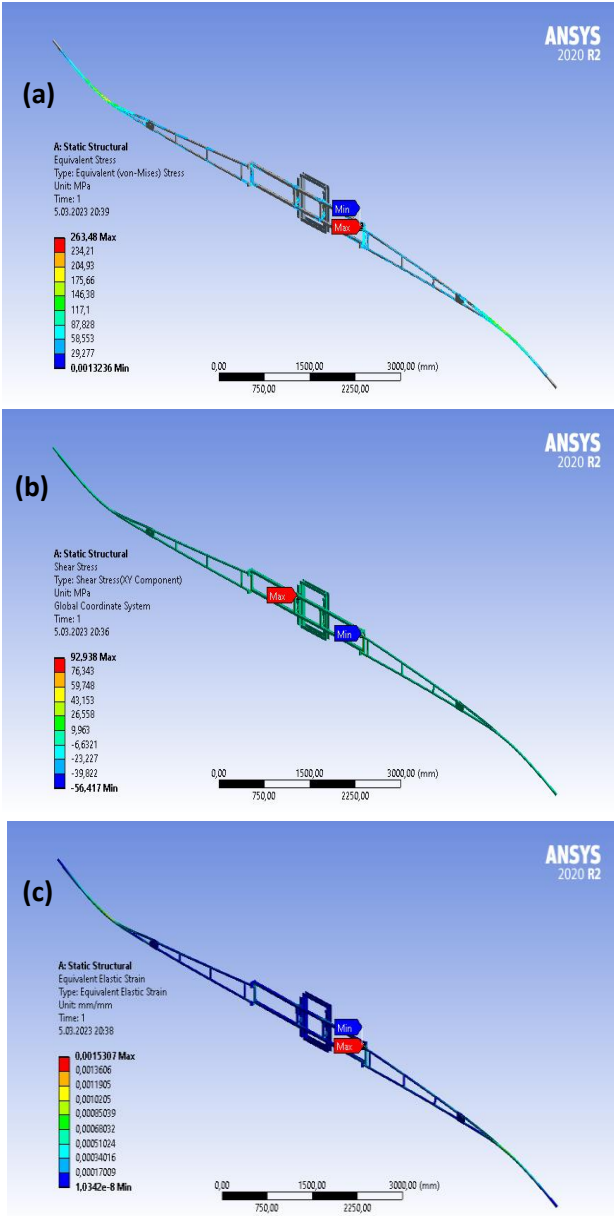
tipi katlanabilen yeni püskürtücü kanatta oluşan gerilme değerlerinden daha büyük olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni, geleneksel katlanan püskürtücü kanatta çelik profil kullanılmış, diğer yandan, X tipi kanadın imalatında profil yerine hafifleştirilmiş delme ve bükme uygulanmış topolojik tasarıma sahip çelik sac kullanılmıştır bu da kanattaki gerilme değerlerinin düşmesine katkı sağlamıştır.



Şekil 15. a) 15m uzunluğa sahip ve geleneksel katlanan kanatta F1 yükleme ile oluşan maksimum asal gerilme dağılımı, b) Kayma gerilmesi dağılımı.

Şekil 16'da 12m genişliğe sahip geleneksel katlanan kanadın $\pm 100mm$ çapraz salınımına sebep olan F tipinde yükleme durumunda elde edilen von-Mises bileşke gerilme ve kayma gerilmesi sonucu verilmiştir. Şekil 16-a'da görüleceği üzere, 263.48 MPa maksimum bileşke gerilmenin kanat profil birleşiminde ve uç bölgelerdeki profillerde de maksimum gerilmeye yakın değerde gerilme meydana gelmiştir. Kanat genişliğinde, 0 ile 90 MPa arasında değişen von-Mises bileşke gerilme görülmüştür. Bununla birlikte, kanat gövdesinin profil birleşiminde 92.938 MPa maksimum kayma gerilmesi (Şekil 16-b), ve kanat gövdesinin genelinde de yaklaşık -6 MPa ile 26 MPa arasında değişen kayma gerilmesi görülmüştür. Bu gerilme değerlerinin aynı bağlantıda, %0.15307 maksimum

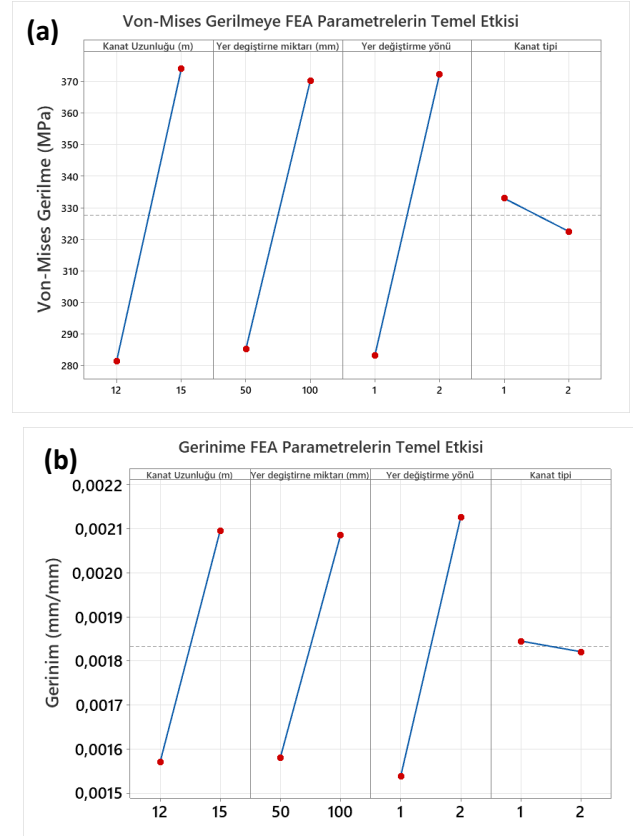
gerinime sebep olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum Şekil 16'da gösterilmiştir.



Şekil 16. a) 12m geleneksel katlanan kanadın $\pm 100mm$ çapraz yükleme (F2) sonucu elde edilen von-Mises bileşke gerilme, b) Kayma gerilmesi, c) von-Mises bileşke gerinim (7 nolu FEA).

Taguchi deney tasarımına (Tablo 2) göre yapılan sekiz adet (L8) sonlu elamanlar analizinde; 32 adet gerilme ve gerinim sonucu elde edilmiş olup, bu sonuçların tümü Taguchi analizi yapılarak yorumlanmıştır. Taguchi analizlerinde; Tablo 1'de verilen parametreler girdi parametresi olarak, kanatta elde edilen maksimum von-Mises bileşke gerilme, maksimum von-Mises bileşke gerinim,

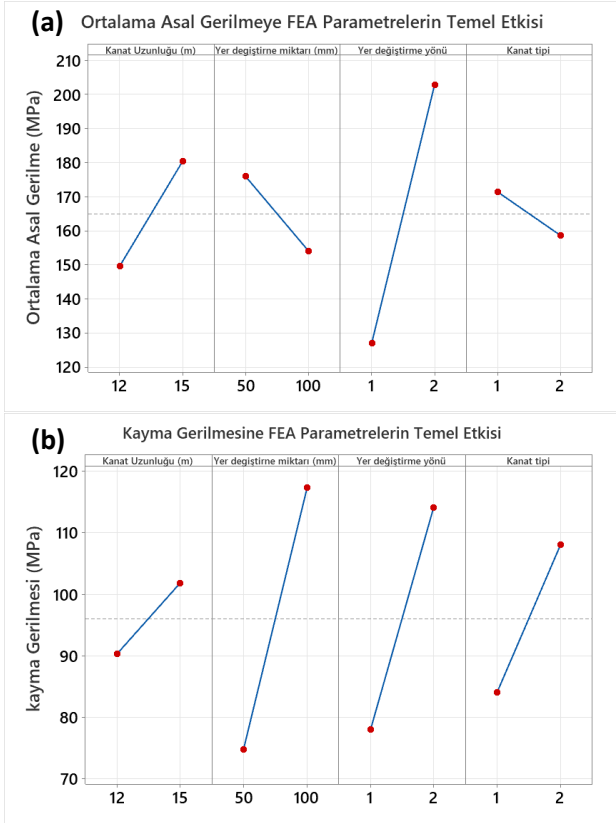
maksimum kayma gerilmesi ve ortalama asal gerilme çıktı olarak tanımlanmıştır. Yapılan Taguchi analizinde en küçük gerilme en küçük gerinim ve kanat dışı gerilme konsantrasyonu en iyi sonuç olarak seçilmiş ve çıktı parametrelerine girdi parametrelerinin etkisi tayin edilmeye çalışılmıştır. Şekil 17 ve Şekil 18'de de tarımsal ilaçlama makinesinin iki farklı püskürtücü kanadının FEA sonuçlarının Taguchi analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 17. a) FEA analiz parametrelerinin von-Mises bileşke gerilmeye etkisi, b) von-Mises bileşke gerinime etkisi.

Şekil 17-a'ya göre, kanat uzunluğu 12m'den 15m'ye arttırıldığında, çapraz yer değiştirme değeri $\pm 100mm$ olması durumunda von-Mises bileşke gerilme belirgin olarak artarken, kanat tasarımının X tipi katlanabilen olması durumunda da bileşke gerilmeye nispeten azalma eğilimi görülmüştür. Bileşke gerilmeyi kanat uzunluğu parametresi en fazla etkileyen değişken olmuştur. Kanat tipinin von-Mises bileşke gerinime etkisi çok daha düşük elde edilmiştir. Bileşke gerinime en büyük etki çapraz yükleme koşullarında görülmüştür. Şekil 18 püskürtücü kanatta oluşan ortalama asal gerilme ve

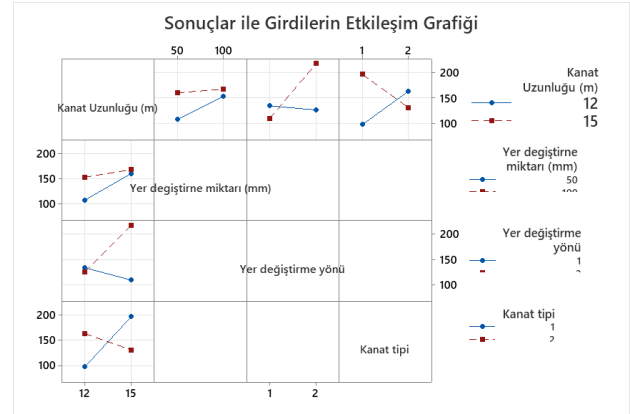
kayma gerilmesi üzerine FEA girdi parametrelerinin etkisini göstermektedir.



Şekil 18. Püskürtücü kanatta oluşan ortalama asal gerilme ve kayma gerilmesi üzerine FEA girdi parametrelerinin etkisi

Şekil 18-a'da göre, ortalama asal gerilme yer değiştirmenin çapraz salınımlı olması durumunda belirgin bir şekilde artarken, X tipi kanatta oluşan asal gerilme düşüş eğilimindedir. Kanat uzunluğu, asal gerilmeyi yer değiştirme parametresinden sonra ikinci etkileyen parametre olmuştur. X tipi kanat tasarımı kayma gerilmesinin artışına sebep olmuş, bunun nedeni kanatın imalatında şekillendirilmiş sacın kullanılması olarak değerlendirilmiştir. Ancak, bu artışın oluşan maksimum kayma gerilmesi bakımından kanadın dışında kayar mekanizmada yoğunlaştığı, kanadın genelindeki kayma gerilmesinin maksimum kayma gerilmesinden on kat daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 9). Kayma gerilmesinin, çapraz yüklemeye (F2) ± 100 mm deplasman sonucu en fazla artış eğiliminde olduğu Şekil 18-b'den anlaşılmaktadır. Taguchi analizlerinde S/N grafikleri girdi parametrelerinin çıktılara somut etkisini ve en

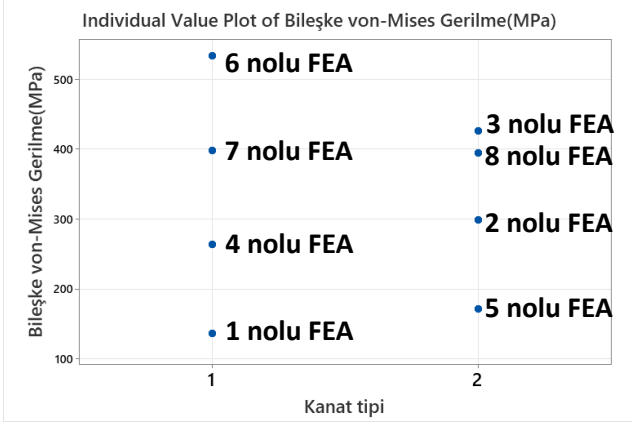
iyi koşulun tayini için önem arz etmektedir. Yapılan Taguchi analizinde, S/N grafikleri sonuçların en küçük değeri en iyi (smaller is better) yaklaşımına göre belirlenmiş ve Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 19. FEA analiz parametrelerinin sonuçlarla etkileşimiyle ilgili S/N grafikleri

Tüm gerilme ve gerinim sonuçları en düşük en iyi yaklaşımına göre yapılan Taguchi analizinde, çapraz yüklemeye durumu, yer değiştirme ± 50 mm'den ± 100 mm'ye artması halinde kanadın dışında kayar mekanizmada daha düşük gerilme konsantrasyonu elde edilmiş ve 12m X tipi katlanır kanat avantaj sergilemiştir. Öte yandan, ilaçlama genişliğini belirleyen kanat uzunluğu 15m'ye artırılması durumunda geleneksel kanat tipinin avantajlı hale geldiği yorumlanmıştır. Koç (2015)'un yaptığı çalışmada, alüminyum tarımsal ilaçlama makinesi kanatlarında 27mm toplam deformasyona karşılık 189 MPa bileşke gerilme; çelik kanatlarda 19mm deformasyona karşılık 399.67 MPa bileşke gerilme elde etmiştir. Manea *et al.* (2018), değişik yapıya sahip tarımsal ilaçlama püskürtücü kanatların mekanik performanslarını Ansys programıyla analiz etmişlerdir. Rijit body teorisi kullanılarak yapılan lineer statik analizleri sonucunda, 7mm deplasmana karşı 229 MPa bileşke gerilme elde etmişlerdir. Bu çalışmada, geliştirilen yeni X tipi katlanır püskürtücü gövdesinde -Y yönünde 50mm deplasmana karşılık 171,4 MPa bileşke gerilme elde edilmiştir. Dudda (2018), Ansys ile tarımsal ilaçlama püskürtücülerinin dayanım analizini gerçekleştirmiştir. Kutu profillerden oluşturulan kanadın FEA' de 24mm deplasmana karşı 148 MPa maksimum gerilmeyi elde ettiğini rapor etmiştir. Bu çalışmada, kutu profil ve şekillendirilmiş sacdan tasarlanan iki farklı

tarımsal ilaçlama püskürtücü kanatlarında daha yüksek deplasman değerleri ve iki farklı yükleme tipinin gerilme ve gerinime etkisi detaylıca araştırılmıştır. Sekiz farklı FEA ile elde edilen von-Mises bileşke gerilme sonucu Şekil 20’de verilmiştir.



Şekil 20. Taguchi L8’e göre yapılan FEA’de kanatlarda meydana gelen von-Mises bileşke gerilme değerleri.

3. Sonuçlar

Tarımsal ilaçlama makinelerinde yaygın kullanılan geleneksel katlanabilen ilaç püskürtücü kanatlar ve X tipi katlanır tasarlanan püskürtücü kanatlara, kanat çırpma koşulu (F1 yükleme) ve çapraz hareket koşulu (F2 yükleme) ile yapılan FEA analizinde aşağıda sıralanan sonuçlar elde edilmiştir:

- 1. FEA’ de, geleneksel katlanan kanatta 137.29 MPa von-Mises bileşke gerilme ve –Y yönde her iki uçta 50mm deplasman (F1) ile meydana gelmiştir. 1.8 güvenlik faktörü elde edilmiştir. 5. FEA’ de, X tipi kanatta 171.4 MPa von-Mises bileşke gerilme ve –Y yönde her iki uçta 50mm deplasman (F1) ile meydana gelmiştir ve güvenlik faktörü 1.45’dir. Bu sonucun, literatürde belirtilen (Manea *et al.* 2018; Dudda 2018), kanat tasarımı FEA analiz sonuçlarından daha iyi olduğu anlaşılmıştır.
- X tipi katlanabilen kanatta oluşan bileşke gerilme ve gerinim, ortalama gerilme; geleneksel kanatta oluşan sonuçlara göre düşüş eğilimindedir. Ancak, X tipi kanat şekillendirilmiş saçtan imal edildiği için kayma gerilmesi nispeten artış eğiliminde olmuştur.

- 12m’den daha geniş X tipi püskürtücü kanadın 50mm’den daha fazla çapraz ve kanat çırpma ihtimaline karşın, püskürtücü kanadın kayar mekanizma ile bir zincir tarafından desteklenmesi ve püskürtücünün makine gövdesine montajında $\pm Y$ eksenince oynar yatak kullanılması önerilebilir ve böylece efektif ilaçlama genişliğinin arttırılabileceği düşünülmektedir.
- FEA analizlerinde elde edilen maksimum gerilme geleneksel kanatların gövdesinde oluşurken, X tipi kanatlarda ise kayar mekanizmada yoğunlaşmıştır. Bu durumun, X tipi katlanabilen püskürtücü kanatları tarımsal ilaçlama sırasında daha yüksek rijit davranış ile avantajlı hale getireceği düşünülmektedir.
- X tipi kanatta oluşan gerilmenin, kayar mekanizmada lokalize olan maksimum bileşke gerilmeden 4.6 kat daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 10). Geleneksel kanadı oluşturan kutu profillerin kaynaklı birleşim bölgelerinde, X tipinden daha yüksek bileşke gerilme yoğunlaşmıştır. Bu durumun, geleneksel kanatlara uygulanan kaynak kalitesinin arttırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu yayın, Önallar Tarım Makineleri A.Ş. firmasının ONAL-T-2022-005 nolu Tasarım Merkezi projesinden üretilmiştir. Yazarlar, katkılarından dolayı Önallar firmasına teşekkür etmektedirler.

4. Kaynaklar

- Alves A.F., 2013. Finite elements. The basis of CAE technology. São Paulo, 6 ed.
- Baijing, Q., Ning, Y., Xichao, X., Xianping, G., Chundun, W., 2014. Ideal spray boom response extraction with front and rear tires excited by step track. *Trans. Chin. Soc. Agric. Mach.*, **2**, 55–60.
- Benez, R.C., Antuniassi, U.R., Chechetto, R.G., Motta, A.A.B., Carvalho, F.K., 2016. Behavior of a sprayer boom stabilization system in vertical and horizontal movements, *Energia na Agricultura*, **31 (1)**, 1–9.

- Bisesi, M. and Koren, H., 2003. Handbook of environmental health: Biological, chemical, and physical agents of environmentally related disease. CRC press Boca Raton, New York, 824.
- Blaylock K.R., 2020. Active air spring control as a method of agricultural sprayer boom system suspension, Iowa State University, Master Theses, Agricultural and Biosystems Engineering, USA, 62.
- Cui, L.F., Xue, X.Y., Ding, S.M., Le, F.X., 2019. Development of a DSP-based electronic control system for the active spray boom suspension. *Comput. Electron. Agric.*, **166**, 105024.
- Cui, L., Xue, X., Ding, B. Qiao, Le, F., 2017. Analysis and test of dynamic characteristics of large spraying boom and pendulum suspension damping System. *Trans. Chin. Soc. Agric. Eng.* **33 (9)**, 61–68.
- Dudda, W., 2018. Strength analysis of a boom sprayer with the use of CAD/CAE systems. *Mechanik*, **91 (7)**, 549–551.
- Engelen, K., 2008 Passive damping of flexible spray boom structures. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Faculteit Ingenieurswetenschappen.
- Ergene, B., Bolat, Ç., 2023. Simulation of Fused Deposition Modeling of Glass Fiber Reinforced ABS Impact Samples: The Effect of Fiber Ratio, Infill Rate, and Infill Pattern on Warp and Residual Stresses. *Hittite Journal of Science and Engineering*, **10 (1)**, 21-31.
- Gil, E., and Badiola, J., 2007. Design and verification of a portable vertical patternator for vineyard sprayer calibration. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, **23 (1)**, 35-42.
- Griffith, J., Streliaoff, B., & Schnaider, J., 2012. The Hockley Index. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*. doi:10.13031/2013.41775.
- Herbst, A., Osteroth, H.J., Stendel, H., 2018. A novel method for testing automatic systems for controlling the spray boom height. *Biosystems Engineering*, **174**, 115-125.
- Ilca, A., Boz, A.F., 2018. Design of a nozzle-height control system using a permanent magnet tubular linear synchronous motor. *Tarım Bilimleri Dergisi*, **24**, 374-385.
- İtmeç, M., ve Bayat, A., 2017. Comparison of boom design parameters of three different tractor mounted domestically manufactured field crop sprayer booms. *Journal of Agricultural Machinery Science*, **13 (2)**, 99-105.
- Jeon, H.Y., Womac, A.R., Gunn, J., 2004. Sprayer boom dynamic effects on application uniformity. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **47(3)**, 647-658.
- Jing, L., Wei, X., 2023. Spray deposition and distribution on rice as affected by a boom sprayer with a canopy-opening Device. *Agriculture*, **13**, 94. <https://doi.org/10.3390/agriculture13010094>
- Kappaun, R., de Meira Junio, A.D., Walber, M., 2021. Parameters for Modelling Passive Suspensions of Spray Bars. *Engenharia Agrícola*, **41 (3)**, 368-378.
- Koç, C., 2015. Structural analysis of field sprayer booms. *Tarım bilimleri Dergisi*, **23**, 147-155.
- Kurt, A., 2009, Modelling of the cutting tool stresses in machining of Inconel 718 using artificial neural networks. *Expert Syst Appl*, **36(6)**, 9645–9657
- Lipinski, A.J., Lipinski, S., Burg, P., Sobotka, S.M., 2022. Influence of the instability of the field crop sprayer boom on the spraying uniformity. *Journal of Agriculture and Food Research*, **10**, 10432.
- Langenakens, J.J., Clijmans, L., Ramon, H., De Baerdemaeker, J., 1999. The effects of vertical sprayer boom movements on the uniformity of spray distribution. *J. Agric. Eng. Res.*, **74 (3)**, 281–291.
- Mahendran, M., 2007. Applications of finite element analysis in structural engineering: In Siva Prasad, N. and Sekar, A.S. and Krishnapillai, S., Eds. Proceedings International Conference on Computer Aided Engineering, India, 38-46,
- Manea, D., Gidea, M., Marin, E., Mateescu, M., 2018. Simulation of mechanical parameters of sprayer boom. *Engineering for Rural Development*, **23**, 45-53.
- Miles, L.T., 2018. Developing general procedure to quantitatively analyze boom height control

performance on self-propelled agricultural sprayers.
Iowa State University, Agricultural Engineering,
Graduate Thesis, USA, 86.

Önallar, 2022. Agricultural spreyers, Erişim:
<https://onallar.com.tr/#0> (12.03.2023).

Tang, L., Huang, J., Xie, L., 2011. Finite element modeling and simulation in dry hard orthogonal cutting AISI D2 tool steel with CBN cutting tool. *Int J Adv Manuf Technol.*, **53**, 1167–1181.

Yan, J., Xue, X., Cui, L., Ding, S., Gu, W., Le, F., 2021. Analysis of dynamic behavior of spray boom under step excitation. *Appl. Sci.*, **11**, 10129.

Wu, J., Miao, Y., 2016. Dynamic characteristic analysis of boom for wide sprayer with different exciting sources. *Trans. Chin. Soc. Agric. Eng.*, **28**, 39–44.

Yalçın, B. , Ergene, B. & Nar, S. 2019. 1.2367 takım çeliğinden imal edilmiş enjeksiyon yolluk burcunda hasar analizi ve geometrik tasarımda iyileştirme ile hasarı önleme. *Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi*, **11 (3)**, 137-146.

Yalçın, B., Yılmaz, N., Kurt, A., 2018. Tool stresses in soft and hard finish turning with low content CBN tool by finite elements analysis. *ACTA Physica Polonica A*, **134 (1)**, 48-56.

Zang, B., Bagchi, A., 1994. Finite element simulation of chip formation and comparison with machining experiment. *J Eng Ind.*, **116**, 289–297.

Zhuang, T., Yang, X., Dong, X., Zhang, T., Yan, H., Sun, X., 2018. Research status and development trend of large self-propelled sprayer booms. *Trans. Chin. Soc. Agric.*, **49**, 189–198.

Araştırma Makalesi / Research Article

Demir Esaslı Sert Dolgu Kaplamaların Karakterizasyonu ve Kırılma Tokluğunun İncelenmesi

Melis YURDDASKAL¹¹Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü

e-posta: melis.yurddaskal@ege.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8774-3848>

Geliş Tarihi: 02.11.2022

Kabul Tarihi: 02.05.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Sert dolgu kaplama;
Mikroyapı; Makro
indentasyon kırılma
tokluğu; Palmqvist
çatlağı

Metal bileşenler genellikle kırılmalarından değil, aşınmalarından, orijinal boyutlarını ve kullanılabilirliklerini kaybetmelerinden dolayı amaçlandığı gibi çalışmazlar. Sert dolgu kaplamalar, endüstride kullanılan bileşenlerin/aletlerin ömrünü uygun maliyetle arttırmasından ötürü oldukça popüler olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ferrokrom ve ferroboron tozu ilavesiyle masif tel ve krom karbür içerikli özlü tel kullanılarak S235JR çeliğinin yüzeyi metal ark kaynağı tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Kaplamaların makro ve mikro sertlik testleri yapılmış, mikroyapı incelemeleri ve faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sert kaplamalarda oluşan sert fazların kaplamanın kırılma tokluğu üzerindeki etkisini göstermek amacıyla indentasyon tekniği kullanılarak oluşan Palmqvist çatlakları ile kırılma toklukları hesaplanmıştır. Kaplamada oluşan sekonder sert faz morfolojisinin kırılma tokluğu üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmüştür.

Characterization and Fracture Toughness Investigation of Iron Based Hardfacings

Abstract

Keywords

Hardfacing;
Microstructure; Macro-
indentation fracture
toughness; Palmqvist
crack

Metal parts frequently fail to perform as intended not because they break but because they deteriorate over time and lose their original shape and functionality. Because they cost-effectively extend the life of components and tools, hardfacing coatings are very common in industry. In this study, the surface of S235JR steel was coated using metal arc welding technique, using massive and chrome carbide cored wires with the addition of ferrochrome and ferroboron powders. Macro and micro hardness tests, microstructure studies and phase analyzes of the coatings were carried out. The hard phases' effects on the coating's fracture toughness were demonstrated using the indentation technique, and the formation of Palmqvist cracks was used to calculate fracture toughness. It was observed that the morphology of secondary hard phases formed in the coating had a positive effect on the fracture toughness.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Sert dolgu kaplamalar malzemelerin sertliğini ve aşınma özelliklerini iyileştirmek için çeşitli kaynak yöntemleri kullanılarak metalik bir bileşen üzerine belirli bir alaşım malzemesinin kaplanması ile elde edilir. Metaller için istenen aşınma, darbe, korozyon ve ısı şok direnci gibi özellikleri karşılayabilen çeşitli alaşımlar vardır. Kaynak, bu gereklilikleri yerine getirmek ve sert dolgu alaşımlarını uygulamak için kilit bir teknolojidir (Garbade *et al.* 2021). Sert dolgu

kaplamaların düşük maliyetli olması yaygın kullanımlarına neden olmaktadır. Böylelikle aşınan parçanın %25'ine varan maliyetlerle o parçayı yeniden kullanıma kazandırmak mümkündür. Ayrıca aplanan malzemenin ömrünü 30 ila 300 kat uzatır ve arıza süresini ve yedek parça stoklarını azaltmaya olanak sağlar. Bununla birlikte, sert dolgu bileşenleri daha ucuz ana metalden üretilebilir (Ahn 2013). İki yüzey birbirine temas ettiğinde ve biri diğerinden daha sert olduğunda, abrasiv aşınma oluşur.

Özellikle tarım ve madencilik ekipmanlarında mekanik bileşenlerin sertliğini ve abrasiv aşınma direncini artırmak için sert kaplamalara başvurulur. Parçacıkların boyutu, malzemelerin aşınma direnci üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Coronado *et al.* 2009).

Sert kaplama için, korumalı metal ark kaynağı (Nikolić *et al.* 2021), özlü ark kaynağı (Cardoso *et al.* 2022), toz altı kaynağı (Patel, Wanare, and Kalyankar 2021), gazaltı kaynağı (Kravchenko, Kartsev, and Kuznetsov 2021), toz püskürtme (Patel *et al.* 2021), Yüksek Hızda Oksi Yakıt Püskürtme (HVOF) (Aoudia *et al.* 2020), plazma transferli ark (Srimath and Sathyabalan 2020), elektrik ark (Singh *et al.* 2022), tungsten soy gaz kaynağı (TIG) (Krzysztof *et al.* 2019) gibi çeşitli kaynak yöntemleri kullanılır.

Sert kaplamalarda dolgu malzemesi olarak masif ve/veya özlü tellerin kullanımı endüstriyel uygulamalarda sıklıkla karşılaşılan bir yöntemdir. Düşük alaşımlı çelikte sert kaplamalar için uygun malzemelerin seçilmesi maliyetleri büyük ölçüde azaltabilir (Yang *et al.* 2013). Ancak bazı durumlarda istenen özellikleri elde edebilmek için kullanılması gereken tel miktarı maliyeti oldukça arttırabilir. Kaynak işlemine toz ilavesi ise, kaynak alaşımı özelliklerini geliştirmek için kullanılan en ekonomik yollardan biridir (Srikarun and Muangjunburee 2018).

Metalik sert dolgu malzemelerinin aşınma ve triboloji özellikleri genellikle WC, Cr₃C₂, VC, Al₂O₃, Mo ve TiC (Hou *et al.* 2007; Rakanopoulou *et al.* 2014; Celik 2013) gibi sert partiküller tarafından güçlendirilir. Aşınmaya dayanıklı demir bazlı sert dolgu alaşımlarının mikro yapısı, östenit, ferrit, perlit veya martensit matrisi içerisinde sert fazlar-özellikle karbürler, borürler veya krom, demir, niyobyum, tungsten ve vanadyum karboborürleri-içerebilir. Yapılan bazı çalışmalarda yapıdaki karbürlerin kırılma davranışının Fe bazlı sert dolgu alaşımlarının aşınma direncini etkileyebileceği bildirilmiştir (Correa *et al.* 2007; Doğan and Hawk 1995; Coronado 2011). Bu tür fazların kırılma davranışı, kırılma tokluğu testleri kullanılarak incelenebilir. Ancak Fe esaslı sert dolgu alaşımlarında çok sayıda katılma çatlak görüldüğünden, Charpy ve CTOD Testi (Crack Tip Opening Displacement Test (Çatlak Ucu Açma Yer Değiştirme)) için numune hazırlamak

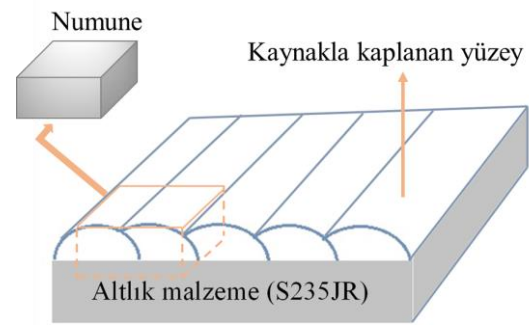
oldukça zordur. Bu nedenle, Fe bazlı sert dolgu alaşımlarının kırılma tokluğu hakkındaki literatürün sınırlı olduğu görülmektedir. Bu durumu ortadan kaldırmak için son yıllarda indentasyon tekniği geliştirilmiştir. İndentasyon tekniği ile çok daha hızlı ve basit bir şekilde sonuç alınabilmektedir (Moradkhani *et al.* 2013)

Bu çalışmada da S235JR çeliğinin yüzeyi metal ark kaynak yöntemi ile krom karbür içerikli özlü tel ve masif tele sırasıyla ferrokrom ve ferrobor toz ilavesi yapılarak kaplanmıştır. Sert kaplamaların içyapısı, oluşan fazlar, sertlikleri ve kırılma toklukları araştırılmıştır. Böylelikle sert kaplamalarda sıklıkla kullanılan karbür ve borür fazlarının kırılma tokluğu üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Malzemelerin Üretilmesi

Bu çalışmada kullanılan numuneler 5 mm kalınlığındaki S235JR çeliğinden plakanın üzerine elektrik ark yöntemiyle sert dolgu kaplanarak üretilmiştir (Şekil 1) (Durmuş *et al.* 2018). Kaplamalarda kullanılan toz ve kaynak teli kimyasal bileşimleri Çizelge 1 ve Çizelge 2'de, kaplama içerikleri ve üretim parametreleri ise sırasıyla Çizelge 3 ve Çizelge 4'te verilmiştir. Kaplama öncesi çelik malzemeye herhangi bir ön ısıtma işlemi uygulanmamıştır.



Şekil 1. Üretilen numunelerin şematik gösterimi

2.2 Mikroyapı ve XRD analizleri

Sert fazların mikroyapısı ve hacimsel oranı, Clemex Yazılımı kullanılarak Nikon Eclipse LV 100 optik mikroskop ile incelenmiştir. Sert dolgu kaplamalarının zımparalanmış üst yüzeyinden 20°-90° arasında X-ışını kırınım analizi (XRD) gerçekleştirilmiştir. XRD analizinden hem oluşan

fazların türü tespit edilmiştir hem de Origin Pro yazılımından elde edilen yarı yükseklikteki tam genişlik (full width at half maximum-FWHM) değeri (Şekil 2) ile sekonder fazların demir esaslı matris fazının kafes yapısında meydana getirdiği distorsiyonlar hakkında fikir edinilerek yoruma katkı sağlanmıştır.

Çizelge 1. Dolgu tellerinin seyreltilmemiş kimyasal bileşimi (%ağırlıkça)

Tel Türü	C	Cr	B	Si	Mn	Ni	Fe
Masif	0,08	-	-	0,8	1,45	-	Kalan
Özlü tel	3,60	34,30	2,20	0,30	0,13	0,27	Kalan

Çizelge 2. Ferrokrom ve ferroboronun kimyasal bileşimleri (%ağırlıkça)

Toz Türü	C	Cr	B	Si	Fe
Ferrokrom	6	55	-	2	37
Ferrobor	-	-	17	-	83

Çizelge 3. Sert kaplamaların içerikleri

Numune	Kullanılan Tel Türü	Tel (%)	Toz (%)	Ferrobor (%)	Ferrokrom (%)
FeB	Masif	50	50	100%	-
FeCr	Özlü tel	70	30	-	100%

Çizelge 4. Kaplamaların üretim parametreleri

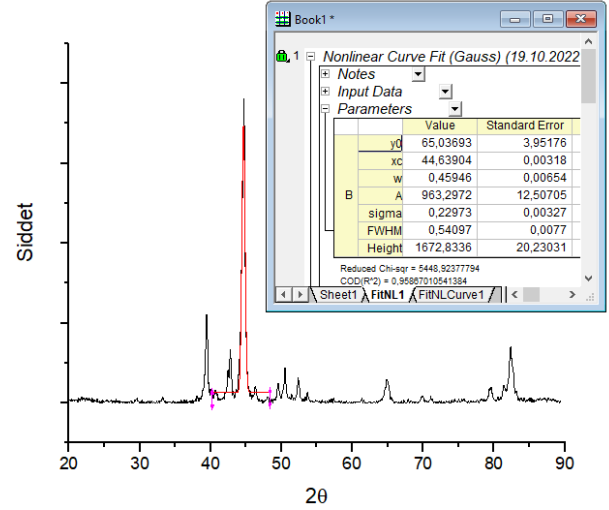
Numune	Takviye türü	Tel miktarı (g/dak)	Toz debisi (g/dak)	Voltaj (V)	Amper (A)	Tel ilerleme hızı (mm/dak)	Tel çapı (mm)	Serbest tel boyu (mm)
A	FeB	62	62	27.5	280-300	170	1.6	20-25
B	FeCr	157.5	105	27.5	400	220	3.2	35

2.3 Sertlik testi ve kırılma tokluğu hesaplamaları

Sert kaplamaların enine kesitinden alınan makro-Vickers sertlik ölçümleri, ASTM E-384'e göre 20 kgf yük altında Emco-Test DuraVision sertlik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik değerleri kaplamadan alınan beş farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Sertlik ölçümlerinde batıcı ucun numune üzerinde oluşturduğu izin etrafını çevreleyen Palmqvist radyal çatlakların uzunluğu bir optik mikroskop yardımıyla ölçülmüştür ve kırılma toklukları aşağıdaki formülasyon ile hesaplanmıştır (Majumdar *et al.* 2006):

$$K_{IC} = 0.087\sqrt{HW} \quad (1)$$

burada H sertlik (Pa) ve W çatlak direnci parametresidir ve $W=P/LT$ formülüyle hesaplanır. Burada P uygulanan yük (N), LT ise toplam çatlak uzunluğu (m) olarak alınmıştır. Sertlik testleri beş kez tekrarlanmış ve çalışmada ortalama değerlere yer verilmiştir.



Şekil 2. Origin Pro yazılımıyla yarı yükseklikteki tam genişlik değerinin elde edilmesi

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Mikroyapı ve XRD analizi

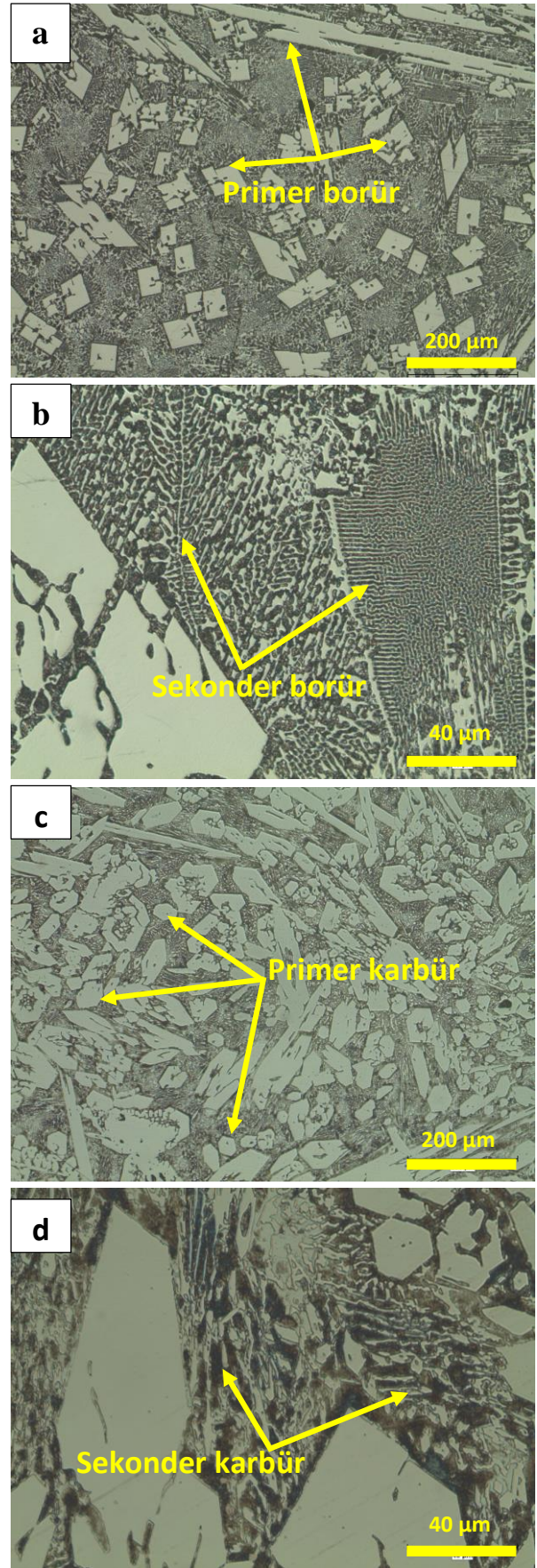
Şekil 3 ve Şekil 4'te sert dolgu kaplamalara ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Krom ve bor takviyesinin farklı morfolojide primer fazlar meydana getirdiği tespit edilmiştir. A numunesi olarak adlandırılan bor içerikli kaplamanın, dört köşeli morfolojide primer borürler ve demir esaslı matris fazı içerisinde dağılmış nano boyutta, ağsı yapıda sekonder borür/matris ötekliği içerdiği görülmüştür (Şekil 3.a-b). Krom içerikli B numunesinde ise altıgen morfolojide primer krom

karbür ve karmaşık şekilli, ayırık partiküller halinde matris fazında dağılmış sekonder karbürler tespit edilmiştir (Şekil 3.c-d). Yapılan bir çalışma (Durmuş *et al.* 2018) Fe-Cr-C-B içerikli sert dolgu kaplamalarda artan bor içeriğinin sekonder karbür/matris ötektığının morfolojisini değiştirdiğini ifade etmiştir ve ötektığın çökelmiş parçacıklardan sürekliliği olan ağ yapıya dönüştüğünü göstermiştir. Şekil 4'te sert dolgu kaplamaların altlık malzemesi/kaplama ara yüzeyine ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Bu bölgede primer fazların meydana gelmediği tespit edilmiştir. Bunun nedeni, alaşım elementince yoksun olan altlık malzemesinin kaplama işlemi sırasında eriyerek, eriyik haldeki kaplama malzemesini alaşım elementi bakımından seyreltmesidir. Bu durumda primer fazları meydana getirecek bor/krom miktarı azalacağından primer fazlar yerine mikroyapıda sekonder karbür/borür oluşumu gözlenmiştir.

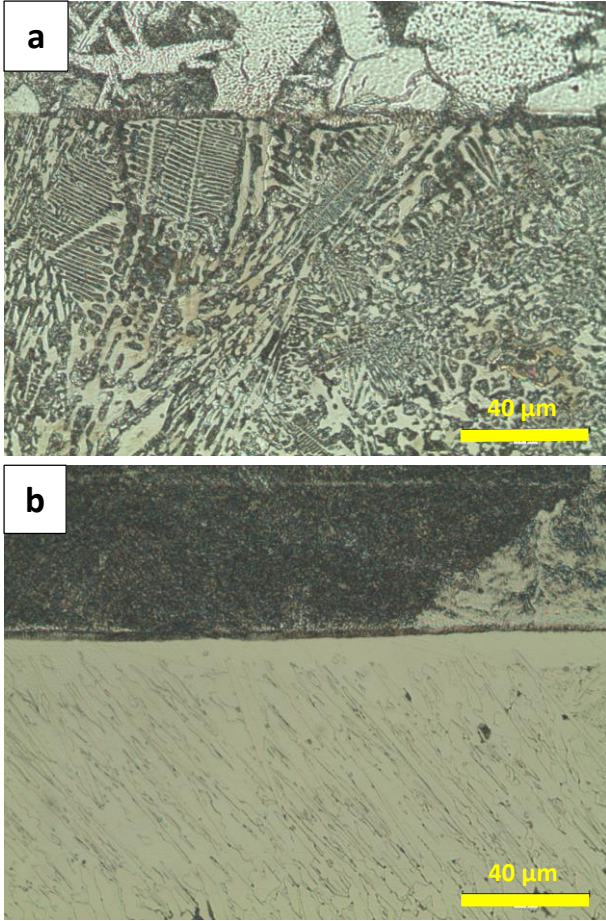
Mikroyapı incelemelerinde gözlenen fazların türünü belirlemek amacıyla yapılan XRD analizlerine göre (Şekil 5), FeB içeren A numunesinin köşeli şekle sahip olan birincil fazları (Şekil 5.a) demir-bor bileşikleri (FeB ve Fe₂B) olarak tespit edilmiştir. Shoushtari Fe-B-C sert dolgu alaşımlarının mikroyapı morfolojisini incelemiştir (Shoushtari 2019). Çalışması sonucunda XRD analizi ile Fe₂B ve FeB fazlarını tespit etmiştir. Ayrıca, bu çalışmada elde edilen mikroyapı görüntülerine (Şekil 3.b) benzer şekilde sekonder fazların ağ benzeri morfolojide olduğu görülmüştür.

B numunesine ait XRD grafiği incelendiğinde (Şekil 5.b) Cr₇C₃ fazına ait spesifik piklerin varlığı tespit edilmiştir. Her iki kaplama da demir esaslı bir altlık yüzeyine yapıldığı için grafiklerde yaklaşık 45° de matris fazına ait α-Fe piki de gözlemlenmiştir.

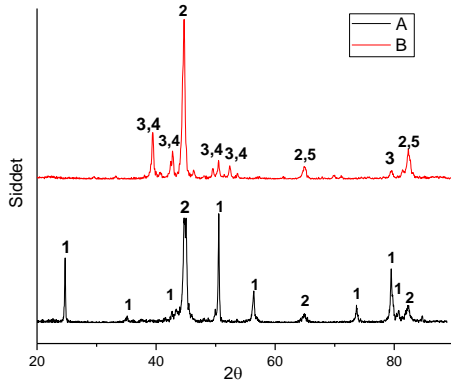
Sert dolgu kaplamaların fazlarına ait hacimsel oran analizine göre (Şekil 6) FeB içeren A numunesinde yapıya sertlik veren borür fazlarının oranı yaklaşık olarak %58,8 dir. Bu oran karbür içeren B numunesinde %61,2 dir.



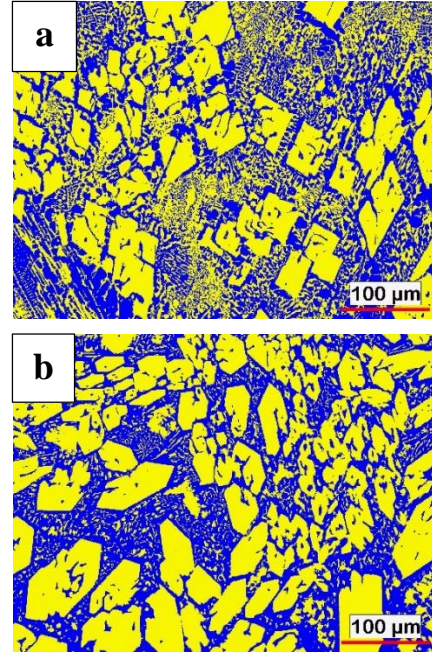
Şekil 3. Sert kaplamaların mikroyapıları a) FeB içeren numunenin genel morfolojisi b) FeB içeren numunenin sekonder faz morfolojisi c) FeCr içeren numunenin genel morfolojisi d) FeCr içeren numunenin sekonder faz morfolojisi



Şekil 4. Altlık malzeme/kaplama ara yüzüne ait mikroyapı görüntüleri: a)FeB , b)FeCr



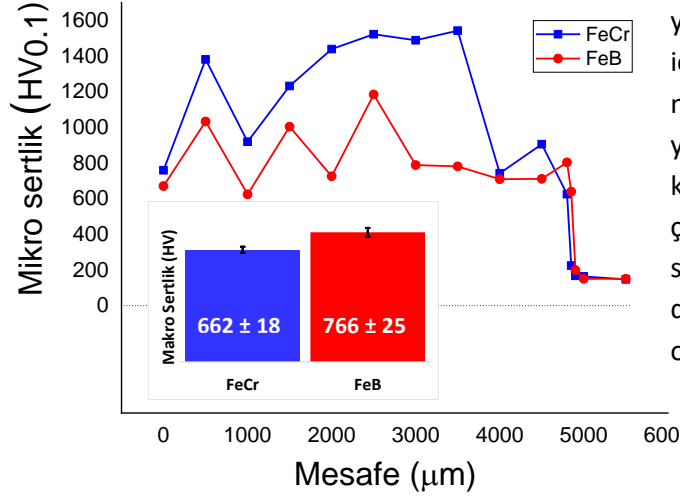
Şekil 5. Kaplamaların XRD sonuçları 1: Demir-bor 2: Ferrit 3: Cr₇C₃ 4: Fe₇C₃ 5: Fe



Şekil 6. Sert fazların (sarı) ve matrisin (mavi) fraksiyonel analizi a)FeB b)FeCr

3.2 Sertlik ve kırılma tokluğu

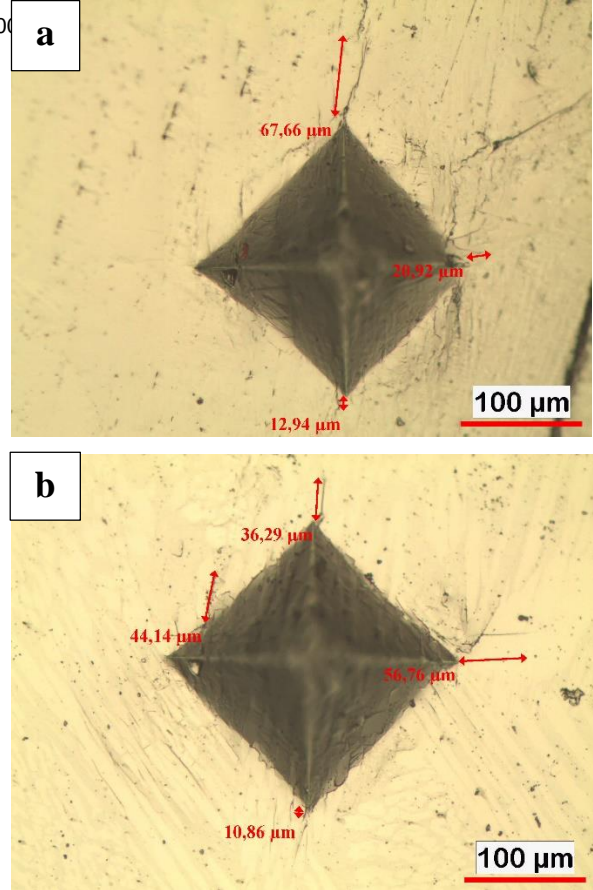
Kaplama tabakasının yüzeyinden altlığa kadar mikro sertliğin değişimi Şekil 7'de gösterilmiştir. FeCr içeren kaplamaların ortalama makro sertliği 662 ± 18 HV₂₀ iken FeB içeren kaplamaların makro sertliği ise 766 ± 25 HV₂₀ dir. FeCr içeren kaplamalarda karbür yoğunluğunun fazla olmasından dolayı (Şekil 6.b) mikro sertlik ölçümlerinde FeB içeren kaplamaya göre daha yüksek elde edilmiştir. Bu durum alınan ölçümlerin doğrudan karbürlere denk gelmesiyle açıklanabilir. FeB içeren kaplamanın mikro sertliğinin diğer kaplamaya göre daha düşük elde edilmesinin sebebi ise mikroyapısında görüldüğü gibi (Şekil 6.a) sert faz oranının diğer kaplamadan oldukça düşük olmasıdır.



Şekil 7. Kaplamalara ait sertlik değerleri

İki kaplamanın da aynı sertlik değişim eğilimine sahip olduğu görülmüştür. Kaplama sertliği altlık tabakaya doğru azalma eğilimi sergilemiştir. Kaplama tabakasının değişen mikrosertliği, mikro yapısı ile ilgilidir. Altlık malzemesine yakın bölgede mikrosertlikte düşüş meydana geldiği gözlenmiştir. Özellikle krom içeren B numunesinde sertlik düşüşü daha belirgindir. Mikroyapı incelemelerine bakıldığında B numunesinin altlık malzeme/kaplama ara yüzeyinde primer karbür oluşmadığı ve sekonder karbürlerin daha seyrek bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Buna bağlı olarak sertliğin ani olarak düştüğü tespit edilmiştir. Bor içeren A numunesinde ise altlık malzeme/kaplama ara yüzeyinde nano boyutta yapılanmış sekonder borür/matris ötektiklerinin oluşması, sertlikte kayda değer bir düşüşün önüne geçmiştir. Genel bir ifade ile altlık malzeme/kaplama ara yüzeyinde meydana gelen sertlik düşüşünün temel sebebi seyrelmedir (Srikarun *et al.* 2019; Srikarun *et al.* 2021). Kaplamaların yaklaşık 45° de α -Fe fazına ait yarı yükseklikteki tam genişlik değerleri incelendiğinde, bor içeren A numunesinin 0,69808 olan FWHM değerinin krom içeren B numunesine göre (FWHM: 0,54097) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. A numunesinin sekonder faz morfolojisi sebebiyle demir esaslı matrisin kafes yapısını daha fazla distorsiyona uğrattığı düşünülmektedir. Buna bağlı olarak A kaplamasının toklukta ödün vermeden yüksek makro sertliğe sahip olduğu görülmüştür. Oh ve ark., artan dislokasyon yoğunluğunun FWHM değerini artırdığını tespit etmiştir (Oh *et al.* 2017).

Kafes distorsiyonlarındaki artış dislokasyon yoğunlukları ile ilişkilendirilebilir. Buna karşın krom içeren B numunesinde krom karbür fazlarının nispeten yüksek oranda olması ve sekonder karbür yapısı nedeniyle makro sertlik ölçümü sırasında karbürlerin kırılmasıyla sertliğin beklenenden düşük çıktığı sonucuna varılmıştır. B numunesinin mikro sertlik dağılımı A numunesine göre daha yüksek değer aralığında iken makro sertliğin daha düşük olması bu durumla açıklanmıştır.



Şekil 8. İndentasyon izlerinin ve çatlakların temsili mikrografları a)FeCr b)FeB

FeB ve FeCr içeren numuneler aynı yükleme koşulları altında batıcı uç izinin bazı köşelerinden çatlama göstermişlerdir. Bu çatlaklar kendi içlerinde eğrimsellikler gösterse de Şekil 8 de gösterildiği gibi iz boyunca çatlak uzunluğunun iz düşümü alınarak ölçülmüş (Lin 2015) ve ortaya çıkan kırılma toklukları değerleri sırasıyla $13,5 \pm 2,8$ MPaVm ve $8,28 \pm 0,8$ MPaVm olarak hesaplanmıştır.

FeCr numunesinde elde edilen çatlakların boyları FeB içeren A numunesinde elde edilen çatlaklara göre daha fazladır. Bunun sebebi yapıda bulunan kaba taneli primer sert fazlar ve karmaşık şekilli,

keskin köşeler barındıran sekonder fazlardır. FeB içeren A numunesinde elde edilen sert faz oranı her ne kadar FeCr içeren B numunesiyle benzerlik gösterse de A numunesinin mikroyapısında da görüldüğü gibi sekonder sert fazlar ayrı parçacıklar halinde değildir ve matris fazı ile katmanlı bir yapı oluşturmuştur.

FeB içeren A numunesinin nano boyutlara sahip ağı yapıdaki (petek ve balık kılıcı benzeri görüntü) sekonder fazlarının çatlak ilerlemesini engellediği düşünülmektedir. Wang vd. (Wang *et al.* 2013). sekonder faz içeren bileşiklerin, çatlak ilerlemesi üzerinde pozitif bir önleyici etkiye sahip olduğunu öne sürmüştür. Bununla birlikte mevcut sekonder fazların morfolojisi de kırılma tokluğu açısından göz önünde bulundurulması gereken bir faktördür. Birbirinden ayrı keskin köşeler içeren sekonder fazlar yük altında gerilme yığılmalarının meydana gelebileceği noktalar oluşturabilir (Şekil 3.d). Buna karşın, birbiri ile bağlantılı halde ve matris ile ince kanallar şeklinde ötektik oluşturan ağı yapıda sekonder fazların çatlak ilerlemesine karşı daha dirençli olduğu, bu çalışmada elde edilen bulgularla desteklenmiştir. Benzer şekilde, Gramajo ve ark., M7 BC3 karbür fazının artan miktarı ve boyutunun kırılma tokluğu açısından kaplamayı dezavantajlı hale getirdiğini ifade etmiştir (Gramajo *et al.* 2020). Dolayısıyla Krom içeren B numunesinde ayrı sekonder fazların boyutunun A numunesinde meydana gelen ağı sekonder fazlara kıyasla daha büyük olması sebebiyle B numunesinde kırılma tokluğunu düşürdüğü tespit edilmiştir.

4. Sonuç

Bu çalışmanın amacı, FeB ve FeCr içeren sert dolgu kaplamaların mikroyapısını ve kırılma tokluğunu incelemektir. Sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Kaplamalarda meydana gelen primer fazlar krom ve bor içeriğine göre farklı morfolojik yapıya sahiptirler.
2. Kaplamada yer alan sert fazların oranı sertlik ölçümlerinde önem arz etmektedir. Sert faz (karbür/börür) oranının artması mikro sertlik ölçümlerinde sert fazdan ölçüm alınma ihtimalini arttırmaktadır. Ayrıca altlık

malzeme/kaplama ara yüzeyinde meydana gelen seyrelme miktarı mikroyapının dolayısıyla mikro sertliğin ani değişim miktarını da etkilemektedir.

3. Kaplamaların α -Fe fazına ait FWHM değerleri dislokasyon yoğunluğunu belirlemektedir. Buna göre FWHM değeri daha yüksek olan numune daha fazla kafes çarpılmasına sahip olduğu için makro sertlik değeri yüksek çıkmaktadır.
4. Yapıda hesaplanan kırılma tokluğu ile sert fazların mikroyapısı ile arasında bir ilişki vardır. Ayrı yapıda keskin köşeler içeren sekonder fazlar, indentasyon sırasında oluşan çatlakların ilerlemesine neden olurken; ağı yapıya sahip sekonder faz yapısı, çatlakların ilerlemesine engel oluşturmaktadır. Bor içerikli sert dolgu kaplamaların bu anlamda sertlikten ödün vermeden kırılma tokluğunu geliştirebileceği görülmüştür.

5. Kaynaklar

- Ahn, D. G., 2013. Hardfacing Technologies for Improvement of Wear Characteristics of Hot Working Tools: A Review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 14 (7), 1271–1283.
- Aoudia, K., Retraint, D., Verdy, C., Langlade, C., Creus, J., & Sanchette, F., 2020. Enhancement of Mechanical Properties and Corrosion Resistance of HVOF-Sprayed NiCrBSi Coatings Through Mechanical Attrition Treatment (SMAT). *Journal of Thermal Spray Technology*, 29, 2065-2079.
- Cardoso, A., Assunção, E., Pires, I., 2022. Study of a hardfacing flux-cored wire for arc directed energy deposition applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 118, 3431–3442.
- Celik, O. N., 2013. Microstructure and Wear Properties of WC Particle Reinforced Composite Coating on Ti6Al4V Alloy Produced by the Plasma Transferred Arc Method. *Applied Surface Science*, 274, 334–40.
- Coronado, J. J., 2011. Effect of $(Fe,Cr)_7C_3$ Carbide Orientation on Abrasion Wear Resistance and Fracture Toughness. *Wear*, 270 (3–4), 287–93.

- Coronado, J.J., Holman F. C, Adolfo L. G., 2009. The Effects of Welding Processes on Abrasive Wear Resistance for Hardfacing Deposits. *Tribology International*, 42 (5), 745–749.
- Correa, E. O., Alcântara, N. G., Tecco, D. G., Kumar, R. V., 2007. The Relationship between the Microstructure and Abrasive Resistance of a Hardfacing Alloy in the Fe-Cr-C-Nb-V System. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 38 (8), 1671–1680.
- Doğan, Ö N., Hawk J. A., 1995. Effect of Carbide Orientation on Abrasion of High Cr White Cast Iron. *Wear*, 189 (1–2), 136–142.
- Durmuş, H., Çömez, N., Gül, C. Yurddaşkal, M, Yurddaşkal, M., 2018. Wear Performance of Fe-Cr-C-B Hardfacing Coatings: Dry Sand/Rubber Wheel Test and Ball-on-Disc Test. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 77, 37–43.
- Garbade, R. R., Dhokey, N. B., 2021. Overview on Hardfacing Processes, Materials and Applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1017 (1), 012033.
- Gramajo, J., Gualco, A., Svoboda, H., 2020. Study of the Welding Procedure in Nanostructured Super-Hard Fe-(Cr, Mo, W)- (C, B) Hardfacing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 88, 105178.
- Hou, Q. Y., He, Y. Z., Zhang, Q. A. Gao, J. S., 2007. Influence of Molybdenum on the Microstructure and Wear Resistance of Nickel-Based Alloy Coating Obtained by Plasma Transferred Arc Process. *Materials & Design*, 28 (6), 1982–1987.
- Kravchenko, I. N., Kartsev, S. V., Kuznetsov, Y. A., 2021. Method for Protecting Plasma-Jet Hard-Facing by Gas Powder Flow. *Refractories and Industrial Ceramics*, 61 (5), 518–527.
- Krzysztof, D., Józwiak, J., Barszcz, M., Gauda, K., 2019. Wear Characteristics of Hardfacing Coatings Obtained by Tungsten Inert Gas Method. *Advances in Science and Technology. Research Journal*, 13 (4), 8–14.
- Lin, C. M., 2015. Functional Composite Metal for WC-Dispersed 304L Stainless Steel Matrix Composite with Alloying by Direct Laser: Microstructure, Hardness and Fracture Toughness. *Vacuum*, 121, 96–104.
- Majumdar, J. D., Chandra, B. R., Nath, A. K., Manna, I., 2006. In Situ Dispersion of Titanium Boride on Aluminium by Laser Composite Surfacing for Improved Wear Resistance. *Surface and Coatings Technology*, 201 (3–4), 1236–1242.
- Moradkhani, A., Baharvandi, H., Tajdari, M., Latifi, H., Martikainen, J., 2013. Determination of Fracture Toughness Using the Area of Micro-Crack Tracks Left in Brittle Materials by Vickers Indentation Test. *Journal of Advanced Ceramics*, 2 (1), 87–102.
- Nikolić, R. R., Marković, S., Arsić, D., Lazić, V., Hadzima, B., Ulewicz, R., 2021. Influence of Different Hard-Facing Procedures on Quality of Surfaces of Regenerated Gears. *Production Engineering Archives*, 27 (4), 257–264.
- Oh, S. T., Woo, K., Kim, J. H., Kwak, S. M., 2017. The Effect of Al and V on Microstructure and Transformation of β Phase during Solution Treatments of Cast Ti-6Al-4V Alloy. *Korean Journal of Metals and Materials*, 55 (3), 150–55.
- Patel, R. V., Wanare, S. P., Kalyankar, V. D., 2021. Investigations on Wear Behaviour of AISI 4140 Hot Strip Mill Roller Hardfaced with Martensitic Stainless Steel by Submerged Arc Welding Process. *Tribology in Industry*, 43 (5), 373-385.
- Rokanopoulou, A., Skarvelis, P., Papadimitriou, G. D., 2014. Microstructure and Wear Properties of the Surface of 2205 Duplex Stainless Steel Reinforced with Al₂O₃ Particles by the Plasma Transferred Arc Technique. *Surface and Coatings Technology*, 254, 376–81.
- Singh, S., Kumar, R., Goel, P., Singh, H., 2022. Analysis of Wear and Hardness during Surface Hardfacing of Alloy Steel by Thermal Spraying, Electric Arc and TIG Welding. *Materials Today: Proceedings*, 50, 1599–1605.
- Shoushtari, M.T., 2019. Investigation on Composition and Microstructural Morphology of the Fe-B-C Hardfacing Layers. *Journal of Environmental Friendly Materials*, 3(1), 1-7.
- Srikarun, B., Muangjunburee, P., 2018. The Effect of Iron-Based Hardfacing with Chromium Powder Addition

onto Low Carbon Steel. *Materials Today: Proceedings*, 5 (3), 9272–9280.

Srikarun, B., Oo, H. Z., Muangjunburee, P., 2021. Influence of Different Welding Processes on Microstructure, Hardness, and Wear Behavior of Martensitic Hardfaced Cladding. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30 (12), 8984–8995.

Srikarun, B., Oo, H. Z., Petchsang, S., Muangjunburee, P., 2019. The Effects of Dilution and Choice of Added Powder on Hardfacing Deposited by Submerged Arc Welding. *Wear*, 424–425, 246–254.

Srimath, N., Sathyabalan, P., 2020. Characterization of Stainless Steel 410 L Weld Bead for Plasma Transferred Arc Hardfaced Valve Seat Rings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 764 (1), 012056.

Wang, D., Zhao, J., Zhou, Y., Chen, X., Li, A., Gong, Z., 2013. Extended Finite Element Modeling of Crack Propagation in Ceramic Tool Materials by Considering the Microstructural Features. *Computational Materials Science*, 77, 236–244.

Yang, J., Yang, Y., Zhou, Y., Qi, X., Gao, Y., Ren, X., 2013. Microstructure and wear properties of Fe-2 wt-% Cr-X wt-% W-0.67 wt-% C hardfacing layer. *Welding Journal*, 92 (8), 225-230.